



Etkin Hidrojen Depolama İçin Kabuklu Nanoparçacıkların Üretimi

Program Kodu: 1001

Proje No: 112M193

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Tayfur Öztürk

Araştırmacı:

Y. Doç. Dr. Gülhan Çakmak

Danışmanlar:

Doç. Dr. Y. Eren Kalay

Prof. Dr. M. Kadri Aydınol

Bursiyerler:

Burak Aktekin

Ezgi Onur Şahin

Cavit Eyövge

Dr. Semra Tan

Şubat 2017
ANKARA

Önsöz

Bu çalışma enerji depolama amaçlı olarak kullanılacak uygun özellikli malzemelerin geliştirilmesini hedeflemektedir. Depolama, gaz hâlindeki hidrojenin katı halde hidrürler olarak saklanması ve gerektiğinde geri alınması şeklinde olabileceği gibi, hidrojenin NiMH bataryalarda olduğu gibi anot saklanması ve gerektiğinde elektrolite transferi şeklinde de olabilecektir. Birinci gaz fazda hidrojen depolama olarak ikincisi ise elektrokimyasal hidrojen depolama olarak isimlendirilmesi benimsenen bir terminolojidir.

Bazen termodinamik, çoğu kez de kinetik nedenlerle hidrojen depolayıcı malzemelerin nanoboyutta üretilmesi gerekli olabilmektedir. Bu durum özellikle gaz faz depolamada gerekli olmakta, ancak nano boyutta üretilen malzemeler beraberinde sorunlar yaratmaktadır. Nanoparçacık olarak üretilen malzemeler, özellikle 100 nm altında piroforik özelliktedirler. Diğer bir ifade ile hava ile temaslarında oksijenle şiddetle reaksiyona girmekte ve yanmaktadırlar. Diğer bir sorun küçük parçacıkların aglomere olması ve bu şekilde nanoparçacıklar özgü üstün özelliklerini kaybetmeleridir. Bu nedenle özellikle nanoboyuttaki parçacıkların kaplanması ve bu şekilde kabuklu parçacıklar olarak üretilmesi caziptir.

Bu çalışma, halen hidrojen depolama amaçlı yaygın kullanımı olan AB5 esaslı malzemelere alternatif olabilecek iki malzeme grubuna odaklanmaktadır. Bunlardan biri Mg₂Ni olup, bu malzeme gaz fazı depolama amaçlı olarak incelenmiştir. İkinci malzeme AB2 esaslı olup burada amaç elektrokimyasal hidrojen depolamadır. Karbon kaplama çalışmaları bu iki malzemeyi kapsadığı gibi magnezyum ve nikel nanoparçacıkların da içermiştir.

Bu çalışma, **Nanostructured Materials for Solid-State Storage** konulu **MP1103 COST aksiyonunun** bir parçası olarak TÜBİTAK desteğinde gerçekleştirilmiştir. Bu raporda verilen çalışmalar “Induction thermal plasma synthesis of Mg₂Ni nanoparticles”, başlıkla Burak Aktekin, Gülhan Çakmak, Tayfur Öztürk, International Journal of Hydrogen Energy 39 2014, 9859–9864, ve “Activation behavior of an AB2 type metal hydride alloy for NiMH batteries” başlıkla, Semra Tan, Yang Shen , Ezgi Onur Şahin , Dag Noréus ve Tayfur Öztürk, COST MP1103 desteğinde 3-5 Eylül 2015 tarihlerinde Ankara’da düzenlenen **International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion**” etkinliğinde sunulmuş ve International Journal of Hydrogen Energy, Special Issue: 1st International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2015) 41 2016 yayınlanmıştır.

İçindekiler

Önsöz	ii
Özet.....	vi
Abstract.....	viii
1. Giriş	1
2. Mg ₂ Ni Nanoparçacıkların Termal Plazma ile Sentezi	2
2.1 Deneysel Yöntem	3
2.2 Bulgular ve Değerlendirme	5
2.3 Sonuçlar	10
3. Ti Esaslı AB ₂ Alaşımlarının Negatif Elektrot Malzemesi Olarak Geliştirilmesi.....	13
3.1 Giriş	13
3.2 Deneysel yöntem	14
3.4 Bulgular ve irdeleme	17
3.4.1 Yüzey Alanlı Arttırma Yöntemleri ile AB ₂ Alaşımlarının Aktivasyonu	17
3.4.2 Yüzey Modifikasyonu Esaslı Yöntemler ile AB ₂ Alaşımlarının Aktivasyonu.....	20
3.5 Sonuçlar	23
4. Mg ₂ Ni, AB ₂ , Ni ve Mg Parçacıkların Karbonla Kaplanması	25
4.1 Mg ₂ Ni Parçacıkların Grafitle Kaplanması	25
4.1.1 Karbonla kaplı Mg ₂ Ni Nanoparçacık Üretimi	25
4.1.2 Mg ₂ Ni İri Parçacıkların Karbon ile Kaplanması.....	27
4.2 AB ₂ Parçacıkların Karbonla Kaplanması	30
4.3 Ni Parçacıkların Karbonla Kaplanması	32
4.4 Mg Parçacıkların Karbonla Kaplanması	35
EKLER.....	45
EK-I Mg-50%Ni Alaşımının Mekanik Öğütme ile Sentezi ve Karakterizasyonu	45
EK-II Mg-Cu Alaşımının Mekanik Öğütme ile Sentezi ve Karakterizasyonu	49
EK-III Plazma ile Proses Edilmiş (TiZr)(VNiMnCr) ₂ Alaşımında Elektrokimyasal Hidrojen Depolama	52
EK-IV Plazma Dışı Yöntemlerle Mg/Karbon ve Mg ₂ Ni/Karbon Parçacıkların Üretimi	54
Ek-V Aktif Madde Kapasite ve Aktivasyon Davranışının Belirlenmesinde Yöntemsel İncelemeler	63

Şekiller Tablosu

Şekil 2-1 R.F. termal plazma nanotoz reaktörü	3
Şekil 2-2(a) Plazma reaktörü, (b) Plazma üretici ve (c) Plazma reaktörünün dış görünümü. 4	
Şekil 2-3 Laboratuvarımızda geliştirilmiş PCT – Sievert ölçüm düzeneği. Cihazın kontrolü ve veri toplama bir bilgisayar aracılığı ile otomatik olarak yapılmaktadır	5
Şekil 2-4 Ön alaşımlandırılmış Mg ₂ Ni tozlardan yapılan üretimin XRD sonuçları. (a) Üst enjektör (z=0) ve (b) alt enjektör (z=372 mm) ile üretim yapılmıştır.	6
Şekil 2-5 Ni (üst) ve Mg (alt) enjektörden gönderildiği deneylerin XRD sonuçları. Mg besleme hızı 1,2 g/dk ve (b) 1,6 g/dk olarak ayarlanmış, Ni 1,8 g/dk hızla gönderilmiştir.....	6
Şekil 2-6 Alt enjektörün (Mg) (a) 322 mm, (b) 272 mm, (c) 222 mm olduğu durumlarda üretilmiş tozların XRD grafikleri.	7
Şekil 2-7 Alt enjektör (Mg) pozisyonunun z=272 mm ve üst enjektör (Ni) pozisyonunun z=0 olduğu deneyde üretilen tozların Rietveld eğri simülasyonu.	7
Şekil 2-8 Alt enjektörün(Mg) z=272 mm konumunda olduğu deneyde üretilen (a), (b) SEM imajları ve (c) TEM imajı.	8
Şekil 2-9 Isıl plazma ile üretilen Mg ₂ Ni tozlarının PCT eğrileri.....	8
Şekil 2-10 Isıl plazma ile üretilen Mg ₂ Ni tozlarında PCT cihazı ile elde edilen kinetik test sonuçları. (a) Emilim (absorpsiyon) ve (b) Salınım (desorpsiyon).....	10
Şekil 3-1 (Ti _{0.36} Zr _{0.64})(V _{0.15} Ni _{0.58} Mn _{0.20} Cr _{0.07}) ₂ 'de tespit edilen Rietveld' le.....	14
Şekil 3-2 (Ti _{0.36} Zr _{0.64})(V _{0.15} Ni _{0.58} Mn _{0.20} Cr _{0.07}) ₂ malzeme SEM görüntüleri a) toz malzeme, b) tozlarda metalografik incelenmesi ile tespit edilen ikinci faz.	15
Şekil 3-3 (Ti _{0.36} Zr _{0.64})(V _{0.15} Ni _{0.58} Mn _{0.20} Cr _{0.07}) ₂ 'de PCI eğrisi (Young, 2014)	15
Şekil 3-4 Çalışma elektrodu hazırlamada aşamalar (a) aktif madde, AB ₂ (sağda) ve bakır toz(solda), (b) aktif madde ve bakır toz karıştırılmak sureti ile elde edilen karışım, (c) karışımın preslenmesine kullanılan kalıp, (d) presleme sonrası elde edilen pelet	16
Şekil 3-5 (a) Nikel meşe sarılan çalışma elektrodu, (b) nokta kaynağı ile elektrodun akım taşıyıcı nikel tele birleştirilmesi, (c) Kullanıma hazır durumda çalışma elektrodu.....	17
Şekil 3-6 (a) Ni elektrod taşıyıcıya puntalanmış Ni karşı elektrod,(b) Plastic bir kılıfla zarflanmış çinko çubuk. Ucu açık olan bu çubuk referans elektrod olarak kullanılmıştır.	17
Şekil 3-7 (a) Hazırlanan 3 elektrotlu hücre, (b) Elektrokimyasal ölçüme hazır hücre , (c) Şarj-deşarj cihazı	18
Şekil 3-8 Sınıflandırılmış 38-45, 53-63 ve 75-90 µm tozlarda kapasitenin döngü sayısı ile değişimi	19
Şekil 3-9 Farklı sürelerde öğütülen parçacıklardan üretilen elektrotlara ait kapasite-döngü sayısı grafiği	19
Şekil 3-10 Kaynayan KOH ile 20 ve 60 dakika işlem gören AB ₂ parçacıklarının boşaltma kapasitesi-döngü sayısı eğrileri	20
Şekil 3-11 Sıcak KOH'ta işlem görmüş AB ₂ parçacıklarının SEM görüntüleri. İşlem süresi a) 20 dk, b) 60 dk, c) 80 dk.	21
Şekil 3-12 Sıcak KOH'ta işlem görmüş AB ₂ parçacıklarında element yüzdelerinin işlem süresi ile değişimi.....	21
Şekil 3-13 İşlem görmemiş AB ₂ parçacıklarından nikel köpük ile hazırlanan elektrotlarda boşaltma kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.	22
Şekil 4-1 Mg ₂ Ni ve metan beslemesi ile elde edilen üründe tespit edilen X-Işınları kırınımı.26	
Şekil 4-2 Mg ₂ Ni beslemek sureti ile elde edilen ürünlerde tespit edilen parçacıkların yüksek çözünürlüklü TEM imajları. a) karbonla enkapsüle olmuş Ni ve b) karbonla birlikte enkapsüle edilmiş Ni ve MgNi ₃ C	27
Şekil 4-3 Üretimde kullanılan başlangıç tozlarını ile üretimden sonra toplanan tozların XRD grafikleri.	28

Şekil 4-4 Sadece metan beslenerek üretilen tozların (alt), Ni/C tozlarının (orta) ve Mg ₂ Ni tozlarının metan ile beslenmesiyle üretilen tozların (üst) Raman spektroskopisi sonuçları..	29
Şekil 4-5 (a) Başlangıç tozlarının plazma öncesi ve (b) plazma sonrası (alt toplayıcı) morfolojileri.....	31
Şekil 4-6 (a) Alt toplayıcıdan ve (b) siklon toplayıcıdan alınan parçacıklarda SEM görüntüleri	31
Şekil 4-7 Asetilen ile beslenen AB ₂ 'nin (a) alttoplayıcıda ve (b) siklonda toplanan parçacıkları (SEM görüntüsü).....	32
Şekil 4-8 Karbonla sarmalanmış Nikel nanoparçacıklar. Bu üretimde nikel üst enjektör, metan ise alt enjektörden beslenmiştir.	33
Şekil 4-9 7-9 tabaka grafitle sarmalanmış Ni nanoparçacığının yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü. Grafit kabuk ve nikel çekirdek sırası ile (d ₀₀₂ = 0.3347 nm, ICSD #031829), (d ₁₁₁ = 0.2041 nm, NIST #23929) ile uyum halindedir. Köşe resmi çekirdekten büyütülmüştür.	33
Şekil 4-10 Karbonla sarmalanmış Nikel nanoparçacığının TEM görüntüsü. Bu parçacık metanın üst Ni ise alt enjektörle beslenmesi ile elde edilmiştir.	34
Şekil 4-11 Üst enjektörden Mg ve metanın birlikte beslenmesi ile elde edilen üretilen X-ışınları kırınımı. Besleme değerleri Mg için 0.25 g/dk ve metan için ise 1 sl/dk veya 0.1 sl/dk dir.....	35
Şekil 4-12 Sadece metan beslenme durumunda elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı	36
Şekil 4-13 Kristalen yapıdaki karbon yapıdan tespit edilen yüksek çözünürlüklü GEM görüntüsü	37
Şekil 4-14 Birkaç grafit tabakası ile sarmalanmış Mg nanoparçacıkların GEM görüntüsü. Köşe resmi parçacığının büyütülmüş bir görüntüsünü ve FFT görüntüsünü vermektedir.	37
Şekil 4-15 Düşük metan besleme hızı ile üretilen üründe yüksek çözünümlü TEM görüntüsü. Köşe resmi FFT görüntüsünü göstermektedir.	38
Şekil 4-16 Farklı besleme koşullarında elde edilen X-ışınları Kırınımı	39
Şekil 4-17 Mg nin üst ve metanın alt enjektörden beslendiği durumda üründen alınan örnekte tespit edilen TEM görüntüsü. (a) genel görünüm, b) grafit ana yapı içerisine gömülü MgO nanoparçacıklar. Köşe resmi MgO'nun FFT görüntüsünü vermektedir	39
Şekil 4-18 Farklı magnezyum besleme hızlarında üretilen tozların hava ile teması sonrasındaki XRD grafikleri, (Metan besleme hızı 1 slt/dk).	40
Şekil 4-19 Farklı metan debilerinde elde edilen tozların XRD grafikleri (Mg besleme hızı 2,6 gr/dk).....	41
Şekil 4-20 Mg besleme hızının 2,6 gr/dk, metan besleme hızının ise 0,1 slt/dk olduğu deneyde üretilen tozların SEM imajları	42
Şekil 4-21 Mg besleme hızının 2,6 gr/dk ve metan besleme hızının 0,1 slt/dk olduğu deneyde üretilen tozların 340°C'de ve 20 bar denge basıncındaki hidrüllenme davranışı.(değiştir)	42

Çizelgeler Tablosu

Çizelge 2.1 Farklı alt enjektör pozisyonlarında üretilen tozların Rietveld analiz sonuçları ve bu tozların SEM-EDS analizi sonuçları	8
--	---

Özet

Gerek gaz fazında hidrojen depolama gerekse elektrokimyasal hidrojen depolamada AB_5 bileşikler yaygın tarzda kullanılmaktadır. Tipik örneği $LaNi_5$ olan bu bileşikler nadir toprak elementlerine dayalı olup temin edilebilirlikleri kısıtlıdır. Bu çalışma, nadir toprak elementi içermeyen kompozisyonlara odaklanmakta ve etkin hidrojen depolamayı mümkün kılan koşulları belirlemeyi hedeflemektedir. Çalışma üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm Mg_2Ni bileşimini esas almakta ve bu bileşimin nanoboyutta termal plazma ile sentezine odaklanmaktadır. İkinci bölüm, bir AB_2 bileşimini - $(TiZr)(VNiMnCr)_2$ - konu almakta ve bu bileşimin kolay aktivasyon koşullarını belirlemeyi hedeflemekte ve bu şekilde AB_5 'e alternatif oluşturmayı amaçlamaktadır. Üçüncü kısım, gerek Mg_2Ni ve $(TiZr)(VNiMnCr)_2$ gerekse saf metal olarak magnezyum ve nikelin karbonla kaplanmasını konu almaktadır. Her bir konunun kısa bir özeti aşağıda verilmektedir.

Mg_2Ni doğrudan ergitme yöntemi ile alaşım olarak veya mekanik alaşımlandırma ile elementlerinden elde edilebilen bir bileşiktir. Bununla birlikte klasik sayılabilecek bu yöntemlerle elde edilebilecek parçacık büyüklüğü kısıtlıdır. Bu çalışmada Mg_2Ni 100 nm' nin altında parçacıklar olarak termal plazma ile sentezlenmiştir. Bu amaçla kullanılan R.F. termal plazma üretecine Ni tozları üstten ve Mg tozları da alttan beslenmiş ve konumlar ayarlanmak sureti ile alaşım başarı ile elde edilmiştir. Bu tarzda elde edilen Mg_2Ni parçacıkların hidrojen absorblama ve bırakma özellikleri karakterize edilmiş, termodinamik özelliklerde bir değişiklik olmamasına rağmen kinetik özellikleri de dikkat çekici bir iyileşme sağlanmıştır.

Elektrokimyasal enerji depolamada AB_2 alaşımları pek çok yönü ile AB_5 'e alternatiftir. Bu alaşımda yegâne olumsuzluk zor aktive oluşudur. Diğer bir ifade ile AB_2 elektrotlu bataryaların tam kapasiteye ulaşması ancak yeterli sayıda doldur-boşat işlemi sonrasında mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada $(TiZr)(VNiMnCr)_2$ alaşımında hızlı aktivasyon koşulları belirlenmeye çalışılmış bu amaçla farklı yöntemler değerlendirmeye alınmıştır. Farklı parçacık büyüklükleri, mekanik öğütme ve sıcak KOH işlemi değerlendirmeye alınan yöntemler olmuş, bunların içerisinde en iyi sonuç sıcak KOH işlemi ile elde edilmiştir. Bu işlemde aktif tozlar sıcak KOH solüsyonunda bir süre bekletilmekte ve elektrod, bir yıkama işlemini takiben hazırlanmaktadır. Bu işlem hem ilk döngüde tam kapasite vermede başarılı olmuş, hem de gaz faz depolamaya oranla beklenenden daha yüksek kapasite vermiştir. Bu çalışmanın önemli tespitlerinden biri bu artışın aktif parçacıklar üzerinde gelişen gözenekli yapıdan kaynaklanabileceği sonucudur.

Gerek Mg_2Ni gerekse $(TiZr)(VNiMnCr)_2$ parçacıklarının karbonla kaplanması termal plazma yöntemi le gerçekleştirilmiş ve bu işlemde karbon kaynağı olarak metan kullanılmıştır. Parçacıklar plazma üretecine beslenmesi parçacıkların kısmen kimyasal olarak ayrışmasına



neden olmuştur. Bu nedenle bu çalışma, böyle bir riskin oluşmadığı nikel ve magnezyuma odaklanmıştır. Nikel başarılı bir şekilde karbonla kaplanmış ve nanoboyutta Ni parçacıkları 6-8 tabakalık grafit katmanları içerisinde başarı ile sarmalanmıştır. Magnezyum farklı bir sonuç vermiş Ni' deki sarmalanmış tekil parçacıklar yerine karbon metrikse gömülü nanoparçacıklar elde edilmiştir. Metan ve magnezyum debileri ayarlanmak sureti ile 3-5 nm büyüklüğünde çok küçük magnezyum nanoparçacıkların elde edilmesi mümkün olmuştur. Nanoparçacıkların korunması için gerekli karbon miktarı tespit edilmeye çalışılmış ve bunun için biri sabit Mg debisi, diğeri de sabit metan debisinde olmak üzere iki set deney yapılmıştır. Yapılan deneyler nanoboyuttaki tozların yanmaması için tipik olarak ağırlıkça %2 karbonun yeterli olduğunu göstermiştir. Bu tür kaplı parçacıkların hidrojenle de reaksiyona girmediği tespit edilmiştir. Hafifçe öğütülen tozların hidrojenle reaksiyona girdiği ancak bu tozların oksijenle de reaksiyona girerek yandığı tespit edilmiştir.

Abstract

Both gas phase hydrogen storage and electrochemical hydrogen storage make an extensive use of AB_5 compounds. Typified by $LaNi_5$, these compounds are based on rare earth elements which have been developed over the years, but are of limited supply and therefore are not readily available. The current work concentrates on compositions that are rare-earth free and aims to identify conditions which would allow efficient hydrogen storage. The work is made up of three parts. The first part deals with Mg_2Ni and examines the synthesis of Mg_2Ni nanoparticles with thermal plasma. The second part focuses on an AB_2 compound, namely $(TiZr)(VNiMnCr)_2$, and explores methods that could be employed to improve its activation behavior. The third part deals with carbon encapsulation of both Mg_2Ni and $(TiZr)(VNiMnCr)_2$ as well as pure elements Ni and Mg. A brief summary of each part is presented below.

Mg_2Ni can be fabricated from its elements via direct melting or mechanical milling. Particle sizes obtainable with these methods however are not small enough. In the current study, Mg_2Ni particles less than 100 nm in size were fabricated with thermal plasma. For this purpose, a two injector R.F. plasma reactor was used where Ni was fed from top injector and Mg from bottom. It was found that by carefully adjusting the position of the injectors, a substantial amount of Mg_2Ni nanoparticles could be synthesized. Furthermore, hydriding properties of Mg_2Ni nanoparticles were also determined. This showed that the thermodynamics of its hydride was not affected by nanosize particles, though there was a substantial improvement in the kinetics of hydrogen sorption.

AB_2 alloys in many ways are good alternative to AB_5 . Only drawback is that it is difficult to activate, i.e. full capacity can only be developed by prolonged charge-discharge cycling. In this study, we concentrated on a Laves phase C14 alloy, namely $(TiZr)(VNiMnCr)_2$ and aimed to identify methods that would lead to fast activation. The choice of particle size, mechanical milling and hot KOH treatment of AB_2 powders were examined. Of these, hot KOH treatment was found to be the most efficient. This involved treating the powders in hot KOH solution before they were used in electrode preparation. This treatment not only leads to full capacity in the first cycle but also results in an improved capacity, much higher than that expected from gas-phase storage. This increase in storage capacity was attributed to the formation of porous surface in the particles as a result of KOH treatment which allow high local pressure to be developed before hydrogen bubble away from the electrolyte.



Both, Mg_2Ni and $(\text{TiZr})(\text{VNiMnCr})_2$ were carbon coated using thermal plasma by co-feeding these powders with methane. The plasma processing in this manner has chemically modified the alloys resulting in a mixture of products that included the constituent elements also. For this reason, the study has concentrated on pure elements, namely Ni and Mg. Ni was successfully encapsulated by carbon where individual particles were wrapped by 6-8 layers of graphene. Magnesium has yielded a slightly different result. Rather than wrapped individual particles which were the case in Ni, Mg was in the form of nanoparticle embedded in graphitic matrix. By adjusting the feed rate of magnesium and methane, extremely small Mg particles, 3-5 nm in size, could be produced, again embedded in graphitic matrix. So as to obtain protected Mg nanoparticles two sets of experiments were carried out. In one, at a fixed feed rate of Mg, methane feed rate varied over a wide interval and in the other, the opposite was done, i.e. at a fixed rate of methane, Mg feed rate was varied. This has shown that a typically 2wt%C is sufficient to protect magnesium powders. Powders protected in this way did not react with hydrogen either. A milling of short duration was sufficient to activate the powders, but this also made the powders pyrophoric.

1. Giriş

70'li yıllardaki petrol krizi pek çok ülkeyi enerji konusunda arayışlara itmiştir. Özellikle ulaşım sektöründe petrole bağımlı bir yapıdan nasıl uzaklaşılacağı irdelenmiş ve hidrojenin alternatif bir yakıt olarak kullanılması ilk kez gene 70 lerde gündeme gelmiştir. Gerçektenden de 70'lerden 90'lara kadar uzanan evrede hidrojen depolamada kullanılabilecek malzemeler hakkında temel çalışmalar gerçekleştirmiş ve bugün gündemde olan pek çok alaşım bu evrede karakterize edilmiştir.

Bu çabalar başlangıçta amaçlanan sonuçları doğurmamış ve ağırlık hidrojen-yakıt pili ikilisinden batarya-elektirik motoru ikilisine kaymıştır. 2000'li yıllara kadar uzanan bu evrede NiMH ve Li-iyon pillerine yönelik temel çalışmalar yapılmış ve ticari ürünler piyasaya sürülmüştür.

Piller konusunda sürdürülen yoğun araştırma çabaları örneğin cep telefonu, kamera vb. uygulamalar için ticari ürünlere dönüşmüş olmakla beraber, geliştirilen piller otomotiv sektörünün ihtiyaçlarına cevap verebilecek düzeyde yüksek enerji yoğunluğu verememiş , 2000'li yıllarda ikinci bir hidrojen evresine geçiş sağlanmıştır. Bu evrede teknolojide iddialı ülkelerin tamamı çok iddialı programlar hazırlamış ve arzu edilen yoğunlukta ve hafiflikte hidrojen depolayıcı sistemler geliştirme konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır.

2000'li yıllarda başlayan bu ikinci hidrojen evresinin kazanımları birinci evrede bulunan kompozisyonların optimizasyonu ve proseslerin iyileştirilmesi ile nanoyapıda malzemelerin üretimi olmuştur. AB₅, AB₂, A₂B vb gibi birinci evrede belirlenen kompozisyonlara potansiyel vaad eden sodyum alanat ilave edilmiş, kullan-at türü hifürülerde kayd değr gelişme sağlanmıştır.

2010 ve sonrasında yeniden bataryaların egemen olduğu bir evreye girmiş bulunmaktayız. Metal hidrürler bu değişimlerin her zaman için kesişim noktasında yer almıştır. Gaz olarak hidrojeni depolayabildikleri gibi, hidrür olarak elektrod malzemesi olarakta kullanılabilir. İster gaz fazında, ister elektrokimyasal depolama olsun, 70'li yıllardan bu yana sürdürülen araştırma çabalarının ortaya koyduğu en etkin malzeme AB₅ bileşikleridir. Nadir toprak elementlerine dayalı olan AB₅ bileşikleridir başlangıçta sahip oldukları fiyat avantajını yitirmişlerdir. Bu nedenle AB₅'e alternatifif yeni malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu çalışma bu alternatifif oluşturmak üzere ana olarak iki malzeme odaklanmıştır. Bunlardan birincisi A₂B bileşiği olup bu bileşiğin gaz fazı depolama özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. İkincisi bir AB₂ bileşiği olup, burada amaç elktrokimyasal amaçlar için bu bileşiğin AB₅'e eşdeğer veya daha üstün özelliklerde geliştirilmesidir.

2. Mg₂Ni Nanoparçacıkların Termal Plazma ile Sentezi

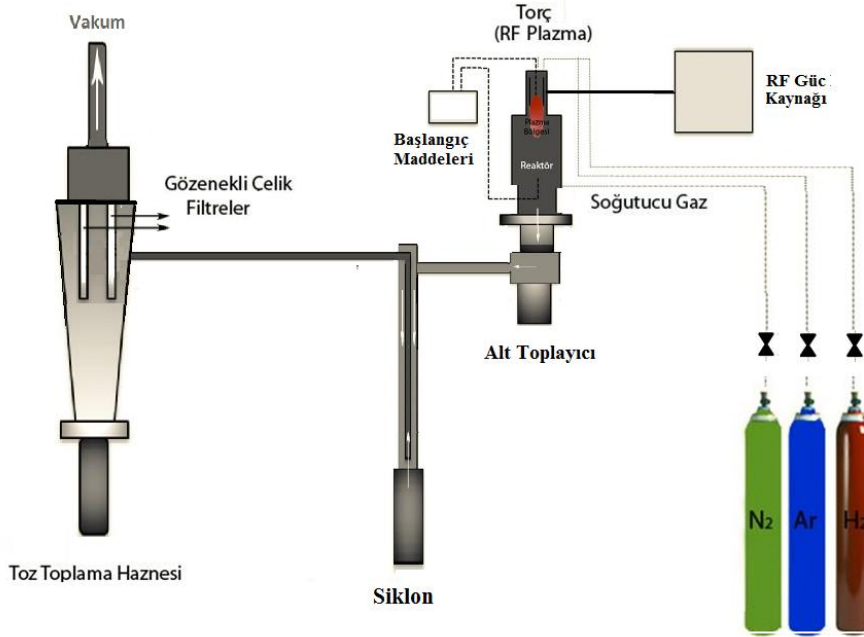
Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunlukları, düşük maliyetleri ve yüksek depolama kapasiteleri ile nedeni ile katı halde hidrojen depolama için cazip malzemelerdir. Bununla birlikte depolama ortamı olarak kullanılmalarında ana önemli engel hidrürün yüksek karalılığı ve reaksiyon kinetiği yavaş olmasıdır (Sakintuna vd.2007). Bu malzemelerin hidrürlenme özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemler kompozisyonda değişikliğe gitmek (Dornheim vd. 2011) ve paralelinde yapısal inceleme ile nanoyapılı malzemelere yönelmek şeklindedir(Güvendiren vd. 2004).

Magnezyum ve alaşımlarında yapısal inceleme de başvurabilecek birkaç yöntem vardır (Zaluska vd. 1999, Cuevas vd. 2012 ve Ares vd. 2010). Öğütme, ince film oluşturma başvurulan başlıca yöntemlerdir. Bununla birlikte inceltmiş yapı oksitlerin veya oksit karışımların katı hal deoksidasyonu ile de elde edilebilmektedir(Tan vd. 2010). Bunların arasında öğütme belki de ne yağın uygulanma yöntemidir. Burada element olarak tozla başlanmakta, bu toz veya toz karışımına ilaveler yapılarak, karışım uzun sürelerde öğütülmekte ve bu şekilde inceltmiş yapı elde edilmektedir. Mg₂Ni ve benzer diğer intermetallikler kırılğan olmaları nedeni ile rahatlıkla ufalanabilmekte ve etkin tarzda inceltilebilmektedir (Cuevas vd. 2012) . Diğer taraftan magnezyum gibi kırılğan olmayan kompozisyonlar için bu yöntem tam başarılı sonuçlar vermemekte, farklı yöntemlerin kullanılması gerekli olmaktadır (Çakmak ve Öztürk 2013). İnce film oluşturma bir gaz fazı sentezleme yöntemi olarak boyutun doğrudan kontrolüne imkan vermekte, ilave olarak kompozisyon değişikliklerine de imkan tanımaktadır(Akyıldız vd. 2010). Bu yöntemin ana sıkıntısı sürekli üretim yerine parti esaslı üretimi gerektirmesi ve hacimli üretime yatkın olmamasıdır. Vakum ortamında bir sıyırıcı kullanmak sureti ile oluşturulan filmin sıyırılması sureti ile üretimin hızlandırılması mümkündür(Pasquini vd. 2011). Bu yönetime bir alternatif malzemenin termal plazma ile sentezlenmesidir. Bu yöntemde başlangıç malzemeleri yüksek sıcaklıkların oluşmasına (örneğin 10,000 K) DC veya RF termal plazma üreteci beslenmektedir(Boulos vd. 1991).. Bu koşullarda başlangıç malzemesi tamamı ile buharlaşmaktadır. Buhar, takiben üretecin soğutma bölgesinde nanoparçacıklar kondense etmektedir. Bu sentezlemede, RF plazma başlangıç malzemesinin üreteç sıcak bölgesinde daha uzun kalmasına olanak verdiği ve hiçbir kirlenmeye neden olmadığı için tercih nedenidir (Hopwood 1992). Bu nedenle termal plazma yöntemi ile nanoparçacık üretimi farklı malzemelere başarı ile uygulanmıştır (Jiayin vd. 2010).

Bu çalışmada, daha önce Mg-Ti için yapılan bir ön çalışmayı (Çakmak vd. 2010) takiben termal plazma ile Mg₂Ni'nin nanoparçacık olarak sentezi hedeflenmektedir.

2.1 Deneysel Yöntem

Deneylerde, 30 kW RF ısı plazma (Tekna) sistemi kullanılmıştır. Termal plazma sistemi Şematik olarak Şekil 2.1 de verilmektedir. Burada görüldüğü üzere sistem, RF jeneratörü, üreteç, nanotoz reaktörü, toz toplayıcı birim ve skrol pompadan oluşmaktadır. Nanotoz reaktörü ve toz toplayıcı birim arasında iki toplayıcı daha bulunmaktadır. Bunlardan biri üretimin hemen altında yer almakta 90 derece dönüş yapan akımı takip edemeyen tozlar bu toplayıcıda birikmektedir. İkinci toplayıcı gaz akımının 180 derece dönüş yaptığı konumda yer almakta ve bu dönüşü takip edemeyen tozlar bu konumdaki toplayıcıda birikmektedir.

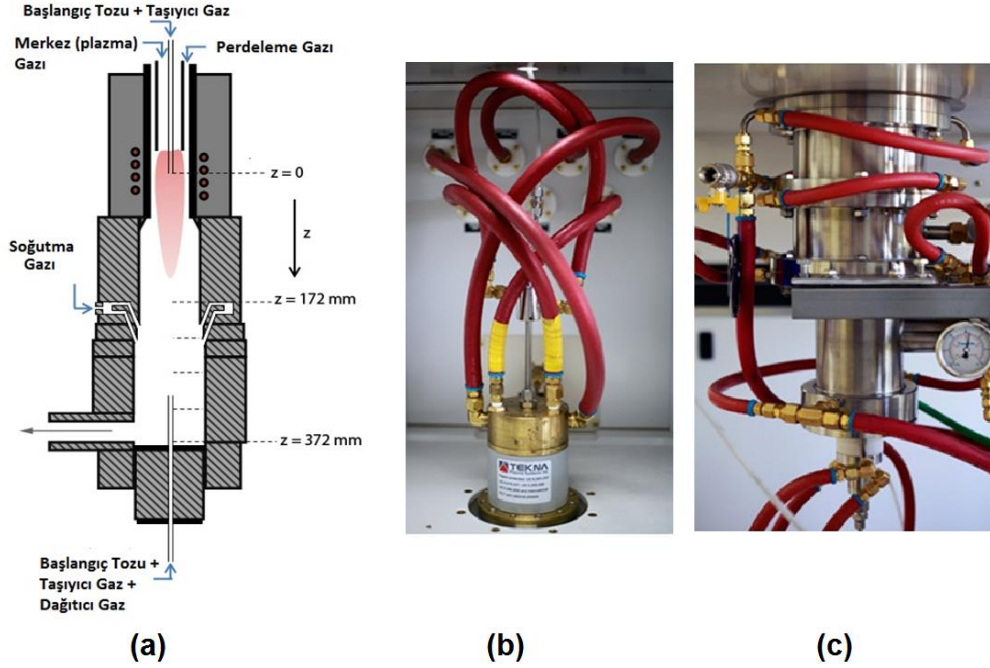


Şekil 2-1 R.F. termal plazma nanotoz reaktörü

Mg₂Ni sentezi için yukarıda verilen klasik yapıda bir miktar değişikliğe gidilmiş ve üreteç hemen altında yer alan toz toplayıcı kaldırılmış bunun yerine bu konuma ikinci bir enjektör yerleştirilmiştir, şekil 2.2. Gerek üste yer alan gerekse alttan yerleştirilen enjektörlerin konumu ayarlanabilmektedir. Üst enjektör pozisyonu z=0 (endüksiyon bobinlerinin merkezi) mm olacak şekilde ayarlanmış, alt enjektör pozisyonu da z=372 – 172 mm arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Plazma reaktörü ve enjektör pozisyonları Şekil 2'de fotoğraf ve şematik çizimlerle verilmiştir.

Üretimde başlangıç tozu olarak, %99,8 saflıkta Mg (-300 mesh, Alfa Aesar) ve %99,9 saflıkta Ni (-325 mesh, Höganäs) tozlar kullanılmıştır. Ayrıca, bu tozlar Mg₂Ni bileşiğindeki Mg/Ni oranlarına göre karıştırılmış ve preslenerek 30 mm çapında, 9-11 mm kalınlıklarında diskler hazırlanmıştır. Bu diskler, soğuk potalı endüksiyon ergitme ünitesinde, 8 bar Ar basıncı altında eritilerek Mg₂Ni elde edilmiştir. Döküm sonrası elde edilen malzeme kırılarak toz haline getirilmiş ve 300 mesh elekten geçirilmiştir.

Plazma oluşturma gazı olarak %99.995 saflıkta Ar (15 sl/dk), perdeleme gazı olarak Ar (60 sl/dk) ve %99.995 saflıkta H₂ (6 sl/dk) karışımı kullanılmıştır. Perdeleme gazı plazmanın daha ince ve daha uzun olmasını sağlamakla birlikte (toz-plazma arasındaki ısı transferi arttırmakta), reaktör duvarlarını aşırı ısınmadan da korumayı sağlamaktadır. Soğutma gazı olarak %99.99 saflıkta azot gazı 150 sl/dk hız ile reaktöre gönderilmiştir. Toz taşıyıcı ve dağıtma gazı olarak Ar gazı 5 sl/dk hız ile kullanılmıştır.



Şekil 2-2(a) Plazma reaktörü, (b) Plazma üretici ve (c) Plazma reaktörünün dış görünümü.

Reaktör 25 kW güç ile çalıştırılmış, basınç ise atmosfer basıncının biraz altında, 0.97 bar olacak şekilde üretim yapılmıştır. 10 dakikalık periyotlar halinde yapılan üretimler sonucunda, yaklaşık olarak 10 gram toz toplanmıştır. Toz toplama sırasında, belirli aralıklarla, vakum çıkışı öncesinde sistemdeki tozları ayıran paslanmaz çelik filtrele pozitif basınç uygulanmış ve bu sayede filtre üzerinde biriken tozların aşağıda yer alan toz toplama haznesine düşmesi sağlanmıştır. Bu haznenin vanası kapatılıp sistemden çıkarılmış ve hava görmeden eldivenli dolap içersine alınmıştır.

Üretilen tozlar XRD analizi ile incelenmiş, gerekli olduğunda Rietveld metodu (MAUD yazılımı) kullanılmıştır. Element analizi ve toz morfolojisi belirlenmesi için FE-SEM ve HR-TEM kullanılmıştır. SEM numuneleri tozların karbon bant üzerinde yapıştırılması ile TEM numuneleri ise bir ya da iki damla alkol-toz karışımının gözenekli karbon grid üzerine damlatılması ile hazırlanmıştır. Yüzey alanı tespiti için, çok noktalı BET analizi kullanılmıştır. Hidrojen depolama özellikleri, laboratuvarımızda geliştirilen Sievert PCT ölçüm düzeneği ile belirlenmiştir. Şekil 2.3'de bu ölçüm düzeneği görülmektedir

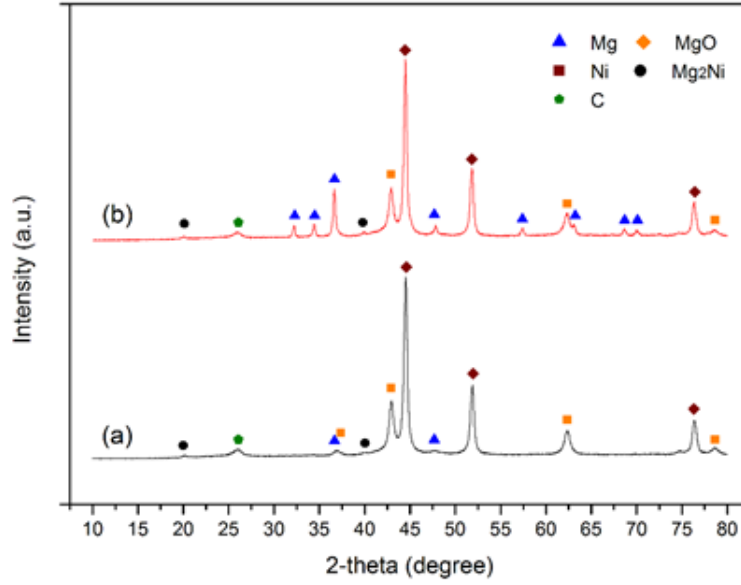


Şekil 2-3 Laboratuvarımızda geliştirilmiş PCT – Sievert ölçüm düzeneği. Cihazın kontrolü ve veri toplama bir bilgisayar aracılığı ile otomatik olarak yapılmaktadır

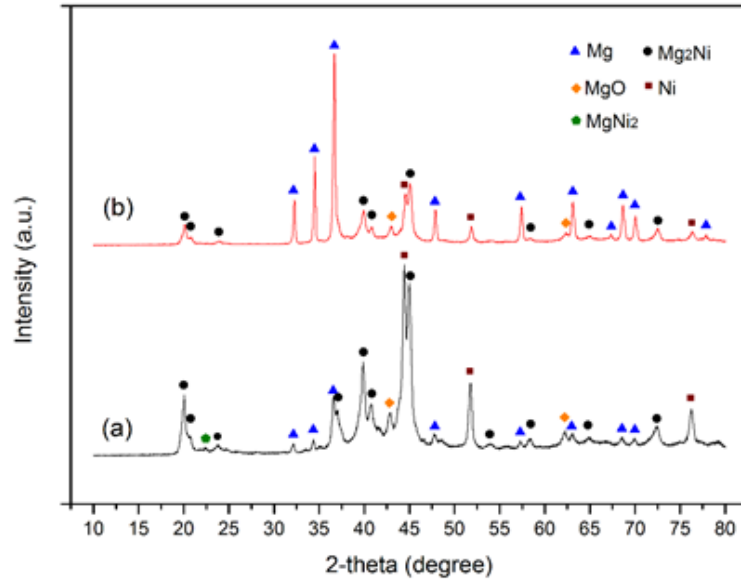
2.2 Bulgular ve Değerlendirme

Ön alaşımlandırılmış tozlardan ve saf element tozlarından üretim olmak üzere iki grup deney yapılmıştır. Hazırlanan Mg₂Ni tozları plazmaya 2-3 gr/dk hız ile beslendiğinde, çoğunlukla Ni ve MgO fazlarının oluştuğu ve dikkate değer Mg₂Ni oluşumunun olmadığı Şekil 3'te verilen XRD grafiğinde görülmektedir. 8000 K kadar yüksek sıcaklıkların oluştuğu plazma bölgesine ulaşan tozların burada Mg ve Ni olarak buharlaştığı ve sonrasında Mg₂Ni olarak katılaşmadığı görülmektedir. Besleme alt enjektör kullanılarak yapıldığında (z=372 mm) elde edilen tozların XRD grafiği de Şekil 2.4 'te görülmektedir. Bu koşulda da benzer şekilde Mg₂Ni oluşmadığı, ancak Mg miktarında artış olduğu fark edilmiştir. Alt besleme durumunda tozların 3000 K'den yüksek sıcaklıklara maruz kalmaması beklenmektedir ve görece düşük sıcaklıkların oksitlenmeme açısından daha elverişli olduğu görülmektedir.

Sonraki deneylerde, erime ve buharlaşma sıcaklığı daha yüksek olan Ni' in saf halde üst enjektörden, kolay buharlaşan ve oksitlenen Mg' un ise alt enjektörden saf halde beslenmesi kararlaştırılmıştır. Ni tozları 1.8 g/dk, Mg ise 1.2 g/dk besleme hızı ile plazmaya gönderilmiştir. Şekil 2.5'te verilen XRD grafiğinde önemli miktarda Mg₂Ni'nin Ni, Mg ve MgO ile birlikte oluştuğu görülmektedir. Tozlarda saf Ni miktarı fazla olduğundan, Mg besleme hızı artırılarak Mg₂Ni miktarı arttırılmak istenmiş, fakat bu durumda saf Mg miktarının arttığı belirlenmiştir. Ni buharının Mg buharı ile karşılaşmadan sıvı ya da katı faza geçtiği düşünülmektedir. Bu bilgiler ışığında, Mg besleme pozisyonu deney değişkeni olarak alınmıştır. Bu sayede, Mg tozlarının plazmanın farklı noktalarına nüfuz etme davranışı değişecektir ve bu durum Mg₂Ni oluşma olasılığını değiştirebilecektir.



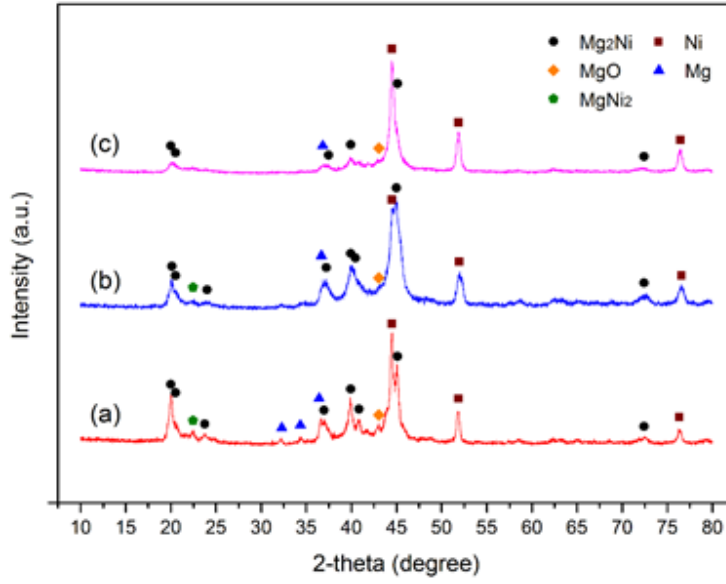
Şekil 2-4 Ön alaşımlandırılmış Mg₂Ni tozlardan yapılan üretimin XRD sonuçları. (a) Üst enjektör (z=0) ve (b) alt enjektör (z=372 mm) ile üretim yapılmıştır.



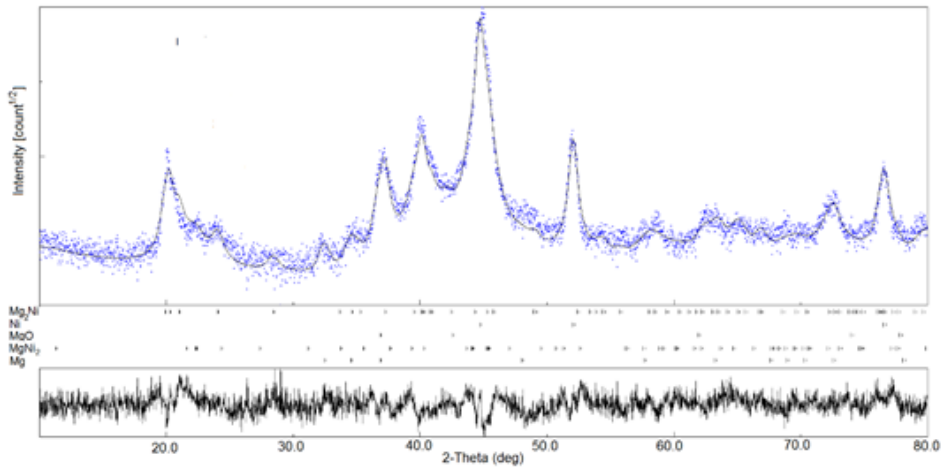
Şekil 2-5 Ni (üst) ve Mg (alt) enjektörden gönderildiği deneylerin XRD sonuçları. Mg besleme hızı 1,2 g/dk ve (b) 1,6 g/dk olarak ayarlanmış, Ni 1,8 g/dk hızla gönderilmiştir

Mg besleme pozisyonunun Z=322, 272 ve 222 mm olduğu deneyin XRD sonuçları Şekil 2.6 'da verilmiştir. Z=322 mm konumunda fazla değişiklik olmamakla birlikte, z=272 mm konumuna gelindiğinde Mg₂Ni miktarında artış olduğu görülmektedir. Z=222 mm noktasında ise Mg₂Ni miktarında ciddi düşüş olmuştur. Bu deneylerin XRD sonuçlarında kütlece faz oranları Rietveld analizi ile belirlenmiş ve aynı zamanda tozların içerdiği kütlece element

yüzdeleri de EDS-SEM ile tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 2.1’de görülmektedir. Z=272 mm koşulundaki XRD eğrisinin Rietveld simülasyonu Şekil 2.7’de görülmektedir. Maksimum Mg₂Ni’nin oluştuğu koşulda, alt enjektör ucu soğutucu gaz besleme noktasının hemen altındadır. Ayrıca, Mg/Ni besleme oranı 2/3 iken, üretilen tozlarda oranların değiştiği ve alt enjektörün plazmaya yaklaşmasıyla Mg oranının başta azaldığı görülmektedir. Z= 272 mm konumunda, tozların Mg/Ni oranı teorik Mg₂Ni oranına oldukça yakındır.



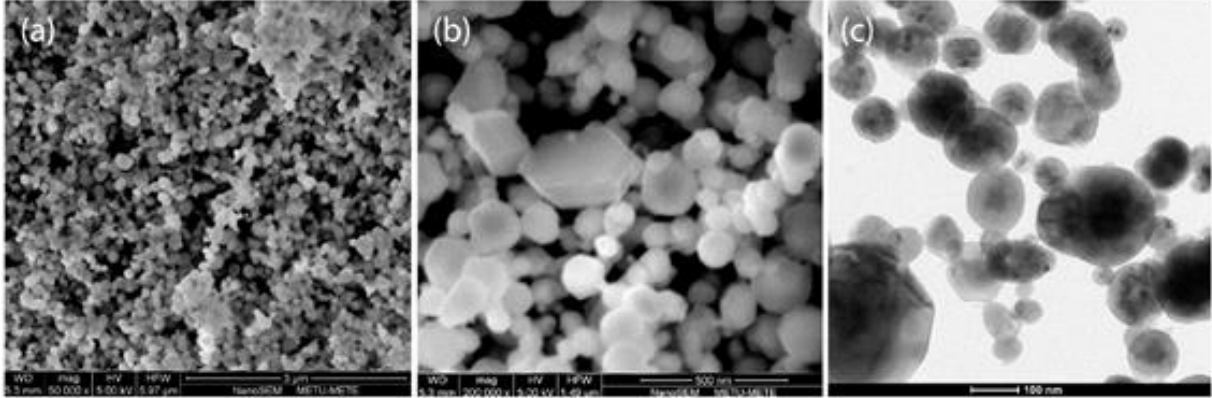
Şekil 2-6 Alt enjektörün (Mg) (a) 322 mm, (b) 272 mm, (c) 222 mm olduğu durumlarda üretilmiş tozların XRD grafikleri.



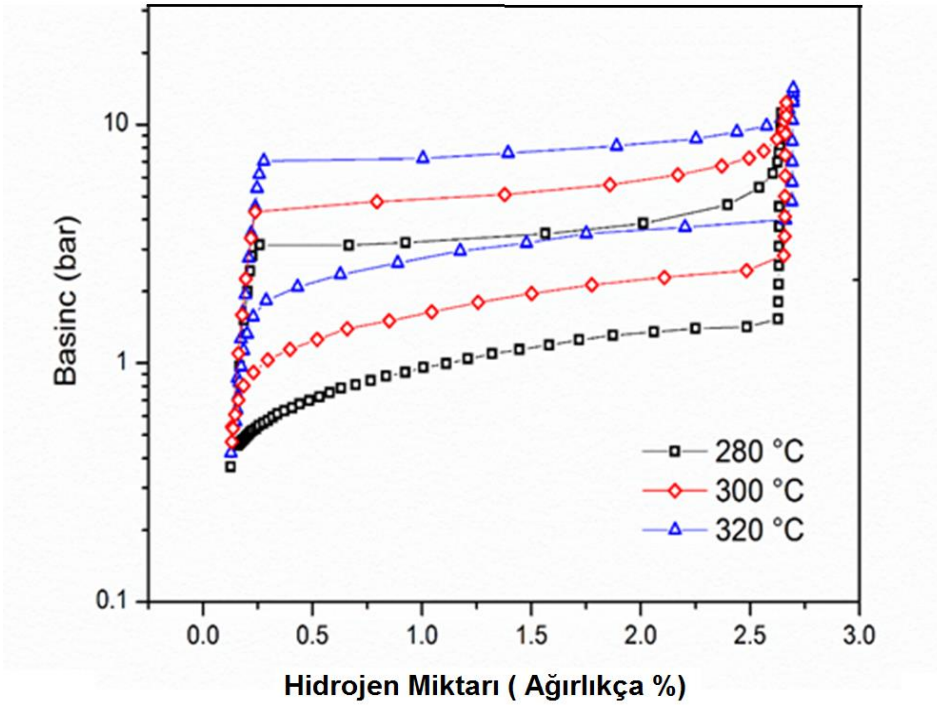
Şekil 2-7 Alt enjektör (Mg) pozisyonunun z=272 mm ve üst enjektör (Ni) pozisyonununun z=0 olduğu deneyde üretilen tozların Rietveld eğri simülasyonu.

Çizelge 2.1 Farklı alt enjektör pozisyonlarında üretilen tozların Rietveld analiz sonuçları ve bu tozların SEM-EDS analizi sonuçları

Alt enjektörün Pozisyonu	Ağırlıkça faz yüzdeleri (%)					Element Analizi (% Ağırlık)	
	Mg ₂ Ni	Ni	MgNi ₂	MgO	Mg	Mg	Ni
z=372 mm	34.1	16.3	8.9	28.2	12.5	55.2	44.8
z=322 mm	38.8	15.5	12.6	24.1	9.0	47.0	53.0
z=272 mm	53.9	11.6	11.1	17.6	5.8	44.7	55.3
z=222 mm	10.2	29.5	16.1	41.9	2.3	36.4	63.6



Şekil 2-8 Alt enjektörün(Mg) z=272 mm konumunda olduğu deneyde üretilen (a), (b) SEM imajları ve (c) TEM imajı.



Şekil 2-9 Isıl plazma ile üretilen Mg₂Ni tozlarının PCT eğrileri.

Aynı numunenin SEM mikrografları Şekil 2.8'de TEM imajı ile birlikte verilmiştir. Parçacıkların küresel ve 30 -300 nm arasında olduğu görülmektedir. Ortalama boyut 100 nm olarak belirlenmiştir ve bu değer 98 nm küresel boyuta karşılık gelen 15,9 m²/g BET yüzey alanı değeri ile uyumludur.

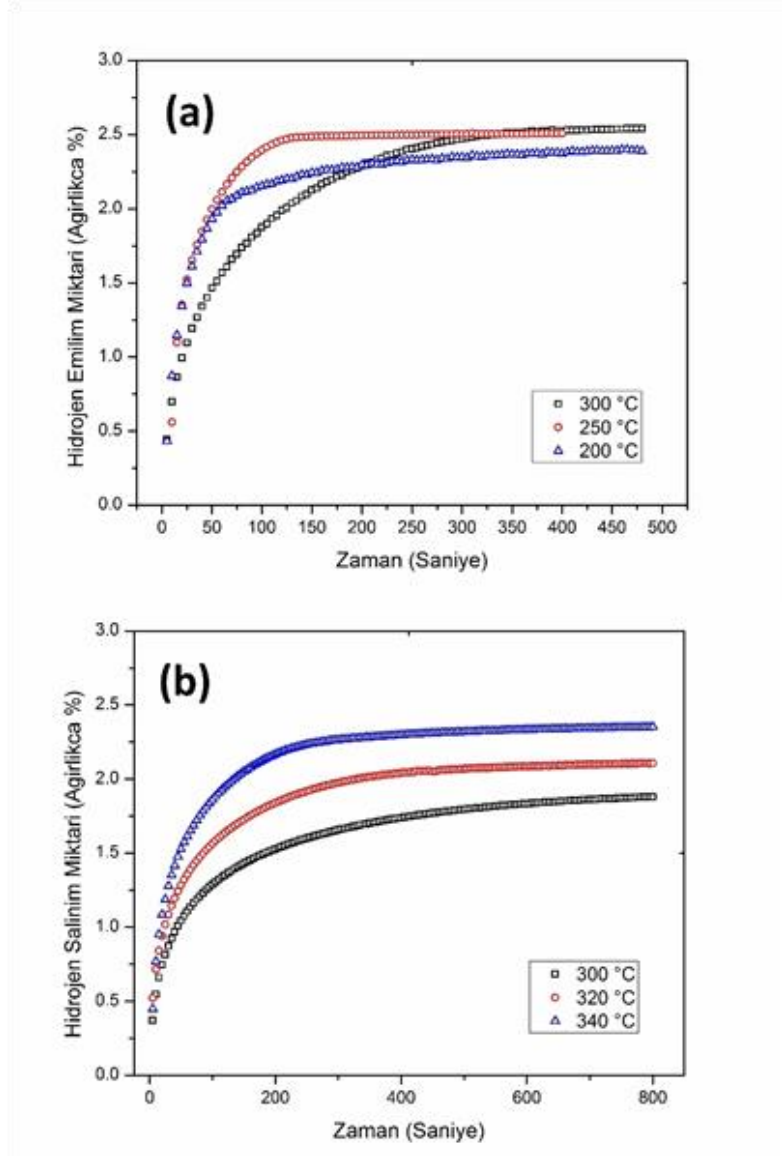
Üretilen tozların hidrojen depolama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla PCT ve kinetik testleri Sievert PCT cihazı ile yapılmıştır. Bunun için, maksimum Mg₂Ni miktarının yakalandığı z=272 mm deneyi, Mg besleme hızı biraz artırılarak tekrarlanmıştır (yaklaşık 1,5 gr/dk). Hidrojen basıncı altında, karakterizasyon sırasında saf Mg ve Ni 'in de Mg₂Ni oluşturarak depolama kapasitesini arttırabileceği düşünülmüştür.

Üretilen tozlar, karakterizasyon öncesi, aktivasyon amacıyla ilk deney sıcaklığı olan 320°C'de 25 bar altında bir süre bekletilip, bu şekilde soğumaya bırakılmıştır ve sonrasında 320°C, 300°C ve 280°C'de PCT testleri yapılmıştır. Bu testlerin sonuçları Şekil 2.9'da görülmektedir. Hidrojen kapasitesinin %2.65'e (ağırlıkça) ulaştığı görülmektedir ve bu değer saf halde bulunan Mg ve Ni parçacıkların aktivasyon ve karakterizasyon sırasında bir miktar daha Mg₂Ni oluşturmuş olabileceğini göstermektedir.

Termodinamik hesaplamalar, hidrürlenme entalpi ve entropi değerlerinin sırasıyla -55,1 kJ/mol-H₂ ve -109,7 J/mol-K-H₂ olduğunu göstermiştir. Dehidrürlenme entalpi ve entropi değerleri ise sırasıyla -70,8 kJ/mol-H₂ ve -128,8 J/mol-K-H₂ olarak bulunmuştur. Literatür incelendiğinde, diğer üretim yöntemleri ile elde edilen Mg₂Ni tozlarının özellikle dehidrürlenme entalpi ve entropi değerlerinin benzer olduğu görülmektedir (Shao vd. 2004). Aynı tozlar 300°C, 250°C ve 200°C sıcaklıkta, yaklaşık 10 bar basınç altında kinetik olarak incelenmiş ve tozların oldukça hızlı bir şekilde hidrürlendiği görülmüştür. Bu testlerin sonuçları Şekil 9(a)'da verilmiştir. Tozların bir dakika içerisinde kapasitelerinin yaklaşık yüzde 80'ine ulaşabildiği görülmektedir. Seçilen ölçüm basıncının tozların plato basınçlarına yakın olması 300°C 'deki görece yavaş reaksiyon hızına sebep olmuştur, çünkü ekzotermik olan hidrürlenme reaksiyonu sırasında tozlarda sıcaklık artışı görülmektedir. Geleneksel yöntemlerle üretilen Mg₂Ni tozlarına göre bu reaksiyon hızları oldukça yüksektir. Benzer sonuçlara 100 nm altı Mg₂Ni tozları için Shao vd. (2004) 'ün 40 bar hidrojen basıncı altına ulaşabildiği görülmektedir.

Dehidrürlenme reaksiyon hızları da benzer şekilde test edilmiştir. Başlangıçta sistemde var olan hidrojen gazı miktarının doğru ölçümü için, test sıcaklığındaki plato basıncının üzerinde bir değerde miktar ölçümü yapılması gerekmektedir, bu da dehidrürlenme testi başlangıç basıncını kısıtlamaktadır. Ayrıca, salınım sırasında açığa çıkan hidrojen gazı da basıncı değiştirmektedir. Testler, bu etkiyi azaltmak için 300°C, 320°C ve 340°C sıcaklıkta yapılmıştır. Sonuçlar, salınım reaksiyon hızlarının da geleneksel yöntemlerle üretilen tozlara göre daha hızlı olduğunu göstermektedir. 340°C' deki deneyde, toplam kapasitenin %80'inin

3 dakika içerisinde geri salındığı görülmektedir. Sistem basıncının yaklaşık 1 bar mertebesinde tutularak testlerin yapılabilmesi için, var olan sistemdeki referans hacim silindirin daha büyük hacimli bir silindire değiştirilmesi gerekmektedir ve ileride, istenildiği zaman takılabilen böyle bir silindirin sisteme eklenmesi düşünülmektedir.



Şekil 2-10 Isıl plazma ile üretilen Mg₂Ni tozlarında PCT cihazı ile elde edilen kinetik test sonuçları. (a) Emilim (absorpsiyon) ve (b) Salınım (desorpsiyon).

2.3 Sonuçlar

Bu çalışma ile Mg₂Ni intermetalik tozlarının ısı plazma ile üretilebilirliği incelenmiştir. Sonuçlar, ön alaşımlandırılmış Mg₂Ni tozlarının plazma içerisinde bileşenlerine ayrıştığını ve nanotoz formunda katılaştıkça tekrar Mg₂Ni oluşumunun gözlemlenmediğini göstermiştir. Ön alaşımlandırma yapmadan Mg₂Ni sentezinin mümkün olduğu, bunun için Mg başlangıç tozlarının plazmaya alt bölgeden, Ni başlangıç tozlarının ise plazma içerisine yukarıdan beslenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Besleme pozisyonların sentezin başarısına etki ettiği,

uygun pozisyonlarda besleme durumunda oranın arttığı görülmüştür. Sürekli ve büyük ölçekli üretime olanak veren bu yöntemin toz boyutunu küçültme açısından başarılı bir teknik olduğu ve 100 nm altı intermetalik tozların bu yöntemle üretilebildiği görülmektedir. Üretilen tozlar oldukça iyi kinetik davranış göstermekte, ancak hidrür kararlılığı açısından önemli bir iyileşme olmamaktadır

Kaynakça

- Akyıldız, H., Ozturk, T., 2010, "Hydrogen sorption in crystalline and amorphous Mg-Cu thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, 492, 745-750.
- Ares, J.R., Leardini, F., Diaz-Chao, P., Bodega, J., Koon, D.W., Ferrer, I.J., 2010, "Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH₂ thin films at room temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 495(2), 650-654.
- Boulos, M.I., "Thermal plasma processing", 1991, *Plasma Sci IEEE Trans*, 19(6), 1078-1089.
- Cakmak, G., Karoly, Z., Mohai, I., Ozturk, T., Szepvolgyi, J., 2010, "The processing of MgTi for hydrogen storage; mechanical milling and plasma synthesis" *Int Journal of Hydrogen Energy*, 35(19), 10412-10418.
- Cakmak, G., Ozturk, T., 2013, "Milling of magnesium powders without additives", *Powder Technology*, 237, 484-488.
- Cuevas, F., Korablov, D., Latroche, M., 2012, "Synthesis, structural and hydrogenation properties of Mg-rich MgH₂-TiH₂ nanocomposites prepared by reactive ball milling under hydrogen gas", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(3), 1200-11.
- Dong, X.L., Zhang, Z.D., Zhao, X.G., Chuang, Y.C., Jin, S.R., Sun, W.M., 1999, "The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles", *Journal of Material Research*, 14, 398-406.
- Dornheim M., 2011, "Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage material", *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*, Editor: Moreno-Pirajan, J. C., Dr. Juan Carlos Moreno Pirajan (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/21662
- Guvendiren, M., Bayboru, E., Ozturk T., 2004, "Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders", *International Journal Hydrogen Energy*, 29(5), 491-496.
- Hopwood, J., 1992, "Review of inductively coupled plasmas for plasma processing", *Plasma Sources Sci Technology*, 1(2), 109.
- Jiayin, G., Xiaobao, F., Dolbec, R., Siwen, X., Jurewicz, J., Boulos, M., 2010, "Development of nanopowder synthesis using induction plasma", *Plasma Sci Technology*, 12(2), 188
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.R., 1999, "Maud: a friendly java program for materials analysis using diffraction", *Newsletter of the CPD*, 21, 14-15
- Pasquini, L., Callini, E., Brighi, M., Boscherini, F., Montone, A., Jensen, T.R., et al., 2011, "Magnesium nanoparticles with transition metal decoration for hydrogen storage", *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 5727-5737.
- Sakintuna, B.F., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., 2011, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121-1140
- Shao, H., Xu, H., Wang, Y., Li, X., 2004, "Preparation and hydrogen storage properties of Mg₂Ni intermetallic nanoparticles", *Nanotechnology*, 15(3), 269.
- Suresh, K., Selvarajan, V., Mohai, I., 2008, "Synthesis and characterization of iron aluminide nanoparticles by DC thermal plasma jet. *Vacuum*", 82(5), 482-490



- Tan, S., Aydınol, K., Ozturk T., Karakaya, I., 2010, "Direct synthesis of Mg-Ni compounds from their oxides", *Journal of Alloys and Compounds*, 504(1), 134-140.
- Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J., 1999, "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni", *Journal of Alloys and Compounds*, 289, 197-206.

3. Ti Esaslı AB2 Alaşımlarının Negatif Elektrot Malzemesi Olarak Geliştirilmesi

3.1 Giriş

AB2 Laves faz hidrojen depolayıcı malzemeler negatif elektrod olarak NiMH bataryaları için gelecek vaat eden malzemelerdir (Cuevas vd. 2001). Uygun tarzda hazırlandıklarında bu malzemeler yüksek elektrokimyasal kapasite ve iyi bir döngü ömrü göstermekte ve bu yönleri ile nadir toprak elementli malzemelerle rahatlıkla kıyaslanabilmektedir (Young vd. 2012). AB2 Laves faz alaşımların yegane sorunu yavaş aktive olmaları, tam kapasiteye ancak fazla sayıda döngü sonrası ulaşmalarıdır.

AB2 alaşımların aktivasyon özelliklerinin geliştirilmesi için yıllar içerisinde farklı yöntemler önerilmiştir. Liu vd. (1996) ve Matsuoka vd. (2007) aktif maddenin öğütülmesi yoluna gitmişler ve bu şekilde açığa çıkan yeni yüzeylerle alaşımların aktivasyonunu sağlamaya çalışmışlardır. Matsuoka vd. (2007) bu çalışmada 1 saatlik öğütme sonunda malzemede 350 mAh/g lık bir kapasite elde etmiştir. McCormack vd. (1996) şarj sırasında anoda voltaj palsları uygulamış ve bu yöntem kapasitede bir değişiklik oluşturmaksızın alaşımların daha hızlı aktive olmasına olanak sağlamıştır. Araştırmacılar oluşan hızlı aktivasyonu palsların parçacık yüzeyinde mevcut oksidi kırmasına ve bu şekilde taze yüzeylerin açığa çıkmasına bağlamışlardır.

Aktivasyon için başvurulabilecek diğer bir yöntem parçacık yüzeylerinin modifikasyonudur. Sun vd. (1997) bu modifikasyonu C15 Laves faz alaşımı Ni tozları ile öğütmek sureti ile elde etmişlerdir. Bu işlem yüzeyde mevcut Ni' in alaşımı aktive edeceği beklentisine dayanmaktadır. 1995 yılında yapılan bir çalışmada Iwakura vd. (1995) alaşımı KBH₄ içeren KOH ortamında bekletmişlerdir. Bu işlem alaşımda 300 mAh/g lık bir kapasite vermiştir. Bu işlemde KBH₄ indirgeyici bir ajan olarak parçacık yüzeyine hidrojen vermekte ve yüzeyde çatlaklar oluşturarak parçacıkların pulverizasyon davranışını değiştirmektedirler. Gao vd. (1996) benzer bir çalışmada alaşım parçacıklarını HF le işleme tabii tutmuşlar ve oluşan iyileşmeyi parçacık yüzey kimyasının değişimine bağlamışlardır. Bu işlemle Zr' ce zengin olan yüzey Ni' ce zengin hale gelmiştir. Liu vd. (1996) ve Choi vd. (1999) alaşımı sıcak KOH işlemine tabii tutmuşlar ve aktivasyon özelliklerinde belirgin bir iyileşme sağlamışlardır. Bu çalışmada 320 mAh/g lık bir deşarj kapasitesi ikinci döngüde elde edilmiş, bu değer 20 döngü sonrası 350 mAh/g ulaşmıştır. Jung vd. (1998) ayrıca bir KOH işlemi uygulamak yerine anodu sıcak KOH elektrolitinde yüklemişler ve takiben sıcaklığı normal seviyelere düşürmüşlerdir. Bu işlemde 8 saat işlem görmüş alaşım ilk döngüde 350 mAh/g lık bir deşarj kapasitesi vermiştir. Bu iyileşme hacim genişlemesi nedeni ile yeni yüzeylerin açığa çıkmasına ve parçacık yüzeyinde selektif çözülme nedeni ile yüzeyin Ni' ce zenginleşmesine bağlamışlardır. Araştırmacılar ilave olarak bu işlem sırasında elektroda

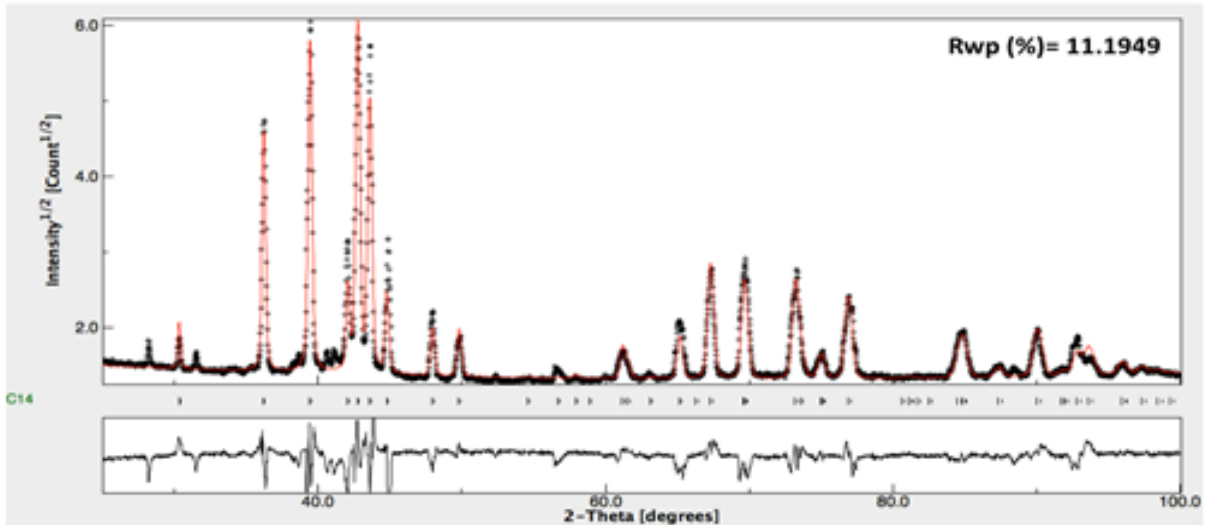
negatif potansiyel uygulanması ile anodun koruma altında olacağını ve açığa çıkan yüzeylerin oksitlenmeden kalacağını belirtmektedirler. Jiansheng vd. (2001), Liu vd. (1999) ve Choi vd.(1999),benzer şekilde alaşım tozlarını elektrot hazırlamadan önce işleme tabii tutmuşlar ancak bu işlemde farklı bir solusyon, NH₄F ce NiCl₂. Kullanmışlardır. İşlem alaşımında ilk döngüde 390 mAh/g lık bir deşarj kapasitesi vermiştir. Bu işlemle Ni' ce zengin yüzey oluşumu XPS ölçümleri ile doğrulanmıştır.

Bu çalışmada (Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂ kompozisyonunda bir Laves faz AB₂ alaşımı incelenmiş ve bu alaşımın aktivasyon özellikleri parçacık boyut kontrolü öğütme, sıcak alkalın işlem gibi farklı yöntemlerle iyileştirilmeye çalışılmıştır . Amaç hızlı aktivasyon ve yüksek kapasiteye imkan veren en uygun yöntemin tespit edilmesidir.

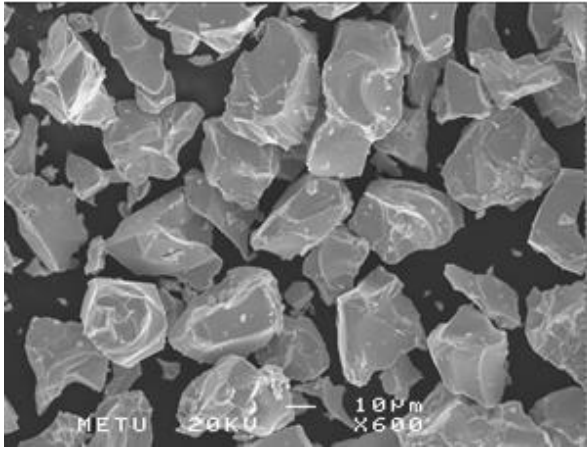
3.2 Deneysel yöntem

AB₂ alaşımı (Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂ kompozisyonunda olup BASF tarafından üretilmiştir. AB₂ alaşımının Rietveld yöntemi ile analiz edilmiş X-ışınları kırınımı Şekil 3.1 de verilmektedir . Burada kaydedilen kırınım C14 Laves fazı ile uyumlu olup kafes parametre değerleri a=0.4958 ve c=0.8091 nm dir. Kırınımında C14 Laves fazı dışında ilave piklerin mevcudiyeti alaşımın tek fazlı olmadığını göstermektedir. Bu durum şekil 3.2 de verilen mikrograftan da görüleceği gibi yapısal olarak ta doğrulanmıştır. Bununla birlikte ikinci faz miktar olarak fazla olmayıp en fazla hacimce 5 % mertebesindedir. Yapılan EDS analizi iki fazlı bölgenin yaklaşık olarak (Ti_{0.50}Zr_{0.50})Ni olduğunu göstermektedir(Song vd. 2003).

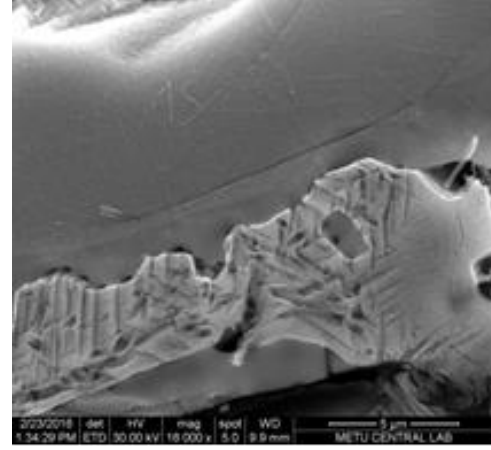
Alaşımın PCI eğrisi , Şekil 3.3 te verilmekte olup, eğri şekil olarak C14 yapısındaki alaşımlardan beklenenlerle uyumludur (Young vd. 2008). Görüldüğü üzere alaşım 1 atm. basınç için ağırlıkça % 1.18 tekrarlı hidrojen kapasitesi vermektedir. Bu değer 10 atm. basınçta % 1.5 hidrojene çıkmaktadır.



Şekil 3-1 (Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂'de tespit edilen Rietveld'le çözümlenmiş X-ışınları kırınım deseni



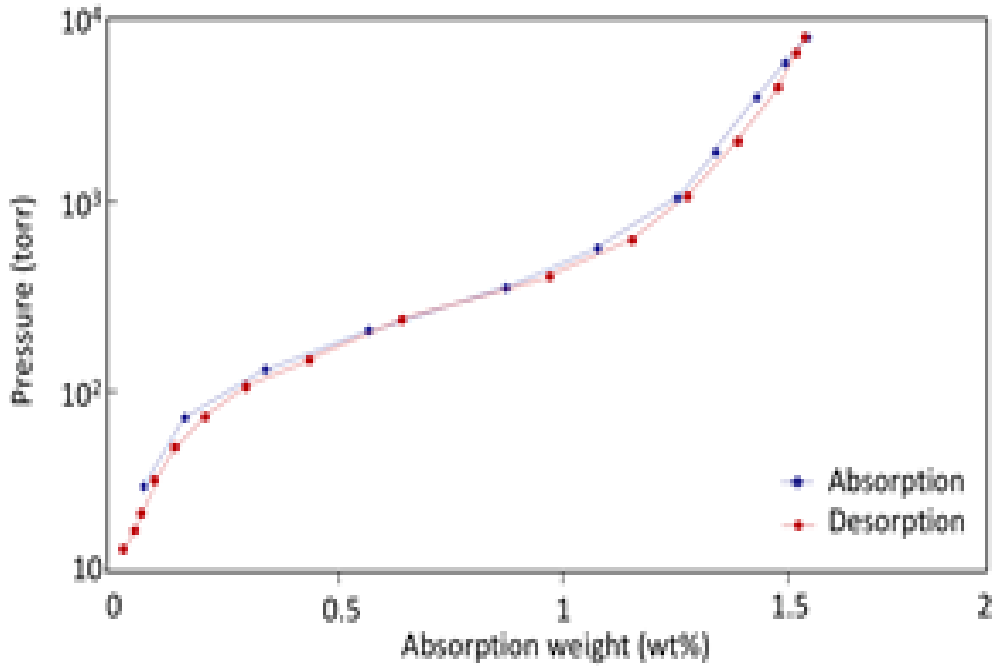
(a)



(b)

Şekil 3-2 (Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂ malzeme SEM görüntüleri a) toz malzeme, b) tozlarda metalografik incelenmesi ile tespit edilen ikinci faz.

Elektrokimyasal ölçümler havaya açık üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu AB₂ parçacıklar ve bakır parçacıklarla (-150 mesh, 99.3 %, Alfa Aeser) sırasıyla 1:3 ağırlık oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. Çalışma elektrotu tipik olarak 1 g olup, bunun için 0.25 g aktif madde ve 0.75 g bakır tozu önce ayrı ayrı tartılmış ve daha sonra tozlar karşım kabında bir spatula yardımı ile karıştırılmıştır, Şekil 3.4(a) ve (b). Elde edilen karşım bir kalıba yerleştirilmiş ve 400 MPa basınç altında preslenerek 10 mm çapında bir pula dönüştürülmüştür, Şekil 3.4(c) ve (d)

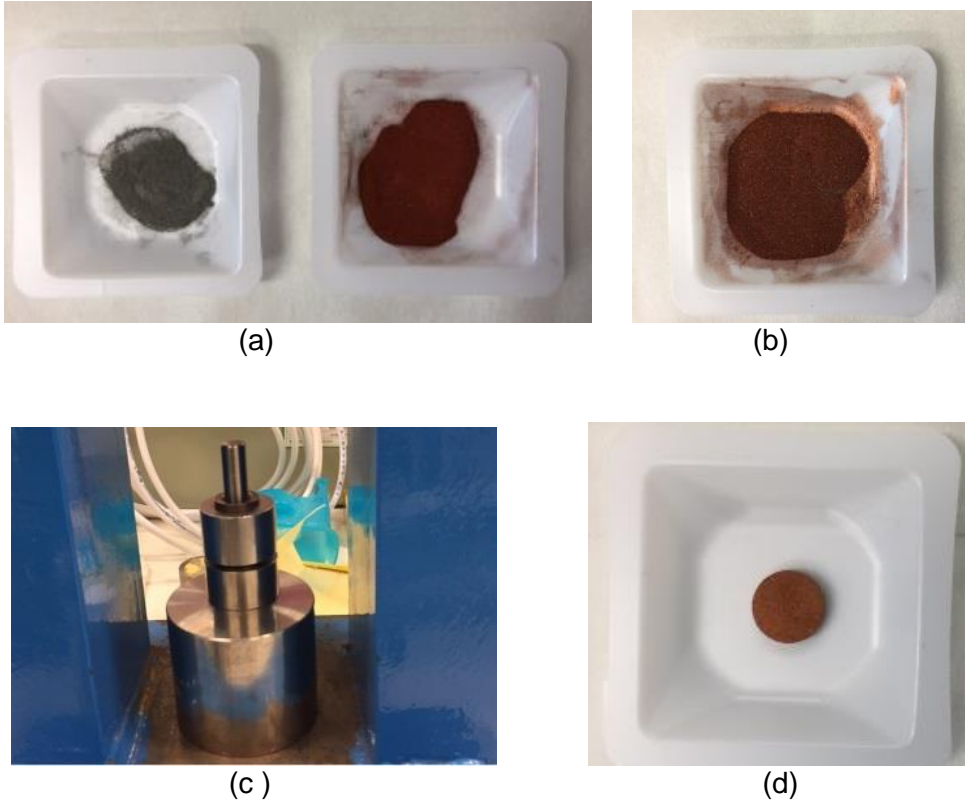


Şekil 3-3 (Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂'de PCI eğrisi (Young, 2014)

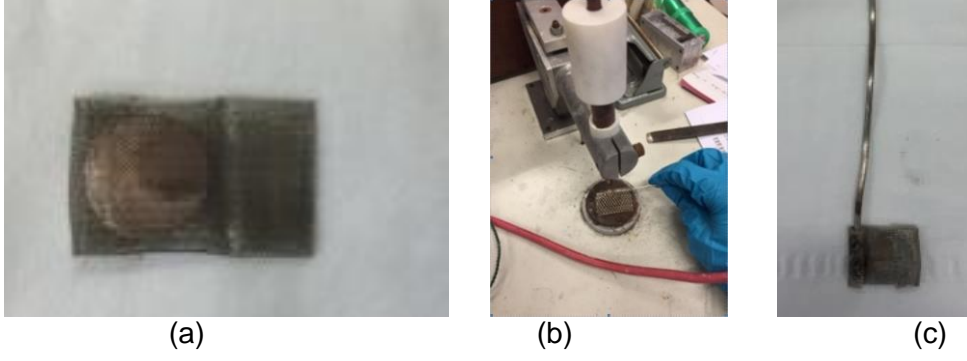
Hazırlanan pul yaklaşık olarak 20x30 mm boyutlarında kesilen sık örgülü bir nikel elek (mesh) üzerine yerleştirilerek sarılmıştır. Takiben elde edilen elek zarf kalın nikel tele kenarından noktasal olarak kaynatılmış ve elektrot bu şekilde elektrokimyasal ölçümlere hazır hale getirilmiştir, Şekil 3.5.

Karşı elektrot için daha iri bir nikel elek kullanılmıştır. Bu amaçla yüzeyi çalışma elektrotundan daha büyük olacak şekilde hazırlanan elek yine akım taşıyıcı olarak kullanılan nikel tele nokta kaynağı ile birleştirilmiştir, Şekil 3.6(a). Bu çalışmada referans elektro olarak çoğu kez kullanılan Hg/HgO elektrotu yerine çinko çubuk kullanılmıştır. Temin edilen çubuk % 99.995 saflıkta olup, 4 mm çapındadır Şekil 365(b). Çubuk inert plastik bir kılıfla kaplanmış olup sadece uç kısmın elektrolitle temasına müsaade edilmiştir. Referans elektrot çinko uzun süreli olmayan deneyler için kabul edilebilir bir çözümdür

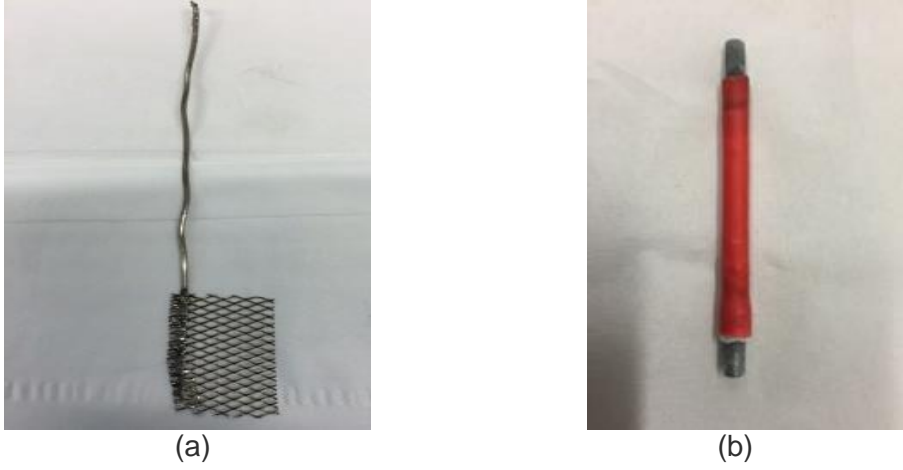
Elektrolit olarak 6 M KOH kullanılmıştır. Bu şekilde ölçüme hazır hale getirilen hücre Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Ölçümler Lanhe CT 2001A şarj-deşarj cihazı ile gerçekleştirilmiştir, Şekil 3.7. Şarj işlemi 8 saat süre ile 50 mA/g ile gerçekleştirilmiş,deşarj ise gene aynı hızda -0.75 V vs. Zn kesim voltajına kadar sürdürülmüştür.



Şekil 3-4 Çalışma elektrodu hazırlamada aşamalar (a) aktif madde, AB2 (sağda) ve bakır toz(solda), (b) aktif madde ve bakır toz karıştırılmak sureti ile elde edilen karışım, (c) karışımın preslenmesine kullanılan kalıp, (d) presleme sonrası elde edilen pelet



Şekil 3-5 (a) Nikel meşe sarılan çalışma elektrodu, (b) nokta kaynağı ile elektrodun akım taşıyıcı nikel tele birleştirilmesi, (c) Kullanıma hazır durumda çalışma elektrodu.



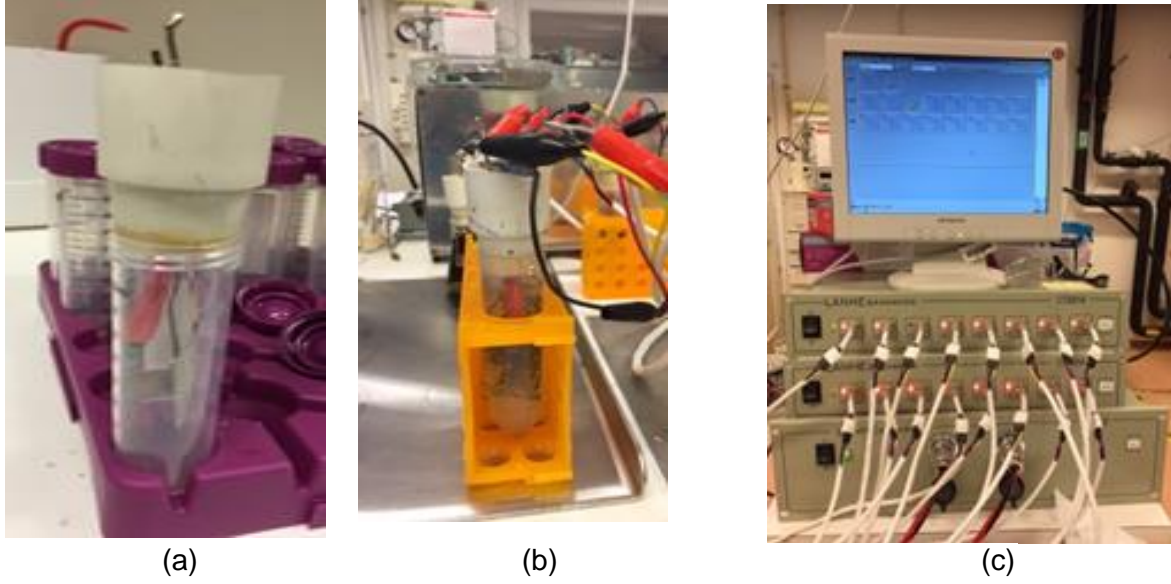
Şekil 3-6 (a) Ni elektrod taşıyıcıya puntalanmış Ni karşı elektrod,(b) Plastic bir kılıfla zarflanmış çinko çubuk. Ucu açık olan bu çubuk referans elektrod olarak kullanılmıştır.

3.4 Bulgular ve irdeleme

3.4.1 Yüzey Alanlı Arttırma Yöntemleri ile AB2 Alaşımlarının Aktivasyonu

AB2 tozlarında yüzey iki yöntemle artırılmıştır. Bunlardan birincisi üretilen tozun öğütülmesi ile farklı büyüklüklerde parçacıkların elde edilmesi, ikincisi ise farklı büyüklüklerde parçacıklardan oluşan üretilmiş tozun tasnif edilmesi şekliyle olmuştur. Parçacık büyüklüğünün aktivasyona etkisi önce tozlar tasnif edilmek sureti ile incelenmiştir. Bu amaçla üç sınıf toz: 38-45 mm, 53-63 mm ve 75-90 mm başlangıç malzemesinden elenmek sureti ile elde edilmiştir. Burada birinci değer o grup için üst değeri ikinci ise alt değeri ifade etmektedir. Yapılan ölçümlere göre kapasiteye karşılık döngü sayısı Şekil 3.4'te verilmektedir. Görüldüğü üzere ilk birkaç döngüde hiçbir parçacık gurubunda kapasite alınamamıştır. Görece iri olan tozlarla (75-90 mm) aktivasyon daha hızlı gerçekleşmiş, 7-8

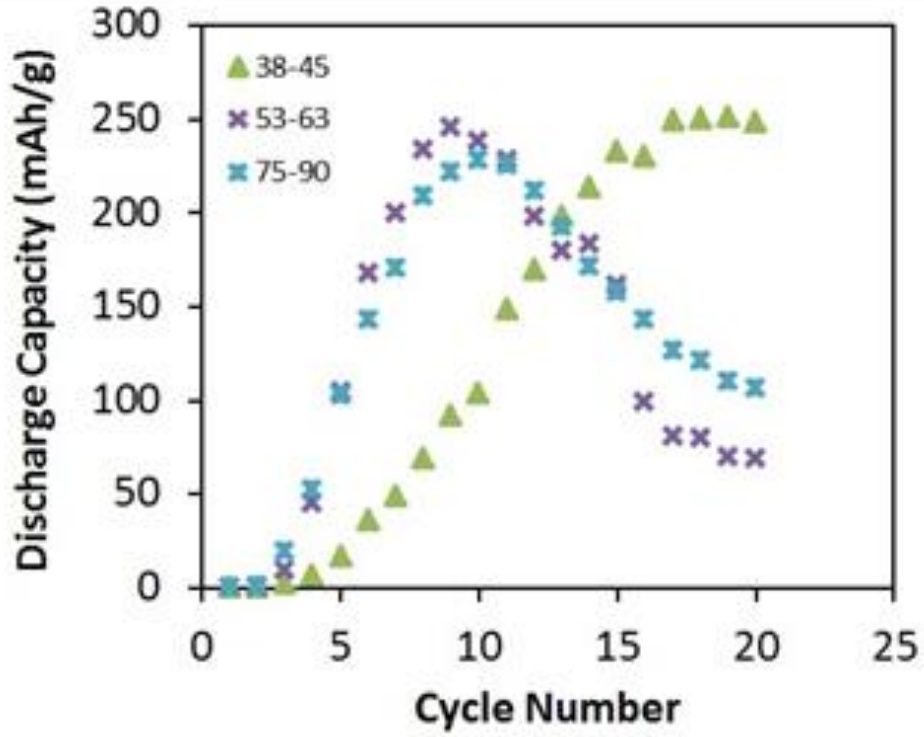
döngü sonrasında 245 mA-sa/g 'lık bir kapasite elde edilmiştir. Ancak bu kapasite korunamamış ve artan döngü sayısı ile kapasite 100 mA-sa/g'a düşmüştür. Diğer taraftan ince parçacıklı elektrotlarda (38-45 mm) maksimum kapasiteye ancak 15. Döngüde ulaşılabilmiş ve bu değer 20 döngüye kadar kararlı bir şekilde muhafaza edilmiştir.



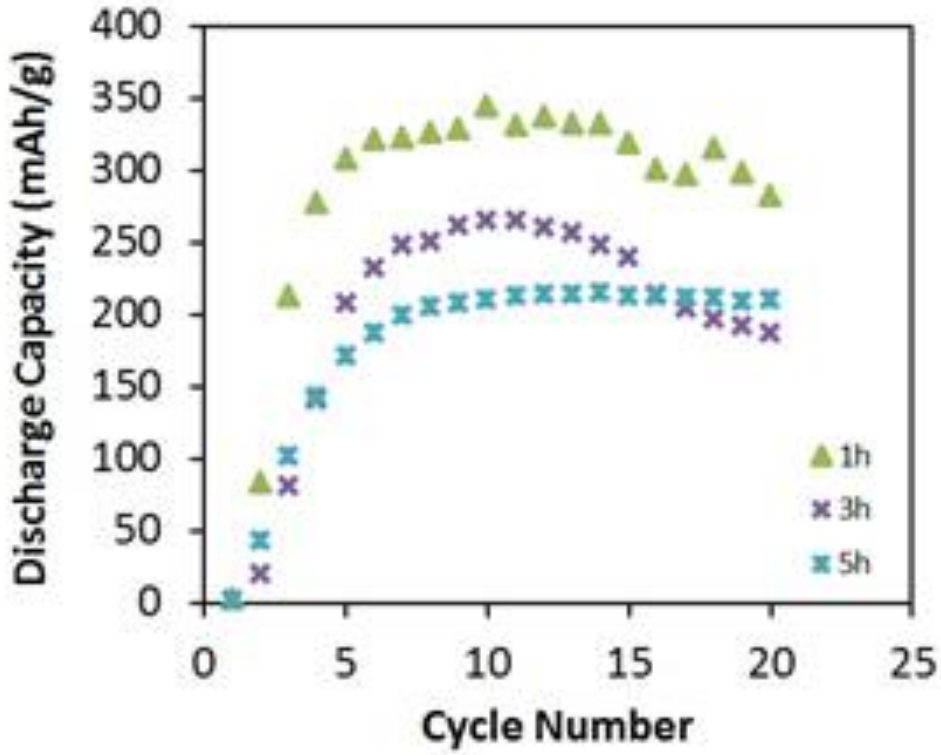
Şekil 3-7 (a) Hazırlanan 3 elektrotlu hücre, (b) Elektrokimyasal ölçüme hazır hücre , (c) Şarj-deşarj cihazı

Parçacık büyüklüğünün aktivasyona etkisini ikinci olarak başlangıç tozunun öğütülmesi ile incelenmiştir. Bu amaçla başlangıç tozları (PM400 gezegen değirmeninde) ağırlıkça 20:1 top: toz oranında, dakikada 250 devir hızla 1, 3 ve 5 saat süreler ile öğütülmüştür. 1, 3 ve 5 saatlik öğütmeler sonucu ortalama parçacık büyüklükleri sırasıyla 27, 26 ve 29 mm olarak gözlemlenmiştir. Öğütme, topaklanma nedeni ile birbirinden çok farklı parçacık büyüklükleri vermemiştir.

Öğütülmüş tozlarda tespit edilen kapasite-döngü sayısı Şekil 3.5 'da verilmiştir. Öğütmenin aktivasyonu hızlandırdığı, 5-6 döngünün aktivasyon için yeterli olduğu görülmektedir. 1 saatlik öğütme sonrası elde edilen tozda 310 mA-sa/g' lık bir kapasite elde edilmiştir. Bu değer atmosfere açık hücrede elde edilebilecek maksimum kapasite değerine (316 mA-sa/g') çok yakındır. Burada dikkati çeken bir husus yukarıda da olduğu gibi erişilen bu maksimum değer artan döngü sayılarında muhafaza edilememesi, değer düşmesidir. Diğer taraftan 5 saat öğütülmüş parçacıklardan üretilen elektrotta erişilen kapasite daha düşük olmuş ancak bu değer kararlılığını artan döngü sayılarında muhafaza etmiştir.



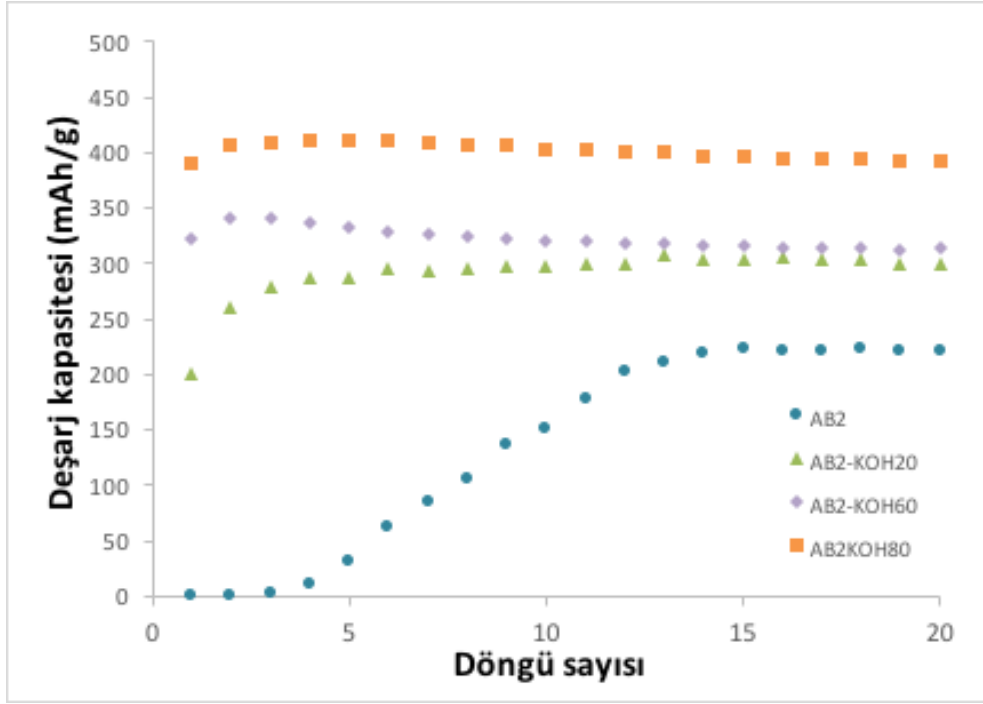
Şekil 3-8 Sınıflandırılmış 38-45, 53-63 ve 75-90 μm tozlarda kapasitenin döngü sayısı ile değişimi



Şekil 3-9 Farklı sürelerde öğütülen parçacıklardan üretilen elektrotlara ait kapasite-döngü sayısı grafiği

3.4.2 Yüzey Modifikasyonu Esaslı Yöntemler ile AB2 Alaşımlarının Aktivasyonu

Aktivasyon amaçlı uygulanabilecek diğer bir yaklaşım parçacıklar üzerinde yüzey modifikasyonuna gitmektir. Bu amaçla AB2 parçacıkları kaynayan 6 M KOH çözeltisinde belirli sürelerle bekletilmiştir. Daha sonra parçacıklar filtrasyon işlemi ile çözülden ayrılmış ve parçacıklar saf su ile iyice yıkanmıştır.

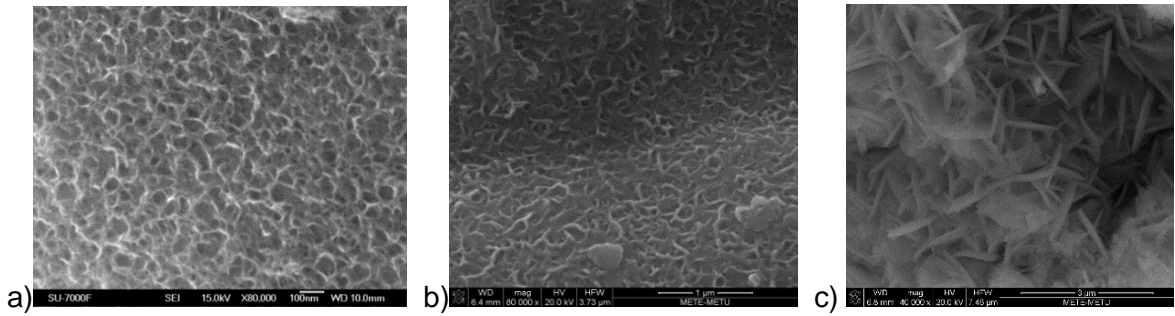


Şekil 3-10 Kaynayan KOH ile 20 ve 60 dakika işlem gören AB2 parçacıklarının boşaltma kapasitesi-döngü sayısı eğrileri

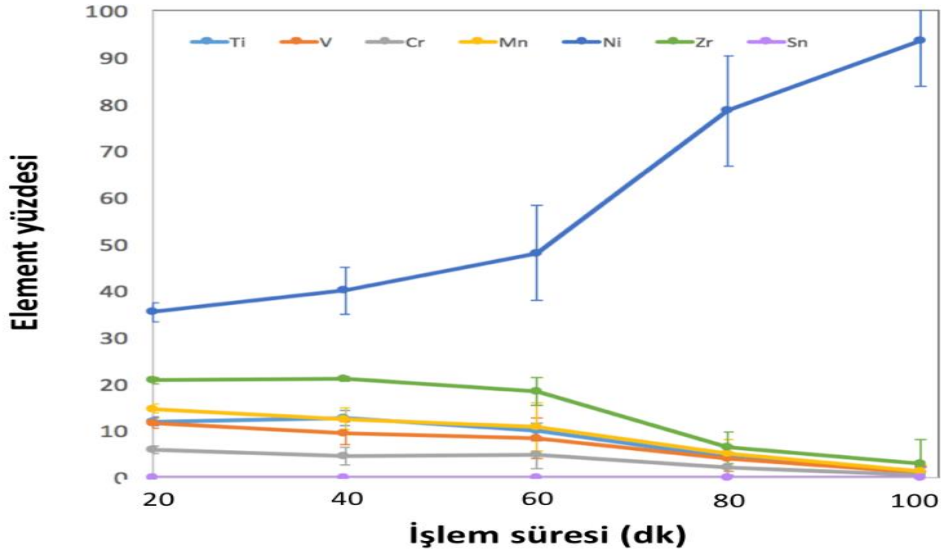
Şekil 3.6, 20, 60 ve 80 dakika sıcak KOH işleminde geçirilmiş parçacıklarda elde edilen boşaltma kapasite değerlerini göstermektedir. Uygulanan bu işlem sonucu tozların hızla aktifleştigi görülmektedir. 20 dakika sonucunda, ilk boşaltma değeri 200 mA-sa/g olarak kaydedilmiştir. Takip eden 2-3 döngü sonrasında değer 286 mA-sa/g, daha sonraki döngülerde ise 310 mA-sa/g yükseldiği görülmüştür. İşlem süresinin 60 dakikaya çıkarılması ile ilk boşaltma kapasite değeri 320 mA-sa/g olarak ölçülmüştür. Bu değer AB2 tozların işlem sonrası tamamı ile aktifleşmesi anlamındadır. Son olarak işlem süresinin 80 dakika olarak uygulanması ise ilk döngüde aktivasyon sağlamanın yanı sıra doyum kapasitesi olarak 390 mA-sa/g gibi yüksek bir değer göstermiştir.

Sıcak KOH işlemi görmüş AB2 parçacıklarda tespit edilen SEM görüntüleri Şekil 3.7'de verilmektedir. Tek bir parçacık üzerinden alınan fotoğraflar, işlem sonrası yüzeyin oldukça pürüzlü hale geldiğini göstermektedir.

Gao vd. (1996) ve Jung vd. (1998) çalışmalarında sıcak bazik ortama tabi tutma işleminin alaşım elementlerinin kısmi çözülmesine ve böylelikle parçacık yüzeyinde nikelce zengin bölgeler oluşmasına yol açtığına değinmişlerdir. Elde edilen parçacıklar için de benzer bir durum söz konusu olmuştur. İşleme tabi tutulan tozlar miktatsız cevap verirken, işlem görmemiş olanlar etkilenmemişlerdir. EPMA ile yapılan yüzey elemental analiz ile element miktarlarının işlem süresine göre değişimi Şekil 3.8'de verilmiştir. Görüldüğü üzere işleme yüzeyde nikelce zengin bir tabaka oluşmaktadır. İşleme hızlı aktivasyonu Ni' ce zengin yüzeye bağlamak mümkündür.



Şekil 3-11 Sıcak KOH'ta işlem görmüş AB2 parçacıklarının SEM görüntüleri. İşlem süresi a) 20 dk, b) 60 dk, c) 80 dk.



Şekil 3-12 Sıcak KOH'ta işlem görmüş AB2 parçacıklarında element yüzdelерinin işlem süresi ile değişimi

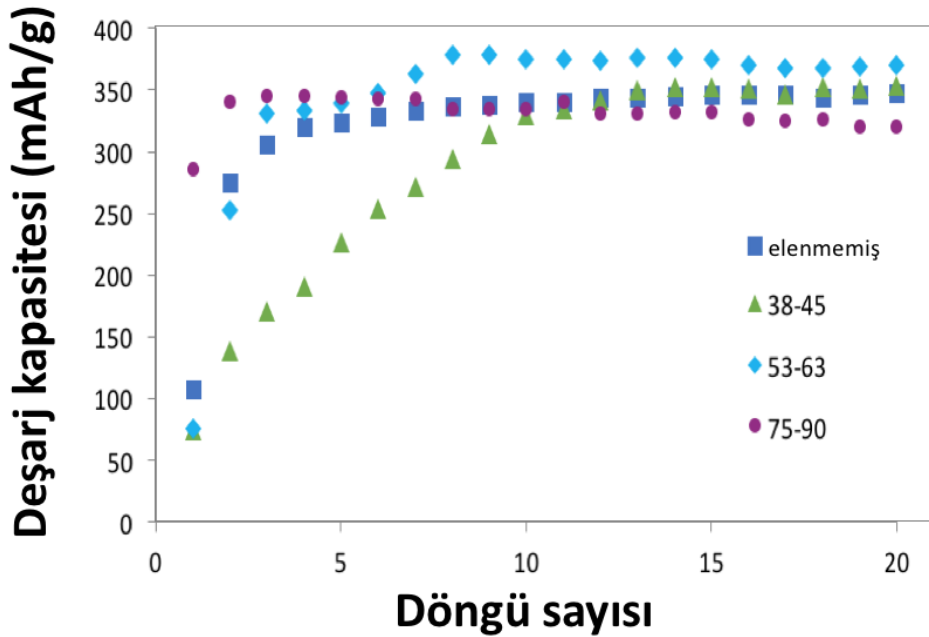
İşlemin parçacık yüzeyini pürüzlü hale getirdiği de literatürde tartışılmış bir husustur. Örneğin Liu vd. (2011), pürüzlü yüzeyin şarj kabulünü kolaylaştırdığını böylelikle aktivasyona katkı sağladığını öne sürmüşlerdir. Pürüzlü yüzey aynı zamanda yüzey alanının

artması anlamına gelmektedir. Bu nedenle yüzey alanını arttırmada etkili olan mekanizmanın da etkili olduğu düşünülebilir.

Atmosfere açık hücrede yapılan ölçümlerde beklenen kapasite gaz fazında 1 atm. hidrojen basıncında ölçülen 316 mA-sa/g'dir (kütlece %1.39 hidrojen). Fakat yapılan ölçümlerde 20 ve 60 dakikalık işlemler sonucu bu değeri geçmese de, 80 dakikalık işlem 316 mA-sa/g'lık kapasitenin üzerinde bir kapasite (390 mA-sa/g) vermiştir. Gaz fazında ölçümlerde bu değer Şekil 3.3'e göre ancak 6 atm. basınç altında elde edilebilmektedir. Atmosfere açık bir hücrede 1 atmosferin üzerinde basınç, hidrojenin baloncuklar halinde kaçması ile sonuçlanması beklenir.

Gaz fazında beklenen kapasiteden daha yüksek kapasite literatürde Young vd. (2013) tarafından ZrV_{0.5}Ni_{4.0} alaşımı için rapor edilmiştir. Daha yüksek basınçlarda elde edilebilecek bu kapasitenin açıklaması olarak aktive olan yüzey ve komşu ikincil fazdan kaynaklandığı öne sürülmüştür.

Gözlemlenen kapasite artışı bazik işlem sonucu pürüzlü yüzey oluşumundan kaynaklandığı söylenebilir. İşlem gören parçacıkların SEM altındaki yüzey görüntülerinden görüleceği üzere yüzeydeki çukurların boyu 100 nm' nin altındadır. Böylelikle ölçümler atmosfer basıncında yapılıyor da olsa bu küçük çukurların her birinin kapalı birer hücre gibi davrandığı söylenebilir. Kapasite artışını, pürüzlü yüzey nedeni ile yerel basınç artışına bağlamak mümkündür.



Şekil 3-13 İşlem görmemiş AB2 parçacıklarından nikel köpük ile hazırlanan elektrotlarda boşaltma kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.

Basıncın yerel olarak artışı incelemek üzere bazik ortamda işlem görmemiş tozlardan 1.6 mm kalınlığında nikel köpük kullanılmak sureti ile elektrotlar hazırlanmıştır. İki nikel köpük arasındaki çalışma elektrotu 120 MPa basınçla preslenmiştir. Uygulanan basınçla nikel köpük içerisindeki 3 boyutlu yapı 2 boyuta dönmüştür. Ölçümler sonucunda yukarıda verilen açıklamayı doğrular nitelikte gaz fazındaki kapasiteden (316 mA-sa/g) yüksek kapasite (350 mA-sa/g) elde edilmiştir, Şekil 3.9.

3.5 Sonuçlar

(Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂ Laves fazlı AB₂ alaşımında yüzey alanı ve yüzey modifikasyonunun aktivasyona etkisi incelenmiştir. Yüzey alanının etkisi değişik parçacık boyutları ile ve mekanik öğütme ile irdelenmiştir. Yüzey modifikasyonu olarak ise tozlar kaynayan KOH çözeltisine değişen sürelerle tabi tutulmuştur. Ölçümler sonucunda;

- i) İri tozun aktivasyonunun daha hızlı olduğu kanısına varılmıştır. Burada iri tozun fragmente olmasının kolay oluşu ve böylelikle yeni yüzeyleri açılması önemli rol oynamaktadır.
- ii) Mekanik öğütmenin tozun aktivasyonunu hızlandırdığı fakat uzayan öğütme sürelerinin doyum kapasitesinde azalmaya yol açtığı görülmüştür. Bu etkinin öğütme sonucu izole kalan bazı ufalanmış parçalar yaratması, bu şekilde aktif kütlede azalma olduğu yorumu yapılmıştır.
- iii) Sıcak KOH çözeltisi en etkili yöntem olarak gözükmektedir. Bu işlem ile döngüye gerek olmaksızın alaşımdan yüksek kapasite elde edilebilmektedir. En yüksek başlangıç kapasitesi (390 mA-sa/g) 80 dakikalık işlem sonucu elde edilen tozla yakalanmıştır. Bu yüksek kapasite işlem ile elde edilen pürüzlü yüzeyde yerel basınç artışından kaynaklanmaktadır.

Yapılan çalışma sıcak KOH işlemi ile AB₂ malzemelerde var olan aktivasyon sorunun rahatlıkla aşılabildiğini göstermektedir. Oluşturulan pürüzlü yüzeyle kapasiteden dikkate değer bir iyileşme olduğu bu çalışmanın en önemli bulgusudur. Bu çalışmada elde edilen 390 mA-sa/g kapasite AB₅ malzemelere kıyaslanabilir bir kapasitedir.

Katkı Belirtme

Bu çalışmanın bir kısmı COST desteği ile İsveç Stockholm Üniversitesinde yapılmıştır. Dr. Semra Tan'a oluşturulan bu destek için COST MP 1103 aksiyonuna ve işbirliği içerisinde olduğumuz Prof. Dag Noreus'a ve Yang Shen'e teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Choi, W-K., Yamataka, K., Zhang, S.G., Inoue, H., Iwakura, C., 1999, "Effects of surface treatment with boiling alkaline solution on electrochemical and physicochemical properties of the $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2}$ alloy electrode", *Journal of Electrochemical Society*, 146(1), 46-48.
- Cuevas, F., Joubert, J.-M., Latroche, M., Percheron-Guegan, A., 2001, "Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries", *Appl. Phys. A*, 72, 225–238.
- Gao, X.P., Zhang, W., Yang, H.B., Song, D.Y., Zhang, Y.S., Zhou, Z.X., Shen, P.W., 1996, "Electrochemical properties of the $Zr(V_{0.4}Ni_{0.6})_2$ hydrogen storage alloy electrode", *Journal of Alloys and Compounds*, 235, 225-231.
- Iwakura, C., Kim, I., Matsui, N., Inoue, H., Matsuoka, M., 1995, "Surface Modification of Laves-phase $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$ alloy electrodes with an alkaline solution containing potassium borohydride as a reducing agent", *Electrochimica Acta*, 40(5), 561-566
- Jiansheng, C., Xueping, G., Dongfeng, L., Xingdi, Z., Huatang, Y., Deying, S., Panwen, S., 2001, "Activation behavior of the Zr-based Laves phase alloy electrode", *Journal of Power Sources*, 93, 141
- Jung, J-H., Liu, B-H., Lee, J-Y., 1998, "Activation behavior of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.3}Mn_{0.3}V_{0.4}Ni$ alloy electrode modified by the hot-charging treatment", *Journal of Alloys and Compounds*, 264, 306-310.
- Liu, B-H., Jung, J-H., Lee, H-H., Lee, K-Y., Lee, J-Y., 1996, "Improved electrochemical performance of AB₂-type metal hydride electrodes activated by the hot-charging process", *Journal of Alloys and Compounds*, 245, 132-141
- Matsuoka, M., Tamura, K., 2007, "Effects of mechanical grinding on initial activation and rate capability of Zr-Ti based Laves phase alloy electrode", *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 759-764.
- McCormack, M., Badding, M.E., Vyas, B., Zahurak S.M., Murphy, D.W., 1996, "The role of microcracking in ZrCrNi hydride electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, 143(2), L31-3.
- Song, X., Chen, Y., Sequeira, C., Lei, Y., Wang, Q., Zhang, Z., 2003, "Microstructural evolution of body-centered cubic structure related Ti–Zr–Ni phases in non-stoichiometric Zr-based Zr–Ti–Mn–V–Ni hydride electrode alloys", *Journal of Material Research*, 18, 37-44
- Sun, D., Latroche, M., Percheron-Guegan, A., 1997, "Activation behaviour of mechanically Ni-coated Zr-based Laves phase hydride electrode", *Journal of Alloys and Compounds*, 257, 302-305.
- Young, K., Chao, B., Bendersky, L.A., Wang K., 2012, "Ti_{12.5}Zr₂₁V₁₀Cr_{8.5}Mn_xCo_{1.5}Ni_{46.5-x} AB₂-type metal hydride alloys for electrochemical storage application: Part 2. Hydrogen storage and electrochemical properties", *Journal of Power Sources*, 218, 487-494.
- Young, K., Fetcenko, M.A., Li, F., Ouchi, T., 2008, "Structural, thermodynamic, and electrochemical properties of $Ti_xZr_{1-x}(VNiCrMnCoAl)_2$ C14 Laves phase alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 464, 238–247.
- Young K. 2014, Özel iletişim.
- Young, K., Young, M., Chang, S., Huang, B., 2013, "Synergetic effects in electrochemical properties of $ZrV_xNi_{4.5x}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5) metal hydride alloys", *Journal of Alloys and Compound*, 560, 33–41.

4. Mg₂Ni, AB₂, Ni ve Mg Parçacıkların Karbonla Kaplanması

100 nm nin altında metalik nanoparçacıklar çok reaktiftir. Açık havada bu parçacıkların muhafazası ancak korunmaları halinde mümkündür. Bu koruma sadece yanmalarını engellemek için değil aynı zamanda agglomerasyonlarını engellemek için de gereklidir. Bu nedenle metalik nanoparçacıklar uygun yöntemlerle pasifize edilirler (Lu vd. 2007). Kontrollü bir şekilde havayla temas ettirerek yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturma, ince polimerik kaplama bu yöntemlerin bazılarıdır. Diğer geçerli bir yöntem termal plazma ile Fe, Ni, Co gibi manyetik nanoparçacıklarda örneğini gördüğümüz karbon kaplamadır (Bystrzejewski 2011).

Magnezyumun metal olarak aşırı reaktif olduğu bilinen bir gerçektir. Magnezyum tüm metallere daha yüksek, ağırlıkça % 7.6 oranında, hidrojen depolayabilmekte ve gerek hidrojen gazının kat halde depolanmasına (Sakintuna vd. 2007) gerekse elektrokimyasal hidrojen depolamaya (Liu vd. 2011) elverişli bir malzeme olarak dikkat çekicidir. Hidrürleme ile oluşan MgH₂' un sorun yaratan bir özelliği ısı ve elektrik iletkenliğinin düşük olmasıdır (örn. Chaise vd. 2010). Bu düşüklüğün giderilmesi özellikle bazı uygulamalar için bir sorunluluk arz etmektedir. Örneğin gaz depolamada kullanılan nanoyapılı Mg tozları çoğu kez genişletilmiş grafitle harmanlanmaktadır (Gatties vd 2013). Bu işlem sadece karışımın ısı iletkenliğini arttırmakla kalmamakta aynı zamanda yüksek sıcaklık kullanımlarında tozları birbirinden ayırarak sinterlenmelerini de engellemektedir (Delhomme vd. 2013). Benzer şekilde elektrokimyasal hidrojen depolamada aktif madde çoğu kez karbon siyahı veya benzeri ilavelerle karıştırılmakta ve bu şekilde elektriksel iletkenlik iyileştirilmektedir. (Shcherbakova vd. 2013). Bununla birlikte, Mg ve Mg alaşımlarının pillerde aktif madde olarak kullanılmalarının önündeki en önemli engel alkalın ortamda anılan malzemelerin maruz kaldığı korozyondur (Zhuang vd. 2015).

Yukarıda değinilen çalışmaların tamamında aktif madde karbonla fiziksel olarak harmanlanmaktadır. Bu çalışma aktif maddelere karbon ilavesini konu almakta ancak bunu karışım olarak değil doğrudan yüzeye uygulamayı amaçlamaktadır. Böyle bir yaklaşım gerekli karbon miktarını azaltarak daha etkin bir paketlemeye olanak verebilecektir. Bu amaçla kullanılan yöntem parçacıkların RF plazma da karbon kaplanmasıdır.

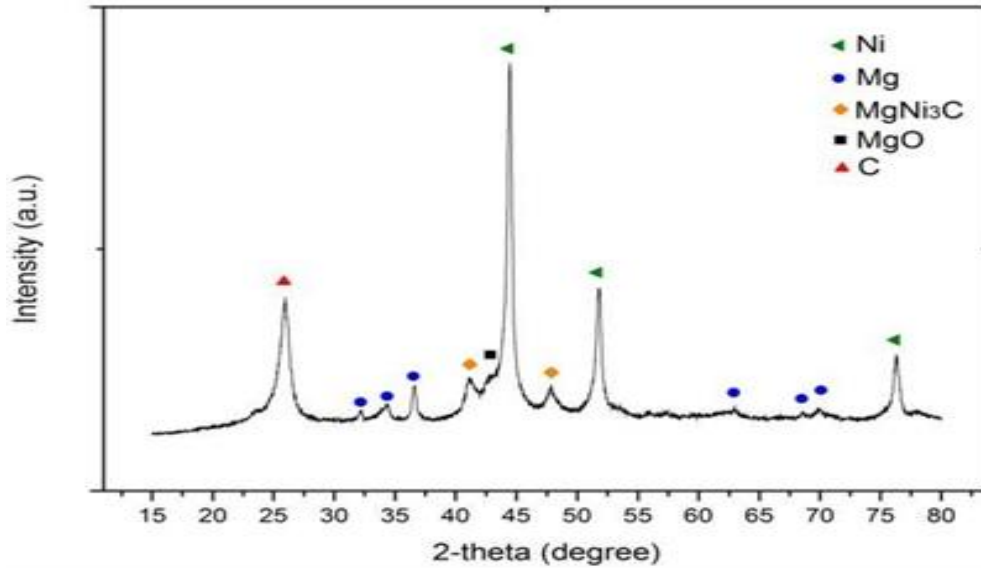
4.1 Mg₂Ni Parçacıkların Grafitle Kaplanması

4.1.1 Karbonla kaplı Mg₂Ni Nanoparçacık Üretimi

Bu üretim için Bölüm 2'de ayrıntıları verilen ön-alaşımlandırılmış Mg₂Ni kullanılmıştır. Bu amaçla, Mg₂Ni soğuk pota endüksiyon ergitme yöntemi ile üretilmiş ve sonrasında kırılarak

toz haline getirilmiştir. Bu tarzda elde edilen -300 meşlik tozlar plazma sistemine beslenmiştir. Plazma parametreleri Bölüm 2’de kullanılanlarla aynı tutulmuştur. Tozun parçacık büyüklüğünün geniş aralıklı bir dağılım göstermesi nedeni ile besleme hızı istenen değerde tam ayarlanamamış ve sonuç olarak Mg₂Ni sisteme 2-3 g/dk lık bir debi ile beslenebilmiştir.

Yapılan üretimde Mg₂Ni ve metan üst enjektörden sırası ile 2-3 g/dk ve 2,5 sl/dk ile beslenmiştir, Şekil 2.2. Şekil 4.1 bu üretimden elde edilen X-ışınları kırınımını göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere üründe Mg₂Ni’ye ait hiçbir kırınıma rastlanmamıştır. Bunun yerine x-ışınları deseni Mg, Ni, MgO ve grafit kırınımları içermektedir. Önceki deneylerden farklı olarak desen ilave bir dizi kırınım daha içermektedir. Bu kırınımlar elde edilen üründe MgNi₃C fazının (Bogdanovic vd. 1987) varlığına işaret etmektedir.



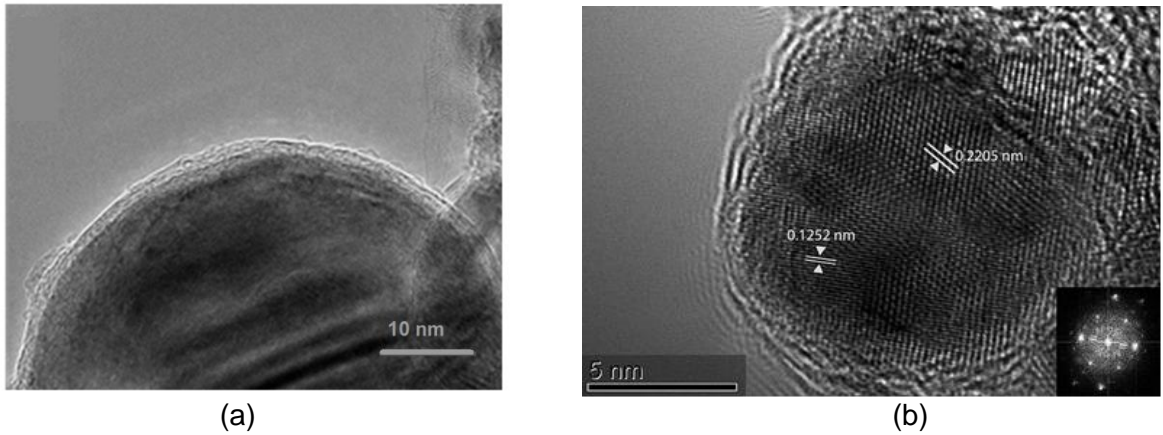
Şekil 4-1 Mg₂Ni ve metan beslemesi ile elde edilen üründe tespit edilen X-ışınları kırınımı.

Yapı içerisinde Mg₂Ni nin olmaması nedeni ile bu üretim sonucu karbonla sarmalanmış Mg₂Ni gözlenmesi beklenmemektedir. TEM ile yapılan gözlemlerde, Şekil 4.2(a) ’da verildiği gibi karbonla enkapsule edilmiş Ni parçacıklarına sıklıkla rastlanmıştır. Rastlanan diğer bir örnek Şekil 4.2(b) ’de verilmektedir. Burada verilen yüksek çözünürlüklü resim, Ni ve MgNi₃C nin birlikte bulunduğu enkapsule olduğu durumu göstermektedir. Düzlemlerarası mesafe değeri olarak ölçülen 0.1252 nm lik değer Ni ’nin (NIST# 23929) (220) düzlemi ile (0.125 nm) ile uyum halindedir. MgNi₃C için ölçülen 0.2205 nm lik değer ise bu fazın (111) düzlemlerine (0.2203 nm) uygunluk göstermektedir (Bogdanovic vd. 1987).

Yukarıda verilen çalışma Mg₂Ni'nin doğrudan ısı plazma ya beslenmesi durumunda plazma üreticinde mevcut yüksek sıcaklığın Mg₂Ni'yi parçaladığını ve bu parçalanma nedeni ile enkapsüle edilmiş Mg₂Ni üretiminin mümkün olmadığını göstermektedir.

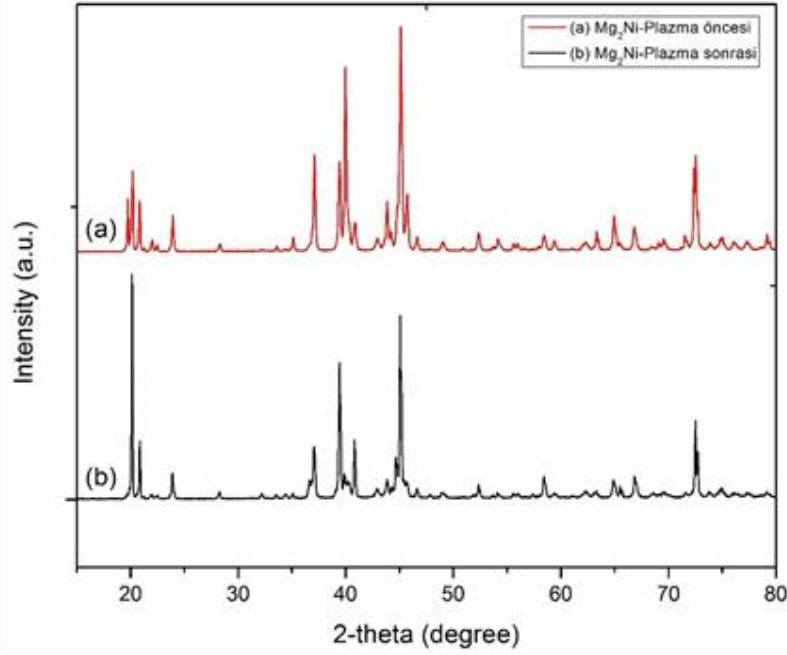
4.1.2 Mg₂Ni İri Parçacıkların Karbon ile Kaplanması

Mg₂Ni'nin normal güç yüklemelerinde plazmaya beslenmesi durumunda Mg₂Ni elementlerine ayrılmaktadır. Bu tespitten hareketle üretilen Mg₂Ni tozlar ısı plazmaya düşük güçler altında ve hızlı bir şekilde beslenmiş ve bu şekilde bozunma engellenmeye çalışılmıştır. Tozların plazmaya beslenmesi metan gazı ile birlikte yapılmış ve bu şekilde enkapsüle edilmiş tozların üretilebilirliği belirlenmeye çalışılmıştır. Düşük güç altında hızlı beslemeyle parçacıkların büyük kısmının buharlaşmadan plazmadan çıkması hedeflenmiştir.



Şekil 4-2 Mg₂Ni beslemek sureti ile elde edilen ürünlerde tespit edilen parçacıkların yüksek çözünürlüklü TEM imajları. a) karbonla enkapsüle olmuş Ni ve b) karbonla birlikte enkapsüle edilmiş Ni ve MgNi₃C

Bu deneyde plazma gücü 25 kW değerinden 7 kW değerine çekilmiştir. %99.5 saflıkta metan gazı karbon kaynağı olarak kullanılmış ve bu gaz 3 lt/dk debi ile taşıyıcı gaz (5 lt/dk argon) ile karıştırılarak plazmaya beslenmiştir. Başlangıç tozları ve metan gazı beraber üst enjektör kullanılarak plazma bölgesine beslenmişlerdir, Şekil 2.2. Deney süresi 1-2 dk olarak belirlenmiş ve üretilen tozlar, plazmanın hemen alt bölgesinde yer alan toz toplama ünitesinden alınmıştır. Üretilen iri tozlarla beraber, metan dekompozisyonu ile oluşmuş tozlar da sistemden alınmıştır. Gerek görüldüğünde, bu tozlar iri tozlardan ultrasonik banyoda kısa süreli yıkama ile ayrıştırılmıştır.



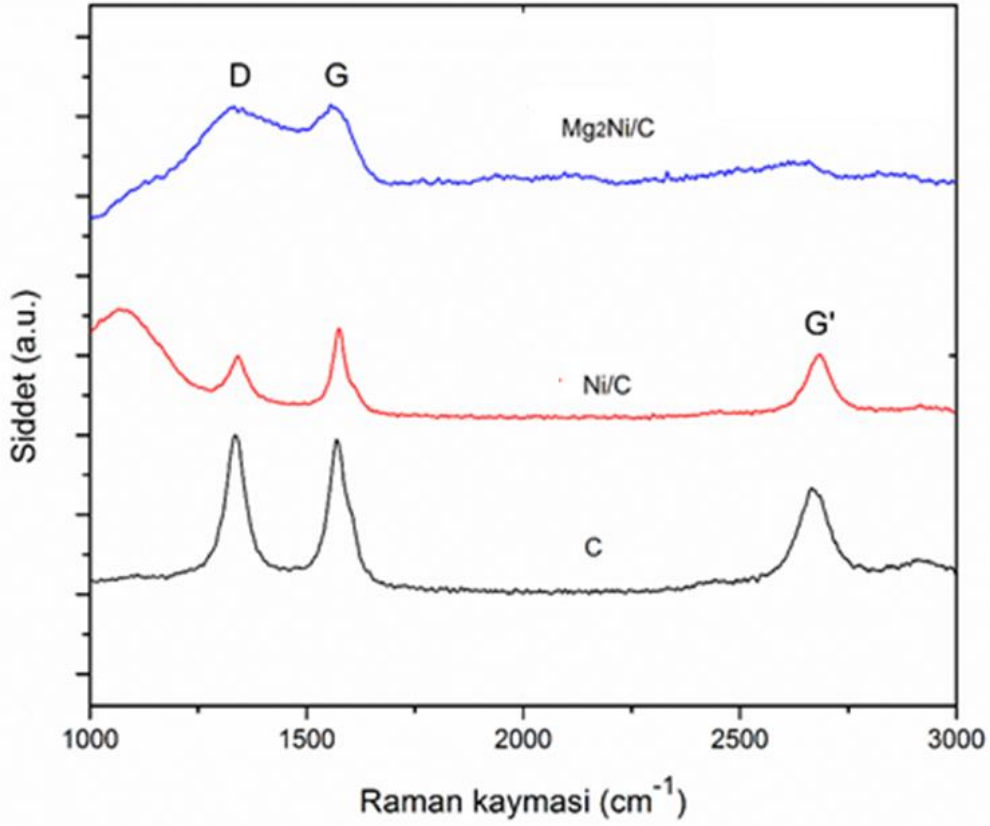
Şekil 4-3 Üretimde kullanılan başlangıç tozlarını ile üretimden sonra toplanan tozların XRD grafikleri.

Üretilen tozlar sistemden alındığında, boyutlarında bir değişim olmadığı gözlemlenmiş ve önemli miktarda buharlaşmanın gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Bu şartlar altında, Mg₂Ni'nin faz yapısını korumasını beklemek mümkündür. Ayrıca, toplanan tozların renginin metalik griden siyaha dönüştüğü görülmüştür, ancak ultrasonik banyoda etanol ile kısa süreli bir yıkama sonrasında tozların rengi açılmıştır. Yıkama öncesinde, tozlar sistemden alındıkları haliyle XRD'de incelenmiş ve tozların Mg₂Ni faz yapısında kaldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.3'de plazma işleminden önce (a) ve plazma işlemi sonrasında (b) incelenen tozların XRD sonuçları verilmektedir.

Elde edilen tozlar mikron üzeri boyutlarda olduklarından TEM ile incelenememiştir. Yıkama sonrasında, tozlar 10 mm çapında diskler halinde düşük basınç altında preslenerek Raman spektroskopisinde incelenmişlerdir. Bu amaçla üretilen numuneye ek olarak daha önce üretimi yapılmış olan ilave 2 numunede incelemeye dahil edilmiştir. Bu numuneler; sadece metan beslenerek elde edilen karbon tozları, başarıyla karbon kaplanmış Nikel/C tozlarıdır. Bu tozlardan elde edilen karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 4.4'de verilmektedir.

Analizler 532 nm lazer kullanılarak yapılmıştır. Sadece metan beslenerek üretilen tozlarda, 1335 cm⁻¹, 1571 cm⁻¹ ve 2664 cm⁻¹ değerlerinde olmak üzere üç farklı tepe noktası görülmektedir. Bunlardan 1335 cm⁻¹ tepe noktası sp³ C-C bağları titreşimini gösteren D-bandını göstermektedir. 1571 cm⁻¹ değerindeki bant ise grafitik sp² bağlarına karşılık gelmektedir. Bu bantların tepe noktalarının ölçüm yoğunluğu oranları grafitik oluşum kalitesi ile orantılıdır ve artan D/G değerleri grafitik oluşum derecesinin ya da kristal kalitesinin daha

düşük olduğunun göstergesi olarak kabul edilmektedir (Zhu vd. 2011). İncelenen numunede, bu oranın yaklaşık olarak 1 olduğu görülmektedir.



Şekil 4-4 Sadece metan beslenerek üretilen tozların (alt), Ni/C tozlarının (orta) ve Mg₂Ni tozlarının metan ile beslenmesiyle üretilen tozların (üst) Raman spektroskopisi sonuçları.

Nikel nanoparçacıkların başarıyla kaplandığı tozlardan alınan numunelerde, D bandının 1341 cm⁻¹, G bandının 1574 cm⁻¹ 'de olduğu görülmektedir. D/G oranının yaklaşık olarak 0.68 olduğu görülmektedir. Burada grafitik oluşumun daha yüksek oranda gerçekleştiği belli olmaktadır.

Mg₂Ni tozları incelendiğinde önemli miktarda D (1333 cm⁻¹) ve G (1556 cm⁻¹) bantlarının varlığı görülmüştür. D/G oranı, sadece metan beslenerek üretilen tozlarda olduğu gibi 1 olarak belirlenmiştir. Bu toz, yıkama işleminden geçtiği için direk olarak diğer sonuçlarla bir karşılaştırma yapmak mümkün olmasa da, yakın değerlerde D ve G bantlarının varlığı, yüzeye tutunan karbon yapıların varlığına işaret etmektedir.

Yukarıdaki bulgular, metan dekompozisyonu ile oluşan karbon yapıların plazmadan geçmekte olan Mg₂Ni tozlarıyla temasa geçtiğine işaret etmektedir. Şüphesiz plazmadan geçirilen Mg₂Ni parçacıkların karbonla enkapsülasyonunu en iyi görsel teknikler ile

belirlenebilir. Parçacıkların iri olması daha evvel nikelde veya Mg de kullanılan TEM inceleme tekniklerinin bu parçacıklara uygulanmasına olanak vermemektedir.

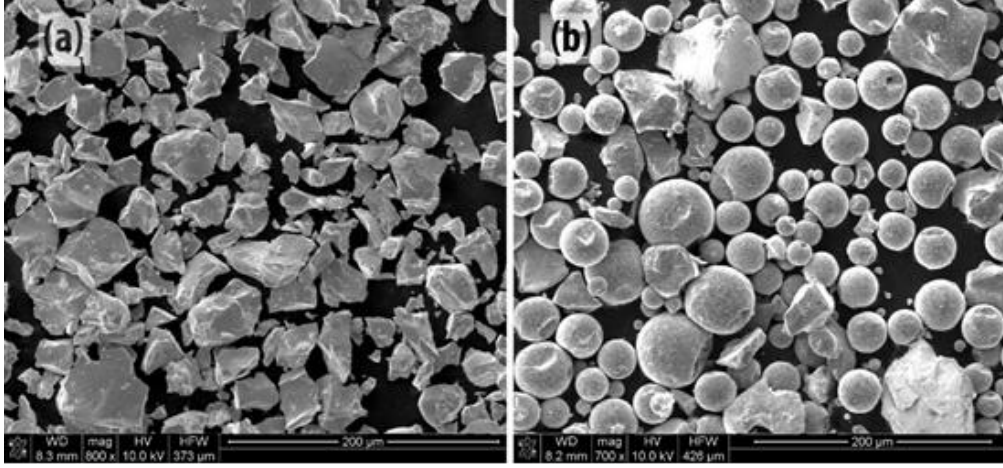
İri parçacıkların enkapsülasyonunu belirlemeye yönelik başvurulabilecek dolaylı bir teknik parçacıkların işlem öncesi ve sonrası oksitlenme davranışının kıyaslanmasıdır . Bu kıyaslama hava ortamında yapılabileceği gibi (aşağıda verildiği gibi) tozların uygun bir kimyasal bir solüsyona yatırılması ve reaksiyonun takibi ile yapılması mümkündür.

4.2 AB2 Parçacıkların Karbonla Kaplanması

Mg₂Ni ile yapılan deneyler yüksek güçte termal plazmanın ayrışmaya neden olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle AB2 de mikron altı tozlardan ziyade, buhar fazına geçmeden, sıvı fazında kalarak tekrar katılaştıran tozların karbonla kaplanması üzerinde durulmuştur. Deneyler (Ti_{0.36}Zr_{0.64})(V_{0.15}Ni_{0.58}Mn_{0.20}Cr_{0.07})₂ parçacıkları ile gerçekleştirilmiştir. Karbon kaynağı olarak da metan yerine asetilen gazı tercih edilmiştir. Toz besleme titreşimsel toz besleme cihazı ile sağlanmış, yaklaşık olarak 30 gr/dk ve 15 gr/dk olmak üzere iki farklı besleme hızı kullanılmıştır. Asetilen ise 1 sl/dk ile beslenmiştir. Reaktör 15 kW güç ile çalıştırılmıştır. Düşük plazma gücü ve yüksek besleme hızı, buhar fazına geçen toz miktarını minimize etme amaçlı olarak tercih edilmiştir. İncelenen tozlar, hemen plazmanın altında bulunan toz toplayıcısından ve göreceli olarak daha küçük tozların toplandığı siklon toplayıcısından alınmıştır.

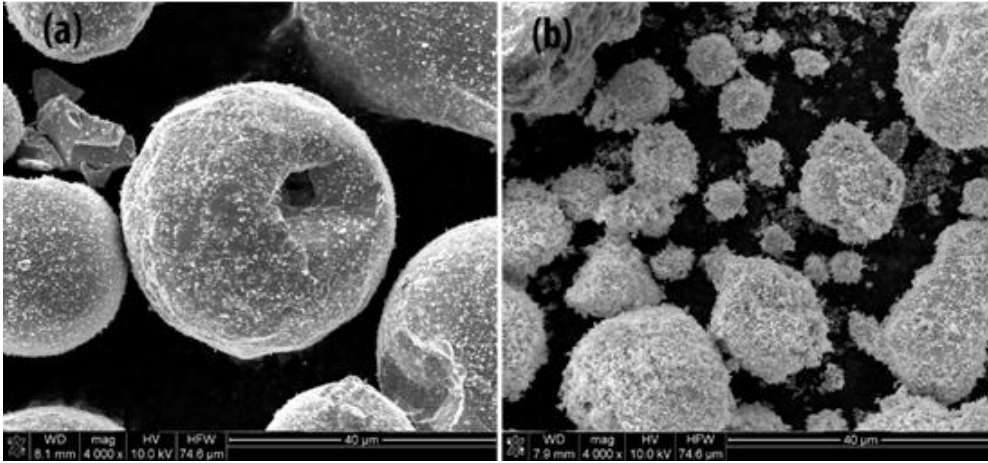
İlk deneyde yaklaşık olarak 29 gr/dk hız ile başlangıç tozları plazmaya beslenmiştir. Toz besleyiciye konan tozlar deney öncesi ve sonrası tartılarak gerçek besleme miktarları hesaplanmıştır. 110 gram toz beslenmesi durumunda, alt toplayıcıda 39,8 gr, siklon toplayıcıda 38,8 gr ve toz toplayıcıda 5,75 gram toz toplanmıştır. Yaklaşık olarak %76 verimle tozların toplandığı görülmektedir. Deney süresinin kısalığı düşünüldüğünde bu değer tatmin edici bulunmuştur. Başlangıç tozlarının plazma öncesi ve plazma sonrası morfolojileri Şekil 4.5'te görülmektedir. Beslenen tozların büyük oranda küreselleştiği görülmektedir. Yapılan görüntü analizinde alt toplayıcıdan elde edilen ortalama toz boyutunun 36 ± 17 mikron olduğu tespit edilmiştir.

Alt toplayıcıdan ve siklon toplayıcıdan toplanan tozlar arasındaki morfolojik farklar ise Şekil 4.6'de verilmiştir. Alt toplayıcı bölgesinde gaz akışı 90 derecelik bir dönüş yapmakta ve burada en iri tozlar akışı takip edemeyerek toplanmaktadır. Siklon toplayıcıda ise, tozlar aşağıya doğru yönlendirilmekte, en alt bölgede 180 derece dönüşle tekrar yukarı yönlendirilmektedir,(bakınız Şekil 2.1). Burada alt toplayıcıya göre daha ince ancak yukarı dönüşü izleyemeyecek kadar da iri olan tozlar toplanmaktadır. Yapılan analizde ortalama toz boyutu 17 ± 6 mikron olarak tespit edilmiştir. Siklon bölgesindeki tozların gaz fazından katılaştıran nano tozlar ile dekore oldukları görülmektedir.



Şekil 4-5 (a) Başlangıç tozlarının plazma öncesi ve (b) plazma sonrası (alt toplayıcı) morfolojileri

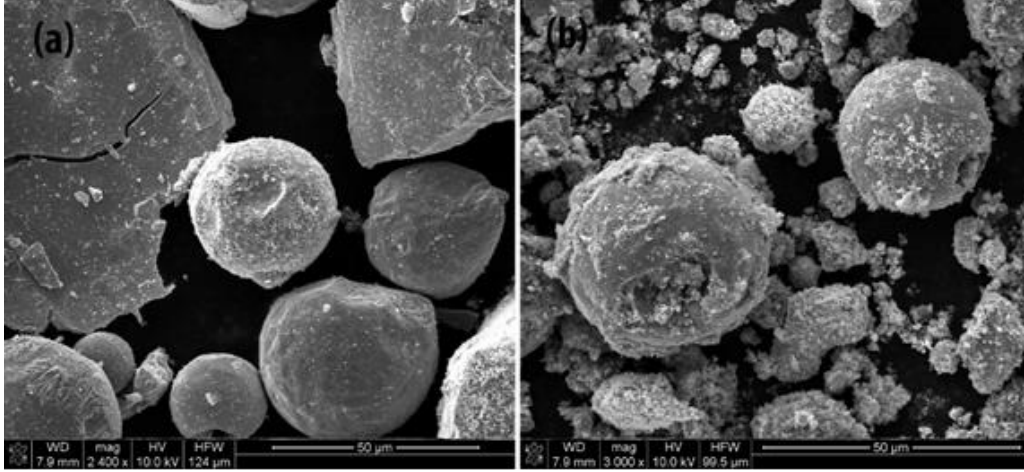
Takiben yapılan deneyde , toz besleme hızı biraz daha düşürülerek. 16 gr/dk' ya ayarlanmış ve asetilen beslenmiştir. Toplam 59,7 gram toz 1 sl/dk asetilen ile beslendiğinde, 24 gr toz alt toplayıcıda, 26,7 gr toz siklon toplayıcıda ve 6,5 gram toz toplayıcıdan alınabilmektedir. Eklenen asetilenden gelecek karbon miktarı da hesaba katıldığında %90 verimle tozların geri alındığı görülmüştür.



Şekil 4-6 (a) Alt toplayıcıdan ve (b) siklon toplayıcıdan alınan parçacıklarda SEM görüntüleri

Şekil 4.7 bu deneyde elde edilen tozların morfolojilerini göstermektedir. Daha düşük büyütme oranlarında alınan görüntüler üzerinde yapılan analizler, alt toplayıcıdaki ortalama toz boyutunun 36 ± 15 mikron ve siklon toplayıcıdaki boyutun da 14 ± 7 mikron olduğunu göstermiştir. Bu değerler asetilensiz besleme sonucu elde edilen değerlere oldukça yakındır. Siklon toplayıcıdaki değer biraz daha az olması (asetilensiz deneye göre) toz besleme hızı ile açıklanabilir. Daha az toz besleme durumunda, sabit plazma ısı

kapasitesinin tozların yüzeyinden daha fazla metali buharlaştırabilecek olması beklenmektedir. Alt toplayıcıdaki tozların morfolojik olarak asetilensiz deneylere benzediği görülmektedir. Siklondan alınan tozlar da benzer şekilde nano tozlar ile dekore edilmiş durumdadır. Siklonda, asetilensiz deneyden farklı olarak, kümelenmiş karbon yapılarının varlığı dikkat çekicidir.



Şekil 4-7 Asetilen ile beslenen AB2'nin (a) alttoplayıcıda ve (b) siklonda toplanan parçacıkları (SEM görüntüsü)

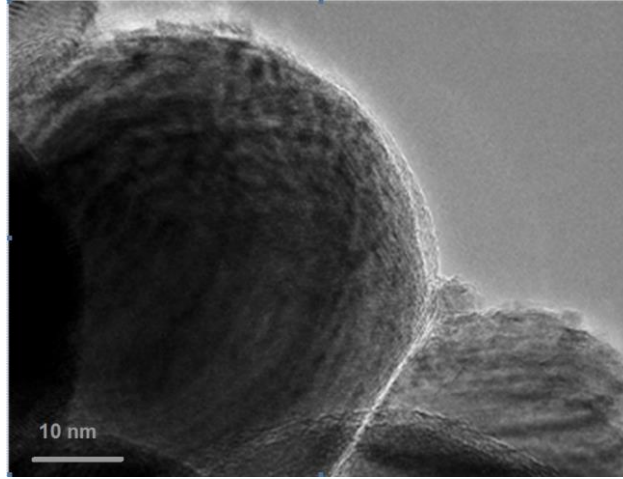
4.3 Ni Parçacıkların Karbonla Kaplanması

Gerek Mg₂Ni gerekse çok elementli alaşımların plazmaya beslenmesi elemental ayrışmaya neden olmaktadır. Bu ayrışma karbonla kaplama işlemlerini zorlaştırmakta, kaplamayı ancak iri parçacıklara uygulanabilir kılmaktadır. Saf metallerde şüphesiz böyle bir durum sözkonusu değildir. Bu nedenle nikelin nanoboyutta karbonla kaplanmasında bu zorluklar söz konusu değildir.

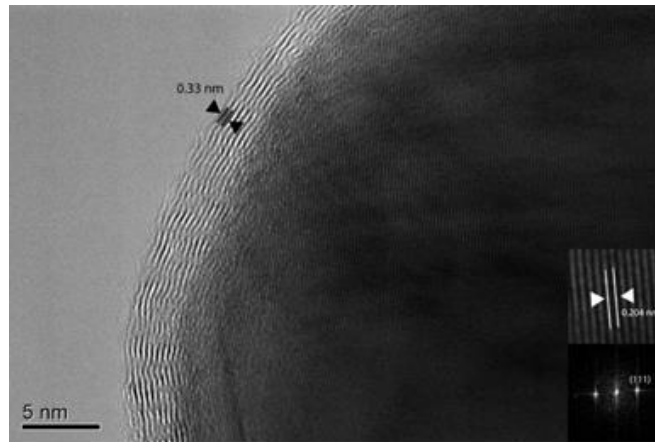
Ni nanoparçacıkların grafitle kaplanması amacıyla gerçekleştirilen çalışmada plazma sistemi 25 kW ve 0.97 bar basınçta çalıştırılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak metan (%99.5 saflıkta, Linde) nikel (% 99.9 , -325 meş, Höganäs,). Sistem tipik olarak 10 – 15 dakika çalıştırılmış ve numune toplanmıştır. Ni kabuklu parçacık üretiminde, besleme hız değerleri Ni için 3 g/dk ve metan için 2.5 sl/dk olarak seçilmiştir. Üst ve alt enjektörler sırası ile z=0 ve z= 372 mm konumunda tutulmuştur, Şekil 2.2,

Oluşturulan parçacıklar Jeol JEM2100F alan emisyonlu geçirimli elektron mikroskopunda incelenmiş bu amaç için az miktarda toz numune metanolde 5 dakika sonike edilmiştir. 10 dakikalık bekleme süresi ardından sıvıda 1-2 damla 200 meş' lik karbon gride damlatılmıştır. Numuneler TEM'de yüksek çözünürlükte incelenmiş ve kristal yapıdaki d-değerleri FFT görüntüleri üzerinde yapılmıştır.

Nikel ve metanın plazma üreticisine beslenmesi ile ağırlıklı olarak siyah görünümlü Karbon esaslı bir malzeme üretilmiştir. TEM görüntülerinde bu gözlemi doğrulamış çoğunlukla karbon esaslı malzeme gözlenirken yer yer nikel parçacıklara da rastlanmıştır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 Ni paracıklarını gösteren tipik sayılabilecek görüntülerdir. Bu görüntülerden de görüleceği üzere Nikel parçacıklar birkaç grafit tabakası ile sarmalanmıştır. Grafit tabakaları arası ölçülen mesafe 0.33 nm olup bu değer literatürde grafit için verilen değerle uyum halindedir(0.3347 nm, ICSD #031829). Parçacık içerisinde alınan latis görüntüsü düzlemler arası mesafe olarak 0.204 nm'lik bir değer vermektedir. Bu değer Ni (111) değeri ile uyum halindedir; 0.2041 nm (NIST #23929). Bu gözlemler 5-200 nm büyüklüğünde Ni parçacıkların 3-9 grafit katmanı ile sarmalanmış olarak başarı ile üretilmiş olduğüne işaret etmektedir.



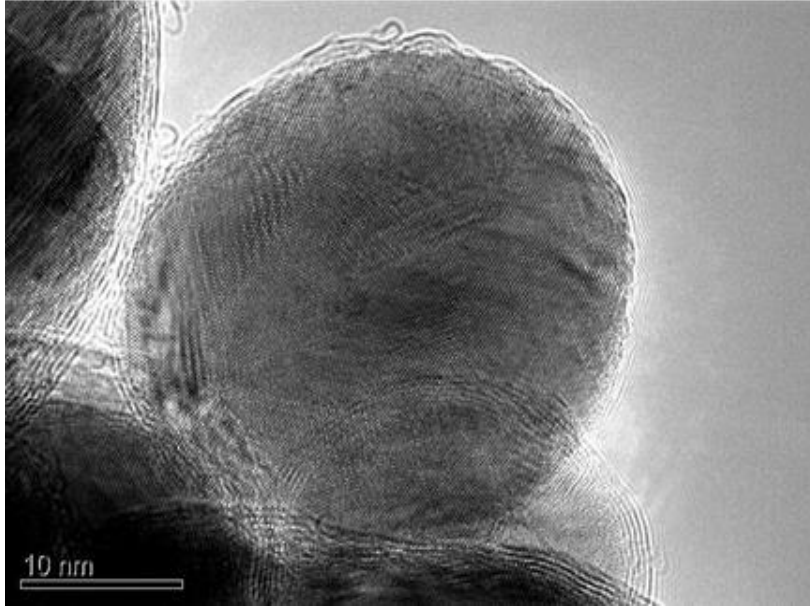
Şekil 4-8 Karbonla sarmalanmış Nikel nanoparçacıklar. Bu üretimde nikel üst enjektör, metan ise alt enjektörden beslenmiştir.



Şekil 4-9 7-9 tabaka grafitle sarmalanmış Ni nanoparçacığının yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü. Grafit kabuk ve nikel çekirdek sırası ile ($d_{002} = 0.3347$ nm, ICSD #031829), ($d_{111} = 0.2041$ nm, NIST #23929) ile uyum halindedir. Köşe resmi çekirdekten büyütülmüştür.

Yukarıda da değinildiği gibi numune sarmalanmış Ni parçacıklarına ek olarak serbest karbon ve çıplak nikel parçacıkları da içermektedir.

Nikel parçacıkların (35 parçacık üzerinde yapılan değerlendirme sonucu) 56 ± 35 nm nm lik ortalama büyüklüğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu gözlemler Ni' in üst, metanın ise alt enjektörle beslenmesi durumunda elde edilmiştir. Beslemenin ters çevrilmesi ile yapılan üretimde bezer gözlemler yapılmıştır. Şekil 4.10 bu şekilde metanın üst, nikelin ise alt enjektörden yapılması durumunda tespit edilen görüntüyü vermektedir.



Şekil 4-10 Karbonla sarmalanmış Nikel nanoparçacığının TEM görüntüsü. Bu parçacık metanın üst Ni ise alt enjektörle beslenmesi ile elde edilmiştir.

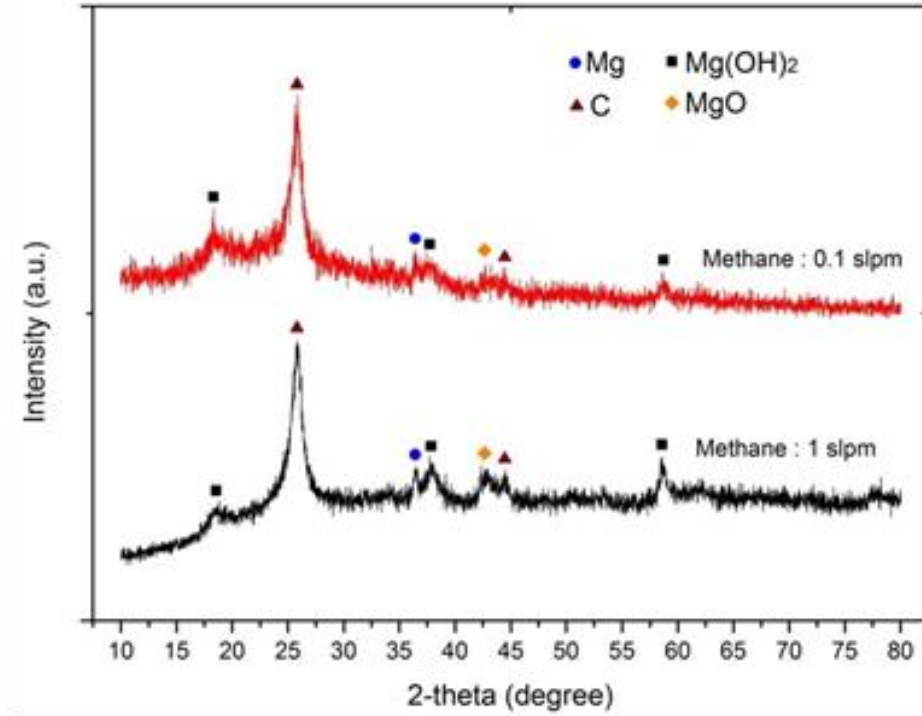
Yukarıdaki gözlemler nikelden kabuklu nanoparçacıkların üretiminin mümkün olduğunu bu üretimin beslemenin nereden yapıldığından bağımsız olarak rahatlıkla gerçekleştirilebildiğini göstermektedir. Bu çalışmada metan ve Ni sırası ile alt ve üst enjektörlerden beslenmiştir. Yapılan gözlem ayrı enjektör kullanımının gerekli olmayabileceği nikel ve metanın aynı enjektörden beslenmesi durumunda da bu üretimin başarı ile gerçekleştirilebileceğine işaret etmektedir.

Bu bağlamda belirtilmesi gereken diğer bir husus metan kullanımı durumunda nikel parçacıkların ortalama büyüklüğünde bir düşme olduğudur. Metan kullanılmaksızın yapılan üretimde Nikel parçacıkları aynı parametreler ile ortalama 80 nm büyüklüğünde olurken, metan beslemeli üretimde bu değer 56 nm 'ye düşmektedir. Bu gözlem metan kullanımının, oluşturulan karbon sarmalama ile Ni parçacıklarının büyümesini engellediği ve bu şekilde daha küçük parçacıkların oluşumuna olanak verdiğini göstermektedir.

4.4 Mg Parçacıkların Karbonla Kaplanması

Yapılan çalışma metan kullanmak sureti ile ısıl plazma ile karbonla sarmalanmış nikel nanoparçacıkların rahatlıkla üretilebildiğini göstermektedir. Çalışma magnezyumun nikel benzer tarzda tek parçacık olarak karbonla sarmalanmış olarak üretilmesinin zor olduğunu ortaya koymakta, ancak parçacıkların karbon anayapı içerisine gömülü olarak elde edilebilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Çalışmanın diğer bir tespiti ise metanla birlikte besleme durumunda elde edilecek parçacık boyutunun tek başına beslemeye oranla çok daha küçük olduğudur. Magnezyum için beslemede iki değer seçilmiştir. Bu değerler 0.25 g/dk ve 0.65 g/dk dır. Benzer şekilde metan besleme 0.1 ve 1 sl/dk olmak üzere iki değerde yapılmıştır.

Nikelde elde edilen başarılı sonuçları takiben magnezyumun kabuklu parçacık olarak üretilmesine geçilmiştir. Plazma sistemi Ni de olduğu gibi 25 kW ve 0.97 bar basınçta çalıştırılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak metan (%99.5 saflıkta, Linde) magnezyum (%99.8 saflıkta , -300 mesh, Alfa Aesar). Sistem tipik olarak 10 – 15 dakika çalıştırılmış ve numune toplanmıştır.



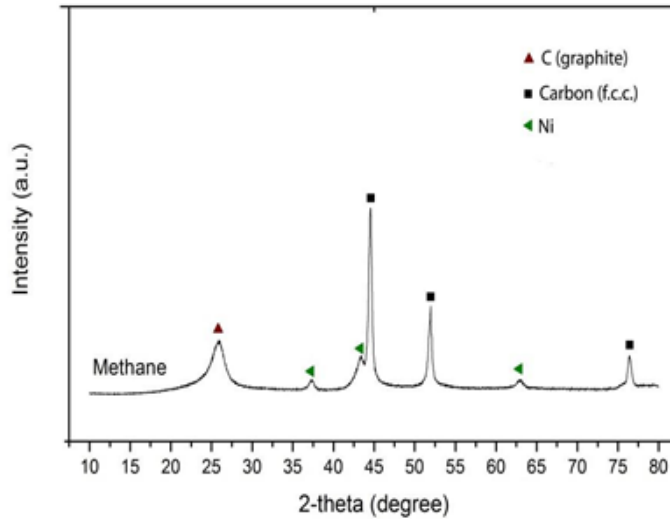
Şekil 4-11 Üst enjektörden Mg ve metanın birlikte beslenmesi ile elde edilen üretilen X-ışınları kırınımı. Besleme değerleri Mg için 0.25 g/dk ve metan için ise 1 sl/dk veya 0.1 sl/dk dir.

Magnezyum parçacıkları üretmek amacıyla yapılan deneylerde önce besleme hızı olarak Mg da 0.25 g/dk ve metanda 1 sl/dk seçilmiştir. Bu koşullarda yapılan üretimde elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı Şekil 4.11'de verilmektedir. Kırınım deseni elde edilen ürünün

çoğunlukla grafit olduğunu karbür oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir. Tespit edilen kırınım ürünün aynı zamanda Mg (ICSD# 076259) ve Mg(OH)₂ (ICDD# 7-0239) ve MgO (ICDD# 45-0946) içerdiğini göstermektedir.

Yukarıdaki kırınımında ana karbon kırınımı (2θ) 25.9° yer almaktadır. Bu açı (002) grafit (ICSD# 031829) için verilen 26.6° değeri ile kıyaslanmalıdır. Yapılan üretimde yüksek açılara doğru oluşan kayma turbostratik karbon oluşumuna işaret etmektedir. Üretimde (002) için ölçülen 0.3435 nm'lık değer grafit tabakasında eğilmeyi ve aynı zamanda düzgün olmayan tabakalaşmaya işaret etmektedir (Li vd. 2007).

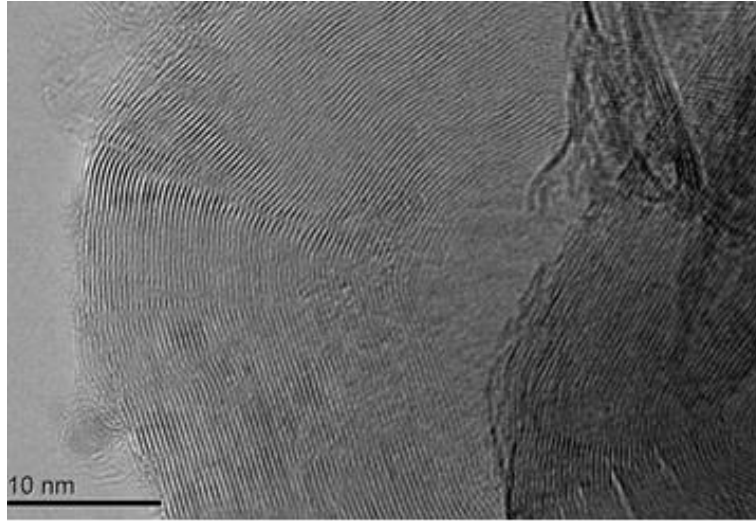
Yapılan bu tespitleri kontrol etmek amacıyla ayrı bir deney yapılmış ve bu deneyde sadece metan alt enjektörden beslenmiştir. Bu üretimden tespit edilen X ışınları kırınımı Şekil 4.12'de verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere X-ışınları yukarıda değinilen açılarda grafitten kırınım içermektedir. Şekil aynı zamanda Nikel kırınımları da içermektedir. Bu durum büyük bir ihtimalle önceki deneylerden sistem içerisinde kalan nikellerden diğer bir ifade ile sistemin kirlenmesinden kaynaklanmaktadır. X-ışınları bunlara ek olarak bir dizi kırınım daha içermektedir. Bu ilave kırınımlar elmas benzeri karbonla (ICSD #067787) uyum halindedir. Yüzey merkezli kübik (ymk) yapıda olan bu karbon türü daha önce benzer üretim koşullarında Frenklach vd. (1989) tarafından da gözlenmiştir. Bu üretimde ilginç olan ymk karbonun magnezyumla yapılan üretimde oluşmaması, sisteme tek başına metan beslenmesi ile durumunda oluşmuş olmasıdır.



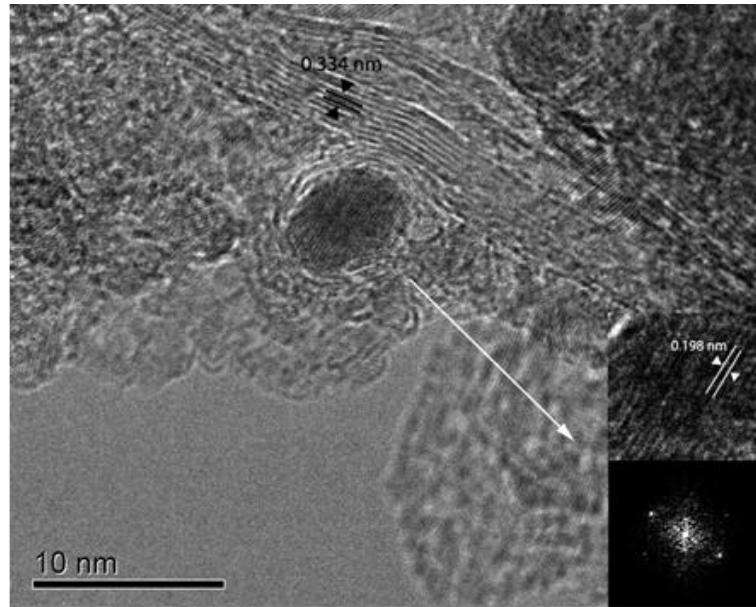
Şekil 4-12 Sadece metan beslenme durumunda elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı

Ürün üzerinde yapılan TEM gözlemleri yukarıda verilen X-ışınları gözlemleri ile uyum halindedir. Dolayısı ile numunenin önemlice bir kısmında Şekil 4.13'da verildiği gibi karbon esaslı malzeme gözlemlenmiştir. Numunenin önemlice bir kısmının karbon esaslı oluşu metalik içeriğin gözlenmesini zorlaştırmıştır. Şekil 4.14 karbon esaslı anayapı içerisinde rastlanan bir parçacığın TEM görüntüsünü vermektedir. Parçacık soğanımsı bir yapı

sergilemektedir. Parçacık çekirdeğinin FFT görüntüsü üzerinden yapılan analiz tabakalar arası mesafe olarak 0.198 nm'lik bir değer vermektedir. Tespit edilen bu değer magnezyumun (102) düzlemlerarası mesafesi ile (0.190 nm, ICSD# 076259) uyumludur. Soğanımsı kabukta ise tabakalar arası mesafe 0.334 nm'dir. Gene bu değer grafitin $d_{002}=0.3347$ (ICSD #031829) nm'lik değeri ile uyum halindedir. Şekilde görüldüğü üzere gözlemlenen bu parçacık karbon ana yapı içerisine gömülü olup nikeldeki gibi ayrı tek başına bir parçacık olmaktan uzaktır.

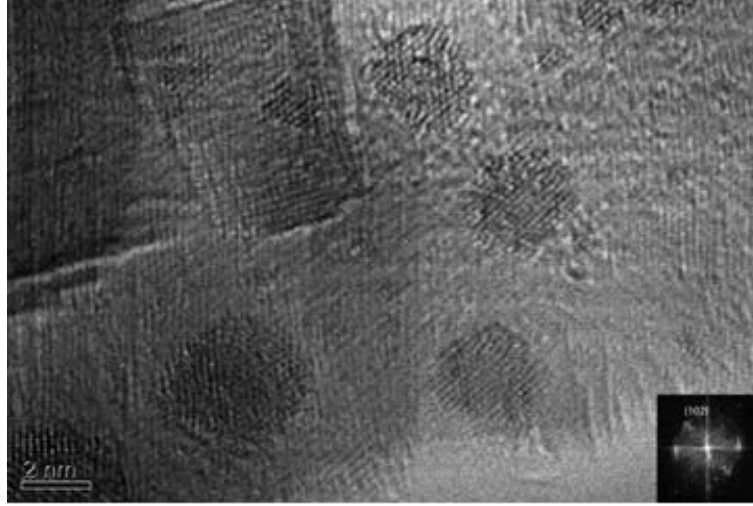


Şekil 4-13 Kristalen yapıdaki karbon yapıdan tespit edilen yüksek çözünürlüklü GEM görüntüsü



Şekil 4-14 Birkaç grafit tabakası ile sarmalanmış Mg nanoparçacıklarının GEM görüntüsü. Köşe resmi parçacığın büyütülmüş bir görüntüsünü ve FFT görüntüsünü vermektedir.

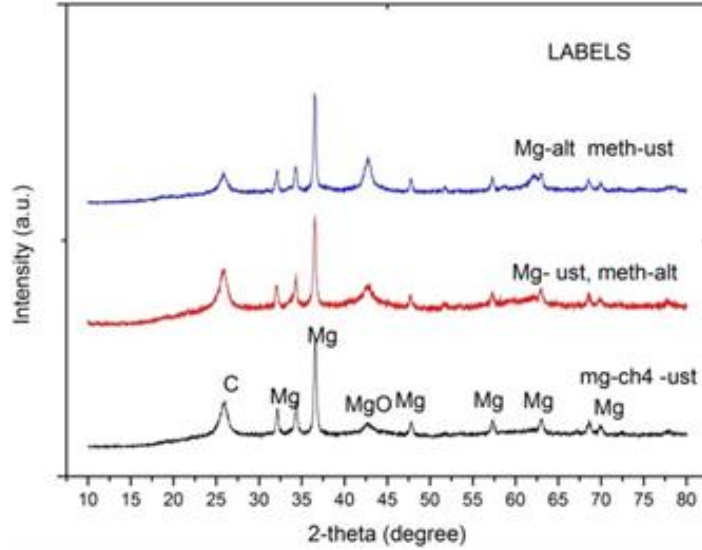
Yukarıda da belirtildiği gibi, metan besleme hızı 1 sl/dk iken elde edilen ürün çok az metalik içerik ihtiva etmekte büyük bir kısmı grafitten oluşmaktadır. Metalik içeriği arttırmak amacıyla deney tekrarlanmış ve bu sefer metan besleme hızı onda birine indirilerek 0.1 sl/dk ya getirilmiştir. Bu işlem sonucu tespit edilen X-ışınları deseni Şekil 4.11'e dahil edilmiştir. Bu üründe yapılan TEM incelemesinde kabuklu parçacık gözlenmemiş oluşan parçacıkların nispeten küçük olduğu ve karbon anayapı içerisinde gömülü olarak yer aldığı gözlenmiştir. Böyle bir parçacığa örnek Şekil 4.15'te verilmektedir. Bu görüntüde yer alan parçacıklar çok küçük olup boyutları 3-5 nm civarındadır. Çok küçük boyutları nedeni ile latis görüntülenmesi tam kesin sonuç vermemekle beraber ölçülen düzlemlerarası mesafe Mg' dan beklenen değere yakın bulunmuştur.



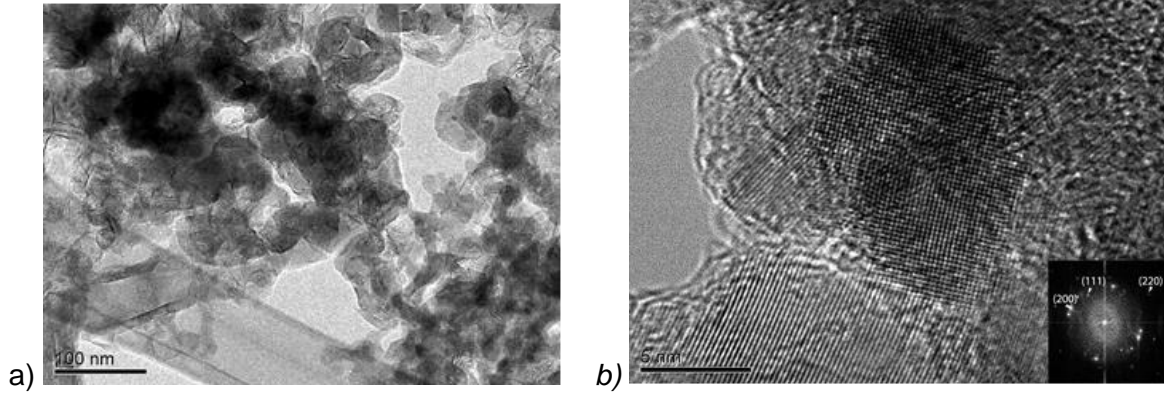
Şekil 4-15 Düşük metan besleme hızı ile üretilen üründe yüksek çözünümlü TEM görüntüsü. Köşe resmi FFT görüntüsünü göstermektedir.

Takip eden üç deneyde metan besleme hızını düşürmek yerine besleme orijinal değerinde tutulmuş bunun yerine Mg besleme hızı 0,25 g/dk' lık değer yerine 0.65 g/dk' ya artırılmıştır. Deneylerin ilkinde Mg ve metan üst enjektörden beslenmiştir. Şekil 4.16 elde edilen üründen tespit edilen X-ışınları kırınımını göstermektedir. Bu desende mevcut ana kırınımlar Mg, MgO ve grafitten oluşmaktadır. Takiben yapılan deneyde Mg ve metan sırası ile birinci üst ve ikinci alttan olmak üzere farklı enjektörlerden beslenmiş üçüncü deneyde ise besleme şekli tersine çevrilmiştir, Şekil 2.2. Bu koşullarda elde edilen sonuçlar yukarıda verilenlere çok benzer olmuştur. Tespit edilen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri Şekil 4.17(a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 4.17(b) grafit anayapı içerisine gömülü birkaç nanoparçacığı göstermektedir. Bu üründen tespit edilen X-ışınları kırınımı Şekil 4.16'de verilmektedir. Kırınım deseni değerlendirildiğinde Mg miktar olarak MgO dan daha fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Mg' un miktarca en yüksek olduğu durum Mg ve metanın üst enjektörden birlikte beslendiği durumdur.

Yukarıdaki tespitleri takiben karbonla korunmuş magnezyum parçacıkları elde etmek üzere bir dizi deney yapılmıştır. Deneylerde, magnezyum, ısıl plazmaya üst enjektörden beslenmiş ve besleme sırasında 5 sl/dk hızla argon gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Benzer sonuçlar vermesi nedeni ile alt enjektör kullanımından vaz geçilmiş ve karbon kaynağı olarak kullanılan metan gazı besleme öncesinde taşıyıcı gaza ilave edilmiştir. Diğer bir ifade ile magnezyum ve metal termal plazmaya birlikte beslenmiştir.



Şekil 4-16 Farklı besleme koşullarında elde edilen X-Işınları Kırınımı



Şekil 4-17 Mg nin üst ve metanın alt enjektörden beslendiği durumda üründen alınan örnekte tespit edilen TEM görüntüsü. (a) genel görünüm, b) grafit ana yapı içerisine gömülü MgO nanoparçacıklar. Köşe resmi MgO'nun FFT görüntüsünü vermektedir

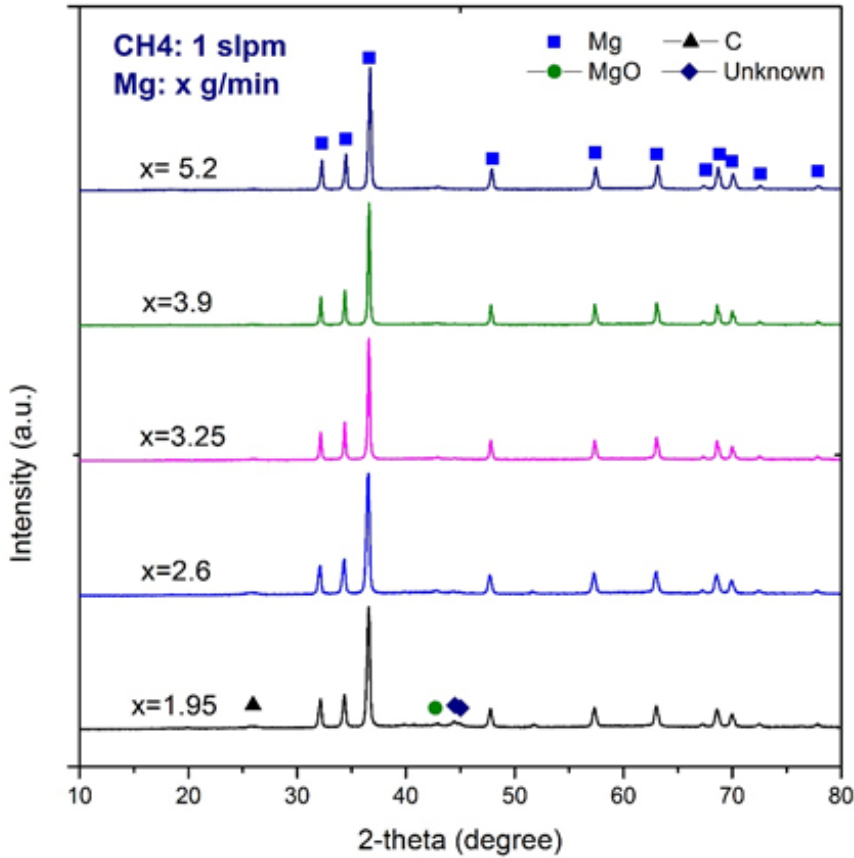
Bu deneyde plazma oluşturma gazı olarak %99.995 saflıkta Ar (15 sl/dk), perdeleme gazı olarak Ar (60 sl/dk) ve %99.995 saflıkta H₂ (6 sl/dk) karışımı kullanılmıştır. Soğutma gazı olarak %99.99 saflıkta azot gazı 150 sl/dk hız ile reaktöre gönderilmiştir. Reaktör 25 kW güç

ile çalıştırılmış, basınç ise atmosfer basıncının biraz altında, 0.97 bar olacak şekilde üretim yapılmıştır.

Başlangıç tozu olarak, %99,8 saflıkta magnezyum (-300 mesh, Alfa Aesar) ve karbon kaynağı olarak da metan gazı (CH₄, %99,5 saf, Linde) kullanılmıştır. Toz besleme titreşimsel toz besleme cihazı ile sağlanmış ve toz besleme hızları 1,95 gr/dk ile 8 gr/dk hızları arasında değiştirilmiştir, metan gazı için ise 0,1 standart litre/dakika (slt/dk) ile 1 slt/dk arasında değişen besleme hızlarında beslenmiştir.

Üretilen en ince tozların toplandığı toz toplama ünitesinden alınan tozlar, kontrollü bir şekilde hava ve su ile temas ettirilerek, yanma/oksitlenme eğilimleri hızlıca belirlenmiş, sonrasında XRD, SEM, Sievert yöntemleri ile analizler yapılmıştır.

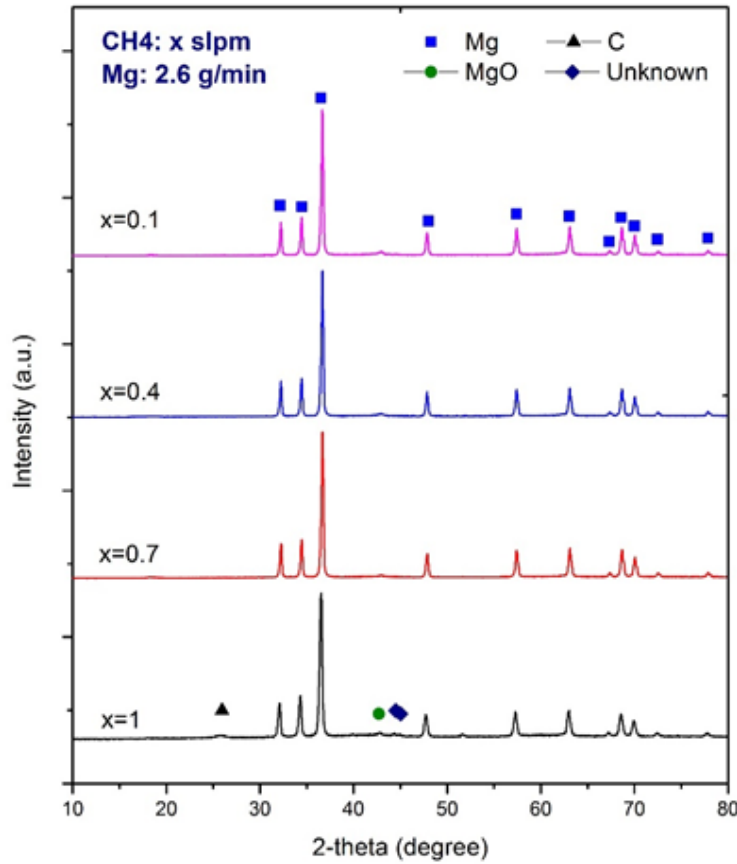
Yapılan ilk deney grubunda, metan besleme hızı sabit tutulmuş ve magnezyum besleme hızı sırasıyla 1,95; 2,6; 3,25; 3,9; 5,2; 6,5 ve 8 gr/dk olacak şekilde kademeli olarak arttırılmıştır. Üretilen tozlar havaya çıkarılıp, suyla temas ettirildiğinde 5,2 gr/dk değerine kadar yanmamış, 6,5 gr/dk ve 8 gr/dk deneylerinde ise tozlar hızlı bir şekilde parlayarak yanmışlardır. Yanmayan tozların XRD grafikleri Şekil 4.18'de verilmektedir.



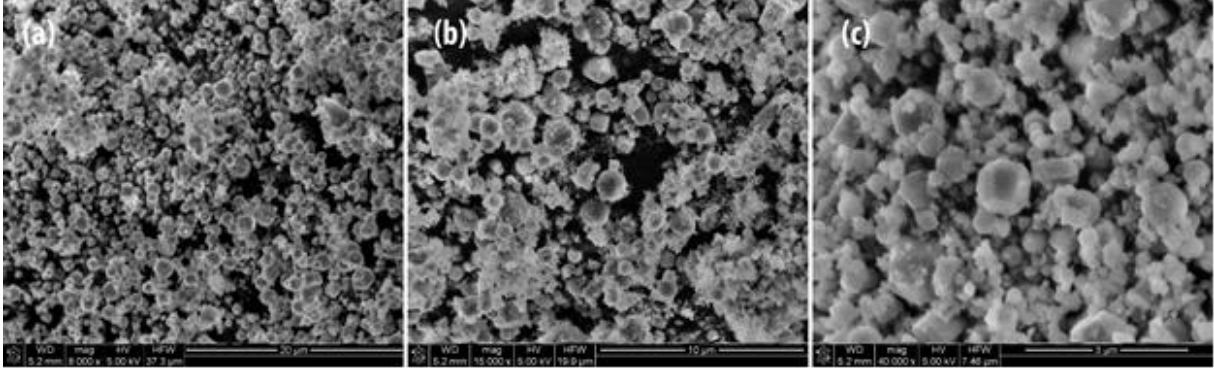
Şekil 4-18 Farklı magnezyum besleme hızlarında üretilen tozların hava ile teması sonrasında XRD grafikleri, (Metan besleme hızı 1 slt/dk).

Yukarıda yapılan gözlem, hava ortamında ani yanmaya karşı, plazma üretimi sırasında sisteme beslenen metan gazının belirli bir magnezyum besleme limit hızına kadar koruma sağladığını göstermektedir. 1 lt/dk metan hızı için bu değer 5,2 ile 6,5 gr/dk arasındadır. Bunun dışında, grafikler incelendiğinde XRD sonuçlarının çok benzer olduğu görülmektedir. Magnezyum besleme hızı arttıkça, karbon tepesinin şiddetinin giderek kaybolduğu görülmektedir. Bir diğer nokta da, artan Mg hızları ile Mg tepelerinin genişliğinin hafifçe artmasıdır. Artan magnezyum miktarının, magnezyum atomlarının ve ilk oluşan magnezyum parçacıklarının kendi arasındaki çarpışma miktarını arttırmış olması ve bununda kristal boyutunu etkilemiş olması olası bir ihtimaldir..

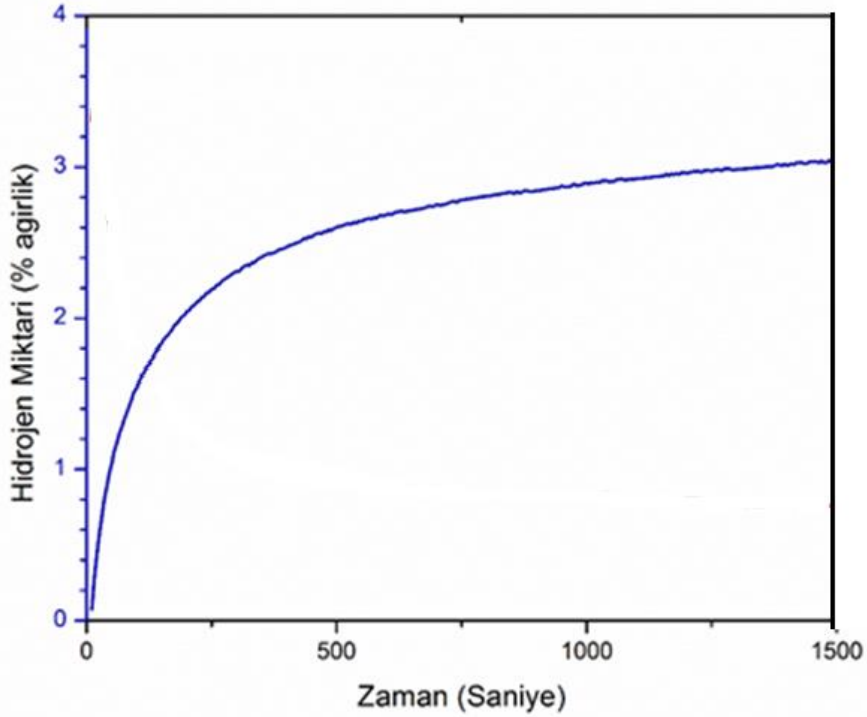
İkinci deney grubunda, metan besleme hızı değişken olarak alınmıştır. Magnezyum 2,6 gr/dk hızla plazmaya beslenirken, metan 1 slt/dk, 0,7 slt/dk, 0,4 slt/dk ve 0,1 slt/dk hızları ile plazmaya gönderilmiştir. Dört durumda da, hava ve su ortamında ani bir yanma gözlenmemiştir. Bu şekilde üretilen tozların XRD grafikleri Şekil 4.19'da verilmektedir. 1 slt/dk metan besleme durumunda gözlenen karbon tepesi 0,1 slt/dk durumunda neredeyse hiç gözükmemektedir. Yine de, var olan karbonun magnezyum yüzeyinde bir koruma sağladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4-19 Farklı metan debilerinde elde edilen tozların XRD grafikleri (Mg besleme hızı 2,6 gr/dk).



Şekil 4-20 Mg besleme hızının 2,6 gr/dk, metan besleme hızının ise 0,1 slt/dk olduğu deneyde üretilen tozların SEM imajları



Şekil 4-21 Mg besleme hızının 2,6 gr/dk ve metan besleme hızının 0,1 slt/dk olduğu deneyde üretilen tozların 340°C'de ve 20 bar denge basıncındaki hidrürlenme davranışı.

Üretilen tozlardan, Mg besleme hızının 2,6 gr/dk ve metan besleme hızının 0,1 slt/dk olduğu numunenin Sievert cihazında incelenmesi kararlaştırılmış, bu şekilde hava ortamındaki reaktifliği azaltılmış olan tozların hidrojen ortamındaki davranışının nasıl değiştiği görülmek istenmiştir. Öncesinde, tozların ortalama boyutunu görmek için SEM numuneleri karbon bant kullanılarak hazırlanmış, tozlar şarj problemi pahasına kaplanmadan, düşük voltaj altında SEM ile incelenmiştir. Tespit edilen görüntüler Şekil 4.20'de verilmektedir. Bu

deneyde, parçacık boyutunun çok değişken olduğu görülmektedir. Bulut yapıdaki karbon ağırlıklı yapıların metal parçacıkları çevrelediği ya da öbekler halinde toplandığı görülmüştür. Bunların dışında, nispeten büyük olan metal parçacıklardan 100 tanesi seçilerek büyüklükleri ölçülmüş ve ortalama değer 260 ± 175 nm olarak belirlenmiştir. Bu ölçümde nispeten büyük parçacıkların seçilmiş olması nedeni ile gerçek boyut verilen bu değerin altıdadır.

Üretilen bu tozlar, 25 bar hidrojen basıncı altında 340°C 'ye kadar ısıtıldığında hidrojenle reaksiyona girmemişlerdir. Sabit basınçta soğutma ve ısıtma uygulandıktan sonra da hidrojen almamaları üzerine, tozlar bilyeli değirmen ile kısa bir süre öğütülmüştür (15 dk). Öğütme sonrası tozların bir kısmı açık havaya çıkarılmış ve hava ile temas halinde tozların aniden parlayarak yandığı görülmüştür. Bu tozlardan 0.411 gramı hava görmeden Sievert cihazına aktararak 25 bar hidrojen altında 340°C 'ye kadar çıkarıldığında hidrojenle reaksiyona girmişlerdir. İki defa hidrürlenen ve dehidrürlenen tozların üçüncü hidrürlenme davranışı (340°C 'de) Şekil 28'de görülmektedir. Bu grafikte, tozların içerisine yerleştirilmiş termokupl'den gelen anlık toz sıcaklığı bilgisi de verilmiştir. Tozların hidrürlenme hızına kıyasla, dehidrürlenme hızının çok yavaş olduğu da gözlenmiştir.

Yukarıda gerek Mg_2Ni gerekse AB_2 gibi karmaşık kompozisyonların nanoboyutta karbonla enkapsülasyonunun mümkün olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte bu parçacıkların mikron boyutunda karbonla kaplanması şüphesiz mümkündür. Çalışma nanoboyutta ancak saf metallerin kaplanabileceğini göstermektedir. Nitekim bu çalışmada nikel çok başarılı bir şekilde tekil parçacıklar olarak grafitle sarmalanmış olarak elde edilmişlerdir. Magnezyum tekil sarmalanmış parçacık vermede nikel kadar başarılı olmamakla beraber, metanla plazmaya beslendiğinde koşulların ayarlanması ile 3-5 nm büyüklüğünde çok küçük parçacıkların eldesine olanak vermektedir. Gene koşulların ayarlanması ile birkaç yüz nanometrelik parçacıkların karbonla kaplanması mümkün gözükmektedir. Şüphesiz burada arzu edilir durum bu tür bir kaplamanın hidrojen geçirgen olması ama örneğin oksijeni veya $[\text{OH}]^-$ gurubunu geçirmemesidir. Bu çalışmada karbonla kaplı Mg hafifçe öğütülmek sürati ile aktive edilebilmiş ve bu şekilde karbon kaplı parçacıkların hidrojenle reaksiyonu mümkün kılınmıştır. Ancak aynı işlem nanoparçacıkları havada koruyamamış, parçacıklar hava ile reaksiyona girmiştir. Burada varılan önemli sonuç öğütmenin bir aktivasyon yöntemi olarak yeteri kadar hassas olmadığı grafitle kaplamada hata yapısının kontrolüne müsaade edecek farklı yöntemlerin kullanılmasına ihtiyaç olduğudur.

Kaynakça

- Berry, V., 2013, "Impermeability of Graphene and its Applications", *Carbon*, 62, 1-10
- Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., van der Zande, A.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G., McEuen, P.L., 2008, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets", *Nano Letters*, 8, 2458-2462
- Bogdanovic, B, Claus, Kh., Gurtzgen, S., vd.,1987,A New Pathway to Mg₂Ni and an Mg-Ni Carbide, *Journal of the Less-Common Metals* 131 163-172
- Bystrzejewski, M., Karoly, Z., Szepvolgyi, J., Huczko, A., Lange, H., 2011, "Continuous Synthesis of Controlled Size Carbon-Encapsulated Iron Nanoparticles", *Materials Research Bulletin*, 46, 2408-2417.
- Chaise, A., De Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., 2010, "Experimental and Numerical Study of a Magnesium Hydride Tank", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6311-6322
- Delhomme, B., Lanzini, A., Ortigoza-Villalba, G. A., Nachev,S., De Rango, P., Santarelli, M., Marty, P., Leone, P., 2013, "Coupling and Thermal Integration of a Solid Oxide Fuel Cell With a Magnesium Hydride Tank", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4740-4747.
- Frenklach, M., Kematich, R., Huang, D., Howard, W., Spear, K. E., Phelps, A. W., Koba, R., 1989J. Appl. Phys., 66, 395- 399
- Gattia, D.M., Montone, A., Pasquini, L., 2013, "Microstructure and Morphology Changes In Mgh₂/Expanded Natural Graphite Pellets Upon Hydrogen Cycling", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1918-1924
- Li, Z.Q., Lu, C.J., Xia, Z.P., Zhou, Y., Luo. Z., 2007, "X-ray Diffraction Patterns Of Graphite And Turbostratic Carbon", *Carbon*, 45, 1686-1695.
- Liu, Y.F., Pan, H.G., Gao, M.X., Wang, Q.D., 2011, "Advanced Hydrogen Storage Alloys For Ni/MH Rechargeable Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4743-4755
- Lu, A-H., Salabas, E. L., Schüth, F., 2007, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222- 1244
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., 2007, "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121
- Shcherbakova, L., Spodaryk, M., Solonin, Y., Samelyuk, A., 2013, "Effects of Particle Size and Type of Conductive Additive on the Electrode Performances Of Gas Atomized AB(5)-Type Hydrogen Storage Alloy", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 38, 12133-12139
- Zhu, W.,Ren, J., Gu, X. vd.,2011, "Synthesis of hermetically-sealed graphite-encapsulated metallic cobalt (alloy) core/shellnanostructures", *Carbon*, 49, 1462-1472
- Zhuang, X.Y., Zhang, Y., Zhu, Y.F., Qu, Y., Zhan, L.Y., Wan, N., Cheng, H.H., Guo, X.L., Chen, J., Wang, Z.M., 2015, "The Effects of Pd and/or Zr Additives on the Structures and Cyclic Stabilities Of Mg₅₀Ni₅₀-Based Electrode alloys", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2768-2774

EKLER

EK-I Mg-50%Ni Alaşımının Mekanik Öğütme ile Sentezi ve Karakterizasyonu

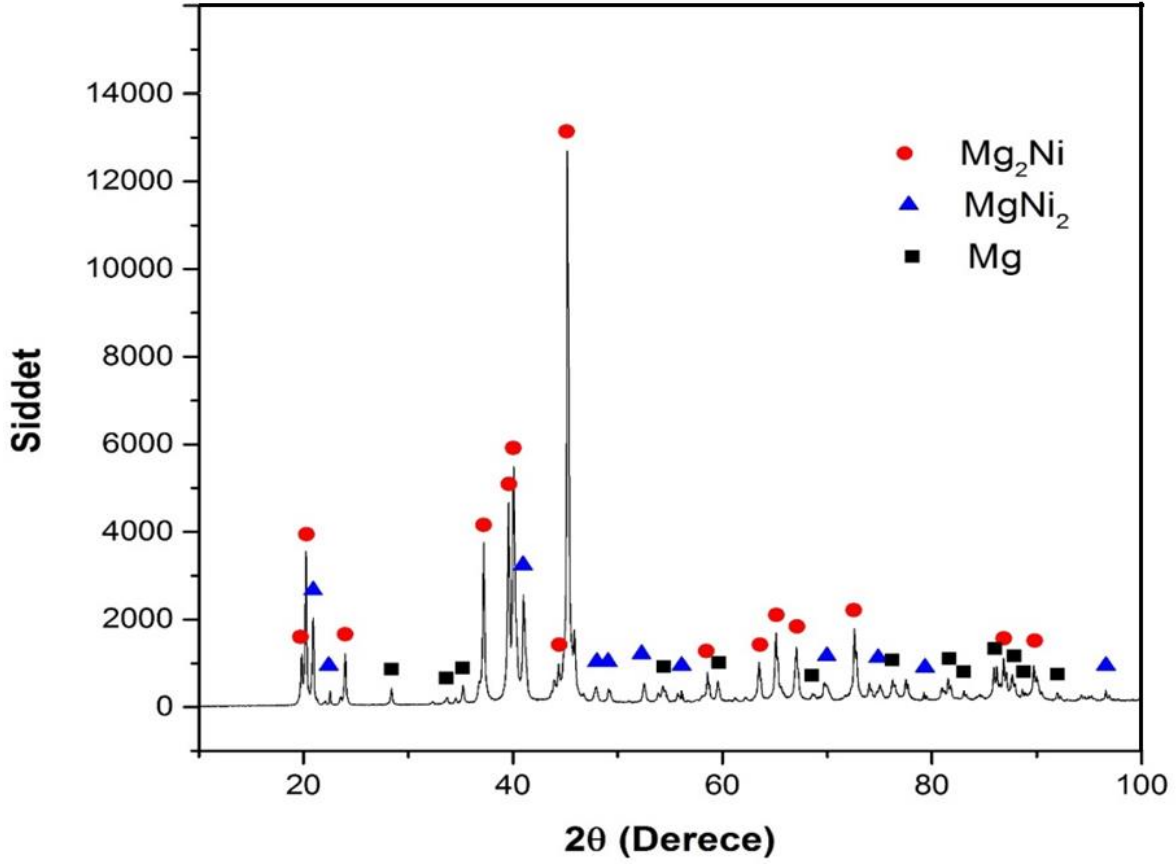
Bu çalışmada Mg-50%Ni alaşımı endüksiyon ergitme ile elde edilen bir Mg-Ni alaşımına yeterli Ni ilavesi elde edilmiştir. Alaşım doğrudan, hidrojen altında ve Ar-%35 H₂ altında mekanik öğütme ile elde edilmiştir. Amorfa en yakın yapı Ar-%35 Hidrojen altında elde edilmiştir. Elde edilen alaşımında yapılan öninceleme alkalın ortamda elektrolitle reaksiyon nedeni ile alaşımın yeterli iletken olmadığı için elektrokimyasal olarak şarj edilemediğini göstermiştir.

Alaşımı hazırlamak üzere Mg ve Ni 10 mm boyunda parçacıklar olarak kesilerek hazırlanmıştır. Ergitme sırasında bir miktar Mg' un buharlaşacağı düşüncesi ile Mg olması gerekenden bir miktar fazla tutulmuştur. Bu amaçla 250 g Mg ve 302 g Ni kullanılarak karışım hazırlanmış ve sonuç olarak 541 g alaşım elde edilmiştir. Alaşım üretimi işlemleri sırasında, fırın Ar gazı ile doldurularak iki kez 2×10^{-2} mbar vakuma alınmış takiben 7 bar Ar yüklenmiş ve ergitme işlemine geçilmiştir.



Şekil Ek-1.1 İndüksiyon ergitme yöntemiyle üretilmiş olan Mg-Ni alaşımı

Elde edilen alaşım Şekil Ek-1.1 de verilmektedir. Alaşım öğütülmek sureti ile toz haline getirilmiştir. Üretilen alaşımında tespit edilen XRD diyagramı Şekil Ek-1.2 'de verilmektedir. Görüldüğü gibi üretilen alaşımında Mg₂Ni ve MgNi₂ olmak üzere iki baskın faz gözlemlenmektedir. İlave olarak çok az miktarda Mg fazının var olduğu anlaşılmaktadır. Tespit edilen kırınım üzerinde yapılan Rietveld analizi alaşımın ağırlıklı olarak Mg₂Ni (%63) olduğu ancak küçümsenmeyecek miktarda da MgNi₂ (%21.44) içerdiği görülmektedir.

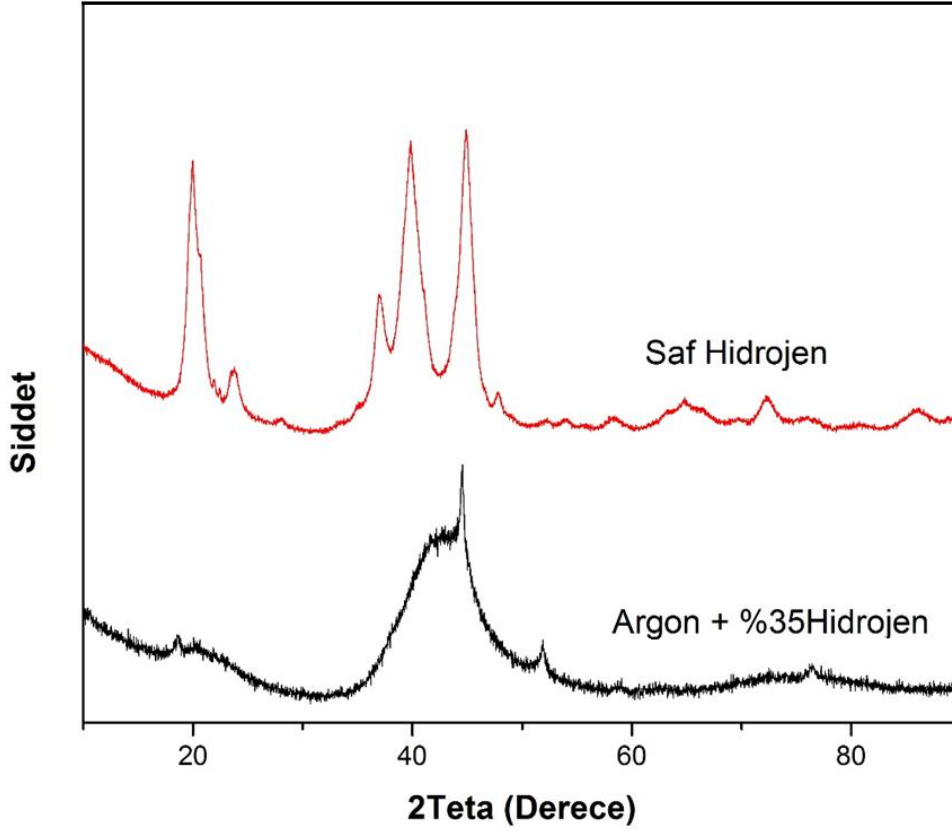


Şekil Ek-1.2 Mg-Ni alaşımasının X-ışınları kırınım deseni

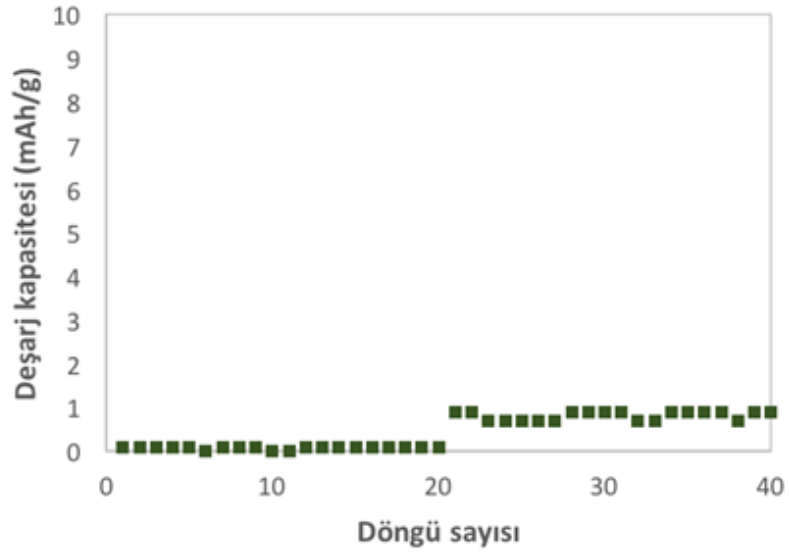
Üretilen Mg-Ni alaşımı kullanılmak suretiyle hedef kompozisyon Mg-50%Ni olacak şekilde alaşıma Ni ilavesi yapılmış ve elde edilen toz karışımı top:toz oranı 20:1 olacak şekilde mekanik öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme Retsch PM400 gezegen değirmeni kullanılmak sureti ile 250 devir/dk hızla toplam 48 saat sür ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan bu işlemde tozların yeteri kadar korunamadığı oksitlendiği tespit edilmiştir. Bunun üzerine tozların hidrojen gazı altında öğütülmesi yoluna gidilmiş ve tozların hidrülmesi ile öğütmenin de daha etkili olacağı öngörülmüştür. Bu amaçla öğütme kabı modifiye edilmiş hazırlanan aynı karışım Ar-%35 hidrojen ortamında 10:1 top:toz oranında bu sefer 400 devir/dk hızla 50 saat öğütülmüştür. Aynı işlem ikinci bir kez bu defa H₂ ortamında tekrarlanmıştır. Bu iki işlem sonucu elde edilen tozlardan tespit edilen x-ışını kırınımı desenleri Şekil Ek-1.3 'te verilmektedir.

Şekilde görüleceği üzere saf H₂ yerine Ar-%35 hidrojenin ortam olarak yapısal inceltmeden daha etkin olduğu görülmektedir. Saf hidrojen atmosferinde öğütülen Mg-50%Ni karışımı kırınım tepelerini bir miktar genişleme ile muhafaza ederken, Ar-535 hidrojen altında öğütülen numunede kırınımları büyük oranda birleştirip çok yaygın bir hal almıştır.



Şekil Ek-1.3 Saf hidrojen ve Ar-%35H₂ atmosferinde öğütülmüş Mg-Ni tozlarına ait X-ışınları kırınım desenleri



Şekil Ek1.4 NAFION ile kaplanan Mg-Ni alaşım elektrotunda boşaltma kapasitesi-döngü sayısı eğrileri



Yapılan deneyler olumlu sonuç vermemiş, elektrodun şarj edilmesinde sorunlar yaşanmıştır. Bu durum hazırlanan peletin alkalın ortamdaki etkilenerek yalıtkan bir tabaka oluşturmasına bağlanmıştır. Bunun üzerine koruma amaçlı olarak peletin elektrokimyasal ölçüm öncesi nafion'la kaplanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla isopropil alkolle %5'lik bir nafion çözeltisi hazırlanmış ve bu solüsyon damlatma yöntemi ile pelete 5 kat oluşturacak şekilde uygulanmıştır. Bu tarzda Ar-%35 Hidrojen altında öğütülen numunedeki hazırlanan örnekte tespit edilen deşarj kapasitesi-döngü eğrişisi Şekil Ek1-4 de verilmektedir. Görüldüğü üzere kapasite yok denecek kadar azdır. Bu durumun nafion'un yeteri kadar aktive edilememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

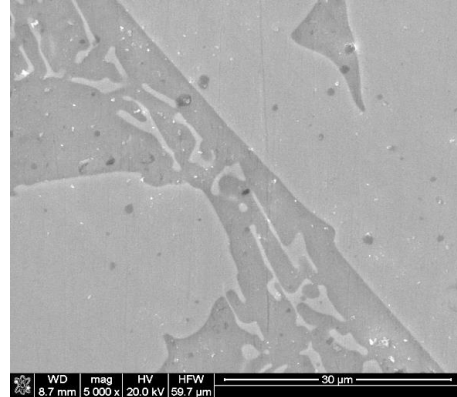
EK-II Mg-Cu Alaşımının Mekanik Öğütme ile Sentezi ve Karakterizasyonu

Alaşımı hazırlamak üzere Mg ve Cu 10 mm boyunda çubuklar şeklinde kesilerek hazırlandı. Ergitme sırasında bir miktar Mg' un buharlaşacağı düşüncesi ile Mg olması gerekenden bir miktar fazla tutuldu. Bu amaçla 235 g Mg ve 314 g Cu kullanılarak toplam 549 g alaşım hazırlandı. Alaşım Linn High Therm indüksiyon ergitme fırınında grafit pota kullanılmak sureti ile hazırlandı. Bu amaçla fırın Ar gazı ile doldurularak iki kez 2×10^{-2} mbar vakuma alındı. Takiben fırın 7 bar Ar yüklenmiş ve ergitme işlemine geçilmiştir. Elde edilen alaşım kırılgan özellikte olup kolaylıkla ufalanabilmektedir, Şekil EK-2.1

Üretilen alaşımda tespit edilen Rietveld çözümlenmiş XRD diyagramı Şekil Ek-2.1 'de verilmektedir. Görüldüğü gibi üretilen alaşımda iki faz mevcuttur. Bu fazlardan biri üretimle hedeflenen Mg_2Cu diğeri ile $MgCu_2$ dir. Rietveld çözümlenmesi ile elde edilen kafes parametreleri ve faz oranları Çizelge Ek-2.1 de verilmektedir. Görüldüğü üzere alaşım ağırlıkça % 81 Mg_2Cu , %19 da $MgCu_2$ içermektedir.. İki fazlı yapı SEM gözlemleri ile de doğrulanmıştır, Şekil Ek-2.2.



(a)

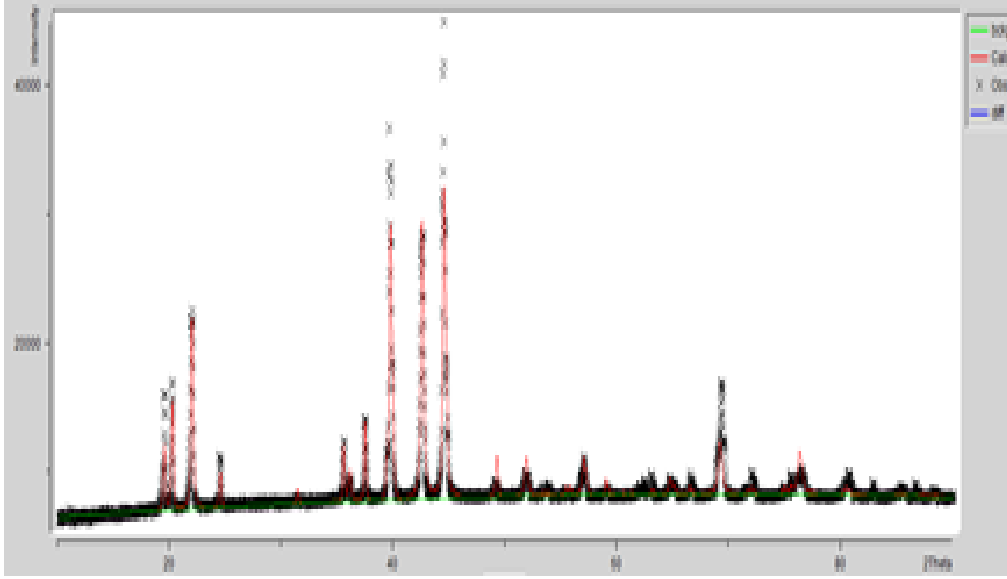


(b)

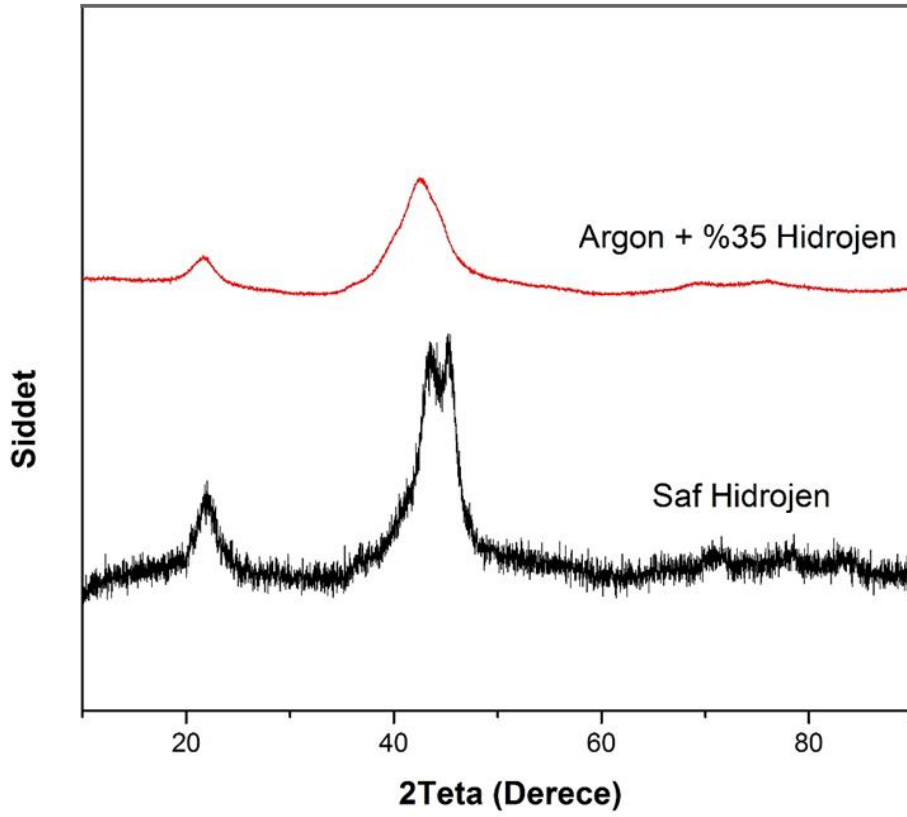
Şekil Ek-2.1 Elde edilen Mg-Cu alaşımında a) katılma sonrası kırılmış silindirik blok kırılma yüzeyi b) Metalografik olarak hazırlanmış parçacıkta tipik bir içyapı. Yapı malzemenin iki fazlı olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge Ek2.1 Mg-Cu da faz oranları ve kafes parametreleri.

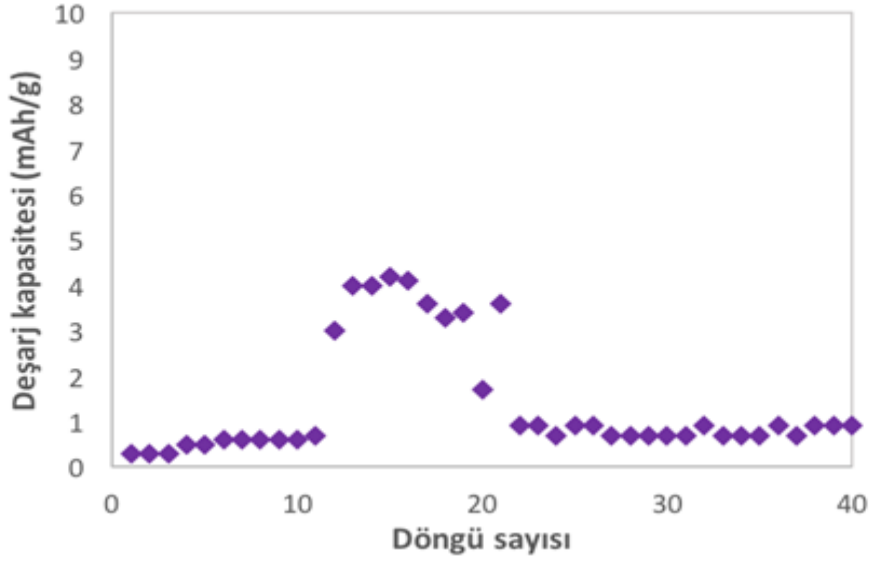
Faz	Kütlece %	Kristal yapı	Kafes parametreleri (Å, °)			
			a	b	c	α β γ
Mg_2Cu	81	Ortorombik	5.260	9.036	18.312	90, 90, 90
Cu_2Mg	19	Kübik	7.052	7.052	7.052	90, 90, 90



Şekil Ek-2.2 Üretilen Mg-Cu'da Rietveld'le çözümlenmiş X-ışınları kırınım deseni



Şekil Ek-2.3 Mg-Cu alaşımının argon altında ve hidrojen ortamlarında öğütülmesiyle elde edilen X-ışınları kırınım deseni



Şekil Ek-2-4 NAFION ile kaplanan Mg-Cu alaşım elektrotunda boşaltma kapasitesi-döngü sayısı eğrileri

Üretilen Mg-Cu alaşımı kullanılmak sureti ile hedef kompozisyon Mg-50 %Cu olmak üzere Mg ilavesi yapılmak sureti ile toz karışımı hazırlanmıştır. Hazırlana toz 10:1 top:toz oranı ile 400 devir/dk hızla toplam 50 saat süre ile özel hazırlanmış hazne içerisinde öğütülmüştür. Hazne seçilen atmosfer altında öğütmeye müsaade etmekte olup, bu çalışmada öğütme Ar-%35 hidrojen atmosferinde ve saf hidrojen atmosferinde olmak üzere iki farklı türde gerçekleştirilmiştir

Öğütmeler sonrası elde edilen tozlardan alınan x-ışını kırınımı desenleri Şekil Ek 2.3 'te verilmektedir. Öğütme her iki koşulda da benzer sonuç oluşturmuş, ancak kırınım deseni argon-%35 hidrojen ortamında öğütmenin amorf daha yakın bir malzeme verdiği doğrulamıştır

Elektrokimyasal ölçümlerde Mg-esaslı (1:3 oranında) aktif toz: nikel toz karışımı 10 mm çapında peletler halinde 400 MPa basınç altında preslenmiştir.. Karşı elektrot olarak nikel levha kullanılırken, ölçümler 6 M KOH içerisinde 8 saat 50 mA/g akım yoğunluğunda dolum ve aynı akım yoğunluğunda Hg/HgO referans elektrota göre 0.6 Vah kadar boşaltma yapılmıştır.

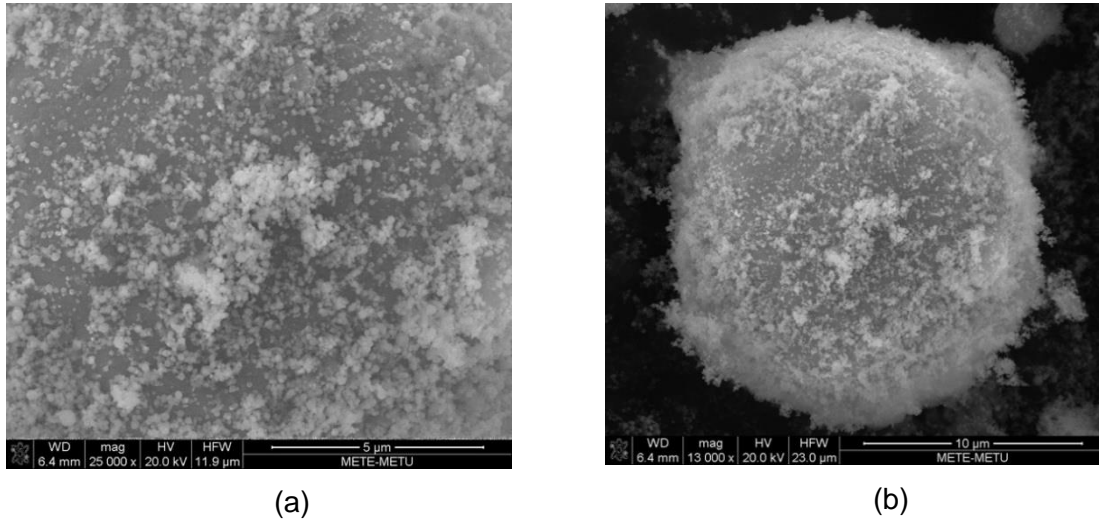
Ar-%35 hidrojen ortamında öğütülen numune elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Ancak elektrodun şarj edilmesi mümkün olamamıştır. Bunun üzerinde, hazırlanan pelet nafionla kaplanmıştır. Bu amaçla isopropil alkolde %5 NAFION çözeltisi kullanılarak pelete damlatma yöntemi ile 5 kat kaplama yapılmıştır. Elde edilen deşarj kapasitesi döngü eğrisi Şekil Ek-2.4da verilmektedir. Görüleceği üzere 10 üzerinde döngü sonrası düşük bir kapasite oluşmakta ancak bu kapasite 20 döngü sonrası neredeyse kaybolmaktadır.

Üretilen numunelerde kapasite elde edilememesi nafion'un yeteri kadar aktive edilemeyeşine bağlanmıştır.

EK-III Plazma ile Proses Edilmiş $(\text{TiZr})(\text{VNiMnCr})_2$ Alaşımında Elektrokimyasal Hidrojen Depolama

AB_2 malzemenin $-(\text{Ti}0.36\text{Zr}0.64)(\text{V}0.15\text{Ni}0.58\text{Mn}0.20\text{Cr}0.07)_2$ - plazmaya beslenmesi ile ana olarak iki gurup malzeme elde edilmiştir. Toz toplayıcısından elde edilen parçacıklar nano boyuttadır. Diğer taraftan siklondan toplana parçacıklar ise Şekil Ek-3-1'te gösterildiği gibi daha iridir.

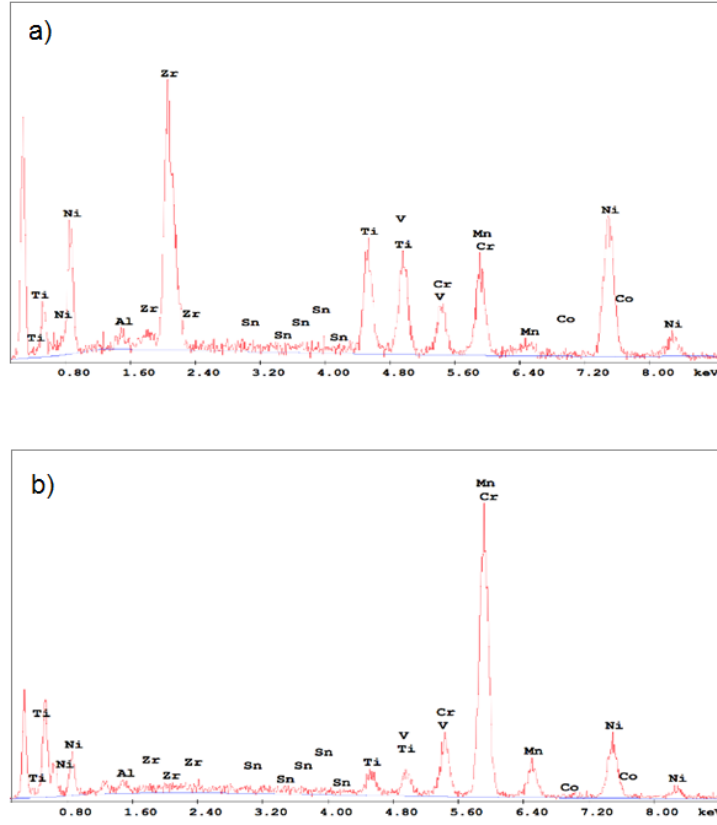
Şekil Ek-3-2'te plazmadan geçirilmiş toz toplayıcısından elde edilen parçacıklarda tespit edilen EDS analizini göstermektedir. Bu şekilde ayrıca başlangıç tozlarında tespit edilen EDS sonuçları da dahil edilmiştir. Görüldüğü üzere parçacıklarda dikkate değer bir kompozisyon değişikliği oluşmuştur. Plazma sonrası tozların Zr ve Ti 'ca fakirleştiği buna karşılık özellikle Mn' ca zenginleştiği anlaşılmaktadır.



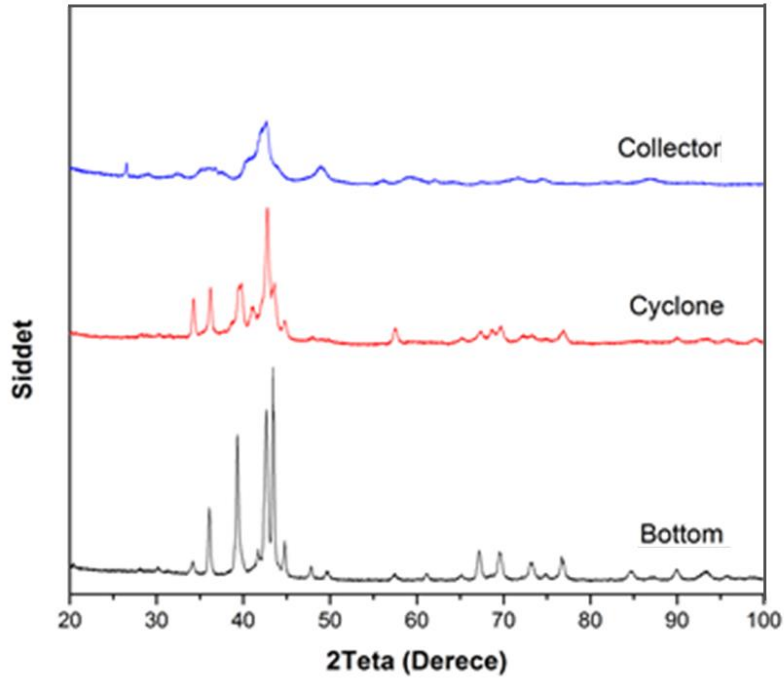
Şekil 3.1 Plazmadan geçirilmiş AB_2 toza ait (a) toz toplayıcısından ve b) siklondan elde edilen parçacık görüntüleri

Oluşan kompozisyon değişikliği elde edilen tozlarda yapısal değişikliğe de neden olmuştur. Şekil Ek-3.3 üreteç altında , siklonda ve toz toplayıcıda birken tozlardan tespit edilen X-ışınları kırınımını vermektedir. Görüldüğü üzere özellikle toz toplayıcıda aşırı genişlemiş pikler yer almakta yer yer yeni pozisyonlarda yaygın pikler gözlenmektedir

AB_2 tozlardan toz toplayıcıda toplanan tozlardan elektrot hazırlanmış ve elektrokimyasal olarak test edilmiştir. Tozların yükleme sırasında akım çekmekte ancak boşaltımda bir kapasite vermemektedir. Bu durum kompozisyon farklılaşmasının bir sonucu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil Ek-3.2 Başlangıç AB_2 tozlarında ve plazmadan geçirilen tozlarda tespit edilen EDS spektrumu a) başlangıç malzemesinden b) Toz toplayıcıdan elde edilen parçacıklardan tespit edilen analiz



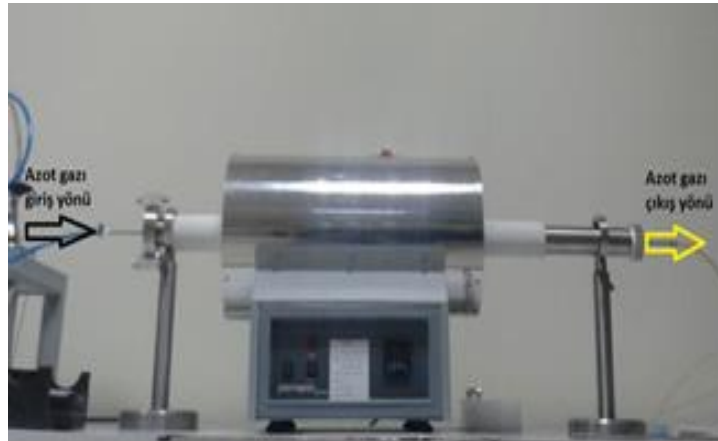
Şekil Ek-3.3 Plazmadan geçirilmiş AB_2 toza ait toz toplayıcıdan, siklondan ve alt toplayıcıdan elde edilen X-ışını kırınım desenleri

EK-IV Plazma Dışı Yöntemlerle Mg/Karbon ve Mg₂Ni/Karbon Parçacıkların Üretimi

Parçacıkların plazma dışı yöntemler ile karbonla kaplanması mümkündür. Parçacıkların karbonla kaplanmasında güdülen amaç gaz fazında hidrojen depolama ile elektrokimyasal hidrojen depolamada farklılık göstermektedir. Gaz fazında depolamada amaç parçacıkların oksijenle reaksiyonunun engellenmesi ve bu şekilde hidrojen depolayıcı malzemelerin hava ortamında işlem görmesine olanak vermektir. Parçacıkların NiMH pillerde negatif elektrot malzemesi olarak kullanılması durumunda karbon kaplamada amaç daha kapsamlıdır. Bu amaçlardan biri parçacığın hidrojen geçişine müsaade ederken elektrolitten izole edilmesi ile korozyonun engellenmesi, diğeri ise hidrür halde düşük olan elektriksel iletkenliğim oluşturulan sarmalayıcı karbon ile artırılmasıdır. Mg ve Mg esaslı parçacıkların karbon ile kaplanmasında kullanılacak yöntemlere ilişkin literatür araştırması 2. ara raporda verilmişti. Bu nedenle bu raporda sadece deneysel çalışma üzerinde durulacak literatür araştırması tekrarlanmayacaktır. Bu çalışmada sadece saf magnezyumun kaplanması üzerinde durulmuş, kaplamanın başarısı elektriksel direnç ölçümü ve kaplanmış tozların 6 M KOH ortamında reaksiyona girme eğilimi belirlenmek sureti ile tespit edilmiştir.

Deneysel Yöntem

Mg parçacıkların karbonla kaplanması için kullanılan düzenek Şekil Ek-4.1'de verilmektedir. Bu düzenek basitçe bir tüp fırına yerleştirilmiş paslanmaz çelik reaktörden ibarettir. Kullanılan kaplama yöntemi solvotermal esaslı olup işlem basitçe karbon kaynağının uygun bir çözücü içerisinde çözündürülmesini ve kaplanacak tozların bu çözeltiye ilavesi esasına dayanmakta, kurutma ile jel/hamur haline gelen karışımın reaktör içerisinde kalsine/pirolize edilmesi şeklindedir.



Şekil Ek-4.1 Karbon kaplamada kullanılan tüp fırın düzeniği.

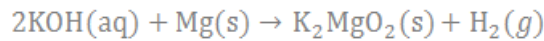
Kaplama işlemi sonrası kaplama etkinliğini incelemek üzere elektriksel direnç ölçümü yoğunlukla kullanılan bir yöntemdir (Chandrakala vd. 2013, Han vd. 2001, Heo vd. 2013). Bu çalışmada direnç ölçümü kaplama işleminin başarısını takip amacıyla kullanılmıştır. İşlemin başarılı olması durumunda oluşacak olan karbon iletken bir malzeme olduğu için düşük direnç değerleri verecektir. Özellikle kaplanacak tozların yalıtkan olması durumunda karbon kaplamanın yüksek iletkenlik vermesi beklenmektedir. Tozların iletken olması durumunda ise beklenti dirençte bir artış olmaması şeklindedir.

Direnç ölçümü için tipik olarak 0,6 gr. Mg toz kullanılmıştır. Kaplama işleminden geçirilmiş bu tozlar 100 MPa altında preslenerek 18 mm. çapında yaklaşık 1 mm. kalınlığında tablet haline getirilmiştir. Direnç ölçümü için 4 problu yöntem kullanılmıştır. Şematik olarak Şekil Ek-4.2'de gösterilen bu yöntemde eşit aralıklı olarak yerleştirilen dört elektrot numuneye belirli bir baskı uygulamakta ve bu şekilde elektrotların numuneye iyi teması sağlanmış olmaktadır. Bu yapı içerisinde numuneye dıştaki iki elektrottan küçük bir akım uygulanmakta (10 mA) ve bu akım altında içindeki iki elektrotta oluşan potansiyel farkı okunmaktadır. Malzemenin direnç değeri ölçülen potansiyel değeri ve geçen akımdan hesaplanabilmektedir. Bu şekilde ölçülen direnç değeri öz dirence

$$\text{Yüzey Direnci} = 2 \times \pi \times s \times \frac{V}{I (10 \times 10^{-3} \text{ A})}$$
$$\text{Özdirenç} = \text{Yüzey Direnci} \times \text{Pelet Kalınlığı}$$

formülleri kullanılarak dönüştürülebilmektedir (Van Zeghbroeck, 2011). Burada "s" elektrotlar arası mesafeyi göstermektedir. Yukarıdaki ifadenin düzeltme faktörüne ihtiyaç duyulmaksızın kullanılabilmesi için numune kalınlığının problar arası mesafeye oranının en fazla %25 olması gerekmektedir. Ölçümler için kullanılacak 4 problu sistemde problar arası mesafenin (numuneye değen uçlar arasında) 4,2 mm. olduğu dikkate alınacak olursa pelet kalınlığının 1,05 mm. değerini aşmaması gerekmektedir.

Kaplanan parçacıkların korozyon direncini belirlemek üzere parçacıklar KOH ile reaksiyona sokulmuştur. Mg tozları KOH ile iki türlü reaksiyona girebilmektedir.

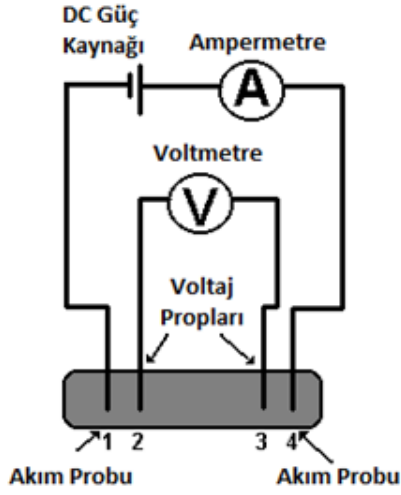


veya



Her iki durumda da reaksiyon hidrojen gazı çıkışına neden olmaktadır. Birinci durumda 1 mol Mg gene 1 mol H₂ çıkışına neden olur iken, ikinci reaksiyonda çıkan hidrojen gazı birincinin yarısı düzeyindedir. Verilen reaksiyonlardan hareketle ortaya çıkan H₂ gazı miktarının takibi Mg 'un korozyona uğrama eğiliminin basit bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Burada beklenti başarılı bir şekilde karbonla kaplanmış Mg' un alkalın

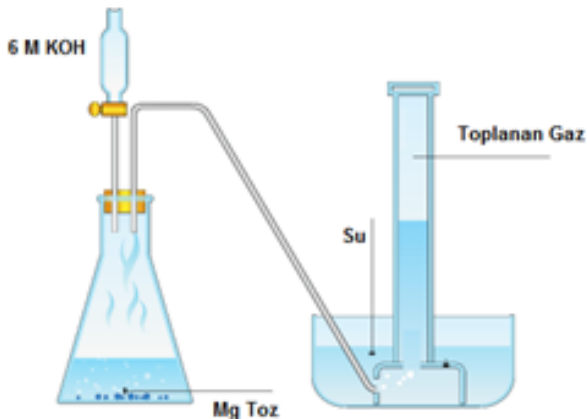
ortamda hiç H₂ gazı oluşturmaması, diğer bir ifade ile korozyona maruz kalmamasıdır. Karbonun yapılan işleme tüm parçacık yüzeylerini tam olarak sarmalaması durumunda bu beklenti gerçekçidir. Kaplama morfolojisindeki bozukluklar, parçacık yüzeyinin tamamı ile sarmalanmaması H₂ gazı oluşumuna sebep olacak, ancak oluşan gaz miktarı saf (karbon ile kaplanmamış) Mg tozuna kıyasla daha az miktarda olacaktır.



(a)

(b)

Şekil Ek-4.2 Dört problu direnç ölçüm düzeneği. b) şematik gösterim b) Düzeneğin genel görünümü. Ölçüm oda sıcaklığında 16mm çap 1mm kalınlığındaki numuneler kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil Ek-4.3 Korozyon direnci ölçüm düzeneği. Ölçüm Mg' un KOH ile reaksiyonu temelinde çıkan gazın ölçümü esasına dayanmaktadır.

Korozyon takibi için hazırlanan gaz toplama düzeneği Şekil Ek-4.3 'de verilmektedir. Burada değerlendirilecek toz (tipik olarak 6 gr.) erlene yerleştirilmekte takiben üstte yer alan musluk açılarak ml 6 M KOH beslenmektedir. Tozun reaksiyonu ile çıkan gaz 2 mm. iç çaplı bir hortum aracılığı ile gaz toplama birimine beslenmektedir.

Gaz toplama birimi içi saf su dolu atmosfere açık bir kap içerisinde yine içerisi saf su ile hava boşluğu kalmayacak şekilde tamamen doldurulmuş volümetrik bir mezürden oluşmaktadır. Hortum aracılığı ile mezür altına taşınan gaz kabarcıklar halinde yükselerek mezürde birikmekte ve bu şekilde çıkan gaz miktarı ölçülmektedir. Ölçüm 18 saatlik bir reaksiyon süresi için yapılmıştır.

Bulgular ve Değerlendirme

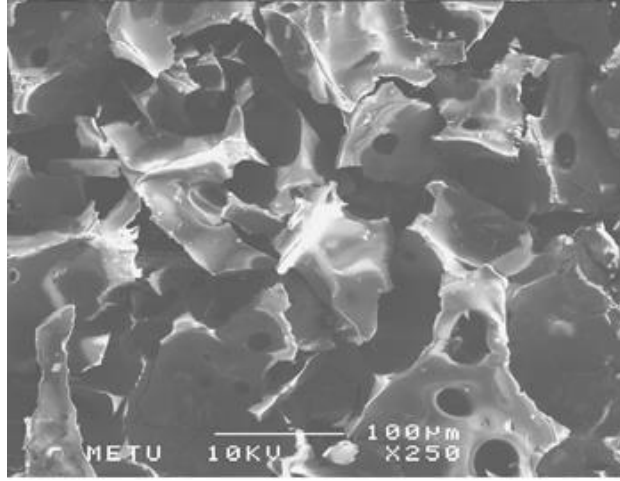
Sükroz ve Sitrik Asit Kullanılmak Sureti ile Kaplama : Kaplamada karbon kaynağı olarak sükroz ve sitrik asit olmak üzere iki farklı malzeme kullanılmıştır. Elde edilen kaplama görüntü olarak ve öz direnç ölçülmek sureti ile karakterize edilmiş, kaplamanın başarılı olduğu durumlarda kaplama ayrıca korozyon direnci açısından da karakterize edilmiştir.

Kaplama işlemi için önce sükrozun ($C_{12}H_{22}O_{12}$) uygun bir çözücüde çözündürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla etanol, metanol, aseton vb. çözücülerin kullanılması mümkündür. Bu çalışmada çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Yaklaşık 2 gr. sükroz 50 ml. aseton içerisinde çözündürülmüştür. Elde edilen çözeltiliye yaklaşık 5 gr. Mg toz ilave edilmiş ve karışım 50 °C kurutulmuştur. Kurutmayı takiben karışım kuvars bir tabla üzerinde Şekil Ek-4.1 'de verilen reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktöre 0,2 l/dk.'lık bir debi ile azot gazı beslenmiş ve bu şekilde işlemlerin koruyucu atmosfer altında gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Reaktörde ilk basamakta 5 °C/dk ısıtma hızı ile jel/hamur kıvamındaki karışım 150 °C' ye ısıtılmış, bu sıcaklıkta 3 saat süre ile bekletilmiş, ardından yine 5 °C/dk ısıtma hızı ile 250 °C – 350 °C aralığındaki seçilen bir sıcaklıkta piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 3 saat boyunca devam ettirilmiş, üçüncü saatin sonunda reaktör kapatılmış ve sıcaklık 150 °C' ye düşene kadar reaktörde gaz akışı sürdürülmüştür. Takiben karışım reaktörden çıkarılmış ve açık havada oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Piroliz işlemi 350 °C, 300 °C ve 250 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve elde edilen numuneler SEM ile incelenmiştir. Numunelerin SEM ile incelenmesi sırasında yoğun tarzda şarj ettiği gözlenmiştir. Bu durum numunelerin yeteri kadar iletken olmamasına bağlanmış ve kaplama işleminin başarılı olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Şekil Ek 4.4 250°C' de kaplanan numuneyi göstermektedir.

Bu numune takiben pelet haline getirilmiş ve numunenin 11,94 mΩ.cm dirence sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı koşullarda kaplamasız olarak hazırlanan pelette öz direnç 0,11 mΩ.cm olarak ölçülmüştür. Bu değer kaplamanın yeteri kadar başarılı olmadığını göstermektedir.

Sükroz ile elde edilen sonuçların tatmin edici olmaması nedeni ile karbon kaynağı değiştirilmiş ve kaynak olarak sitrik asit ($C_6H_8O_7$) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri sukroz için verilenlerle aynı olup pirolize işlemi yine $250\text{ }^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiştir. Numunede tespit edilen öz direnç ($0,28\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) Şekil Ek-4.5'e dâhil edilmiştir. Görüldüğü üzere burada öz direnç saf Mg' da elde edilen değere çok yakındır. Bu durum sitrik asitle yapılan kaplamanın başarılı olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



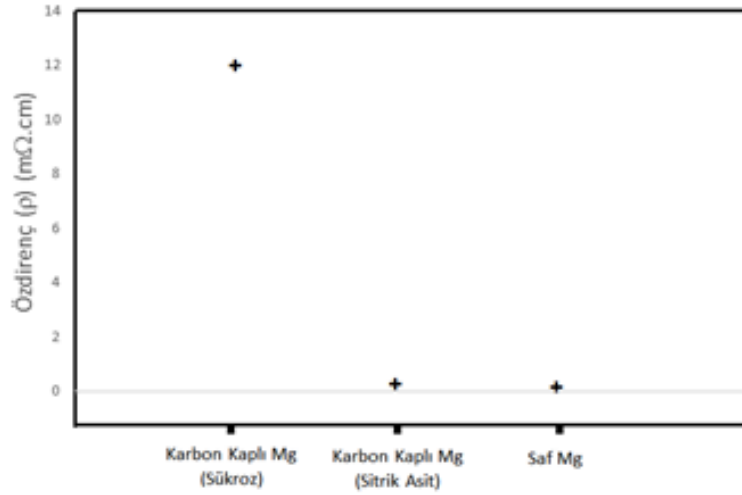
Şekil Ek-4.4 Sükroz ile kaplanan Mg'da SEM görüntüleri. Açık renkler numunenin şarj etmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge Ek-4.1 Saf Mg ve kaplanmış Mg de korozyon direnci. Direnç, Mg' un 6 M KOH ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan gaz miktarının ölçülmesi ile belirlenmiştir.

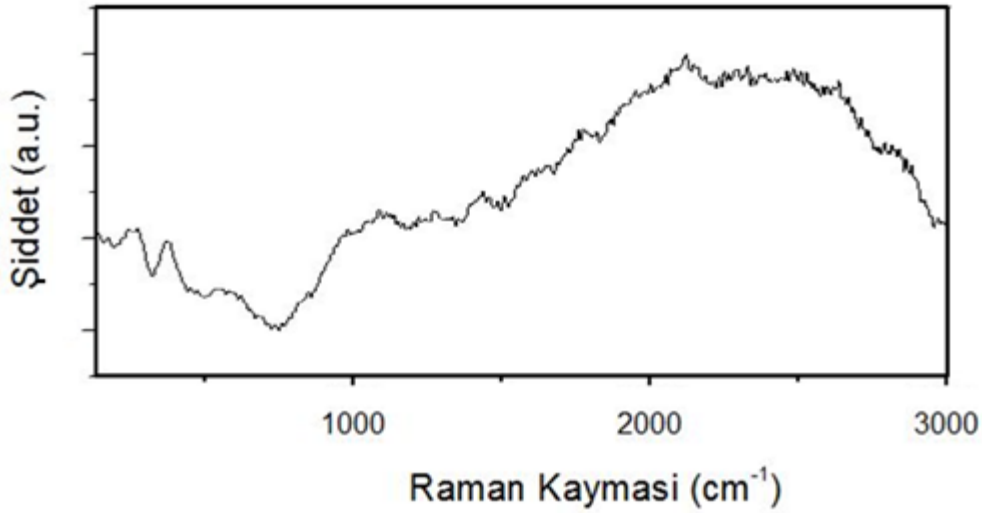
Toz Çeşidi	Toz Miktarı	Eklenen KOH Miktarı	Toplanan miktarı	Gaz
Karbon kaplı Mg	6 gr.	30 ml	≈13 ml	
Saf Mg	6 gr.	30 ml	≈83 ml	

Kaplamanın başarılı olması nedeni ile elde edilen kaplı toz kapsamlı değerlendirmelere alınmıştır. Preslenmiş pelet üzerinden tespit edilen Raman spektrumu Şekil Ek-4.6'da verilmektedir. Takiben kaplama kalitesini belirlemek amacıyla yukarıda verilen korozyon testine tabii tutulmuştur. Test sonuçları saf Mg ile kıyaslamalı olarak Çizelge Ek-4.1'de verilmektedir.

Görüldüğü gibi kaplanmış tozların KOH ile reaksiyonu sonucu çıkan gaz miktarında saf Mg' a göre ciddi bir düşüş olmuştur. Bu durum kaplamanın kısmen başarılı olduğunu bazı tozlar ortamdaki korunur iken kısmen kaplanmış veya kaplanmamış tozların yapıda mevcut olduğuna işaret etmektedir.



Şekil Ek-4.5 Mg'da farklı kaplama koşullarında tespit edilen özdirenç değerleri



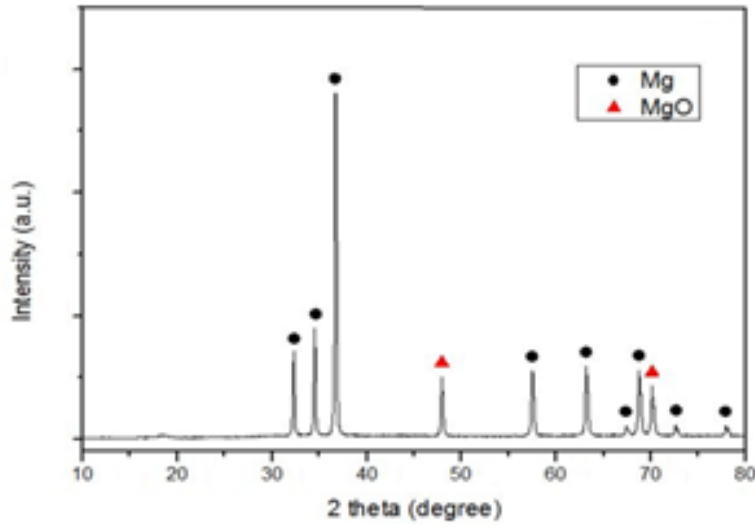
Şekil Ek-4.6 Sitrik asit kullanılarak kaplanmış Mg'da tespit edilen Raman spektrumu.

Oluşan korozyon ürününü belirlemek üzere, deney sonrası Mg tozlar X-ışınları ile incelenmiş ve tozlarda Mg yanı sıra MgO oluşumu gözlenmiştir, (Şekil 82). Rietveld analizi numunedeki MgO miktarını %18,9 olarak vermektedir.

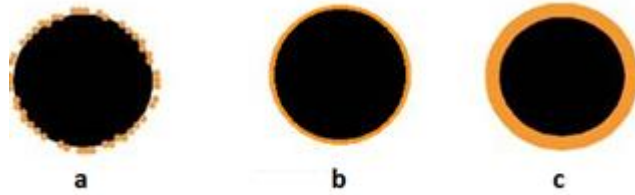
Sitrik asitle elde edilen olumlu sonuçlar nedeni ile bu yöntemi iyileştirici koşulların tespit edilmesi amacıyla parametrik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi sitrik asidin pirolize edilmesi sonucu oluşan ürünler karbon, karbon dioksit ve sudur. Bu ürünler arasından karbonun magnezyum parçacıklarının etrafını tamamen sarmalayacak bir tabaka oluşturması arzu edilmektedir. Eğer sarmalama parçacık yüzeyinin tamamını kaplamazsa, kaplanmamış bölgelerden korozyonun başlaması kaçınılmazdır. Kaplama ile oluşabilecek muhtelif senaryolar Şekil Ek4.8 de verilmektedir. Karbonun magnezyum yüzeyini kısmen

kaplama durumu Şekil Ek-4.8 (a) da verilmektedir. Burada asıl hedeflenmesi gereken yapı Şekil Ek-4.8 (b) ve (c) de verilmektedir. Burada tercih edilen yapı Şekil Ek-4.8 (b) verilen ince tabaka oluşumunu hedefleyen yapı olmalıdır.

Kaplama kalitesini belirleyen en önemli parametrelerden biri kaplama işlemi sırasında kullanılan karbon kaynağının miktarıdır. Şekil Ek-4.8 (b)'de hedeflenen yapının oluşabilmesi için karbon kaynağı miktarı belirli bir seviyenin üzerinde olmalıdır. Bu miktarı tespit etmek amacıyla yürütülen çalışmaya ilişkin parametreler Çizelge Ek-4.2'de verilmektedir. Bu deneylerde 5, 10 ve 20 gram sitrik asit kullanılarak üretilen numuneler sırasıyla Mg24CA50, Mg24CA100 ve Mg24CA200 olarak isimlendirilmiştir.

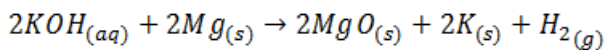


Şekil Ek-4.7 6M KOH ile 18 saat süre ile reaksiyona sokulan Mg tozlarında tespit edilen XRD kırıntısı.



Şekil Ek-4.8 Kaplama işlemi sonucunda oluşabilecek olası kaplama şekilleri. (a) süreklilik göstermeyen kaplama (b) ince homojen kaplanmış parçacık (c) nispeten kalın kaplama.

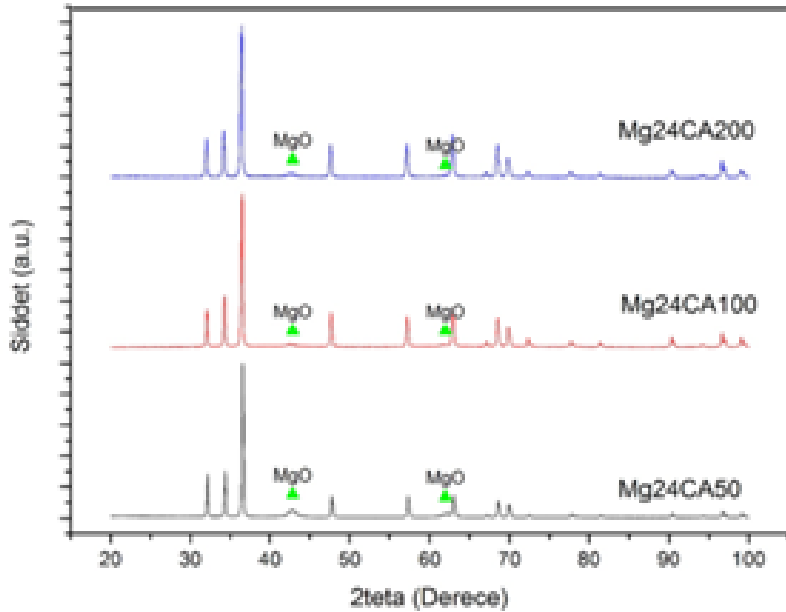
Kaplama sonrası parçacıkların korozyon davranışı 6M KOH çözeltisi içerisinde Şekil 4.3 'de verilen düzenek kullanılmak sureti ile tespit edilmiştir. Bilindiği üzere Mg ve KOH;



Reaksiyona girmekte ve reaksiyon sonucunda MgO oluşmakta ve H₂ gaz çıkışı gerçekleşmektedir. Oluşan gaz miktarı reaksiyona giren Mg miktarı ile orantılı olduğundan gaz miktarının tespiti ile reaksiyon giren Mg miktarı ve dolayısı ile alkalın ortamdaki korozyon hızı tespit edilebilmektedir.

Çizelge Ek-4.2 Sitrik asit kullanılmak sureti ile yapılan deneylerde parametreler. Görüldüğü üzere deneylerde sadece sitrik asit miktarı değiştirilmiş olup diğer parametreler sabit tutulmuştur.

	Sitrik Asit Miktarı (gr)	Aseton Miktarı (ml)	Magnezyum Miktarı (gr)	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Süre (sa)	Azot Akış Hızı (ml/dk)
Mg24CA50	5	100	2,4	325	6	200
Mg24CA100	10	100	2,4	325	6	200
Mg24CA200	20	100	2,4	325	6	200



Şekil Ek-4.9 Farklı miktarlarda sitrik asit kullanarak üretilen numunelere ait karşılaştırmalı X ışınları kırınım desenleri.

Karşılaştırmalı korozyon testleri için saf Mg tozunun 6 saatlik süre içerisindeki oluşturduğu H₂ gaz miktarı referans alınmıştır. Bu amaç için tüm örneklerde 1.5 gr parçacık kullanılmıştır.

Korozyon testi sonrasında numuneler kurutularak X ışınları analizine tabi tutulmuş ve bu şekilde MgO oluşup oluşmadığı tespit edilmiştir. Numunelerde elde edilen X ışınları kırınım

sonuçları Şekil Ek-4.9’de verilmektedir. Görüldüğü gibi MgO pikleri artan sitrik asit miktarı ile azalmaktadır. Bu durum fazla miktarda sitrik asit kullanılarak yapılan kaplamalarda korozyon azaldığına işaret etmektedir.

Çizelge Ek-4.3 Korozyon testi sonucunda elde edilen gaz miktarları. Karbon kaynağı miktarının artışı ile oluşan gaz miktarının azaldığı gözlenmektedir.

Numune	Numune Miktarı	Süre	Oluşan Gaz
Mg	1,5	6	14
Mg24CA50	1,5	6	<5
Mg24CA100	1,5	6	0
Mg24CA200	1,5	6	0

Korozyon testi ile 6 saat süre ile toplanan hidrojen miktarları farklı numuneler için Çizelge Ek-4.3’te verilmektedir. Daha sağlıklı kıyaslama için kaplanmış numunelere kaplanmamış Mg’da dahil edilmiştir. Çizelge Ek-4.3’da görüldüğü üzere Mg de nispeten yüksek miktarda oluşan hidrojen Mg’ un kaplanması ile hızlı bir şekilde azalmış ve son iki numunede hiç gaz çıkışı gözlenmemiştir.

Kaplama etkinliğini belirlemek üzere yapılan elektriksel direnç ölçüm sonuçları Şekil Ek-4.5’de verilmektedir. Tespit edilen sonuçlar yukarıda yapılan gözlemi doğrulamakta sitrik asit miktarının kullanılan Mg miktarının 4 ve üzeri katlarında olması durumunda işlemde etkin kaplamanın yapıldığına işaret etmektedir.

Kaynakça

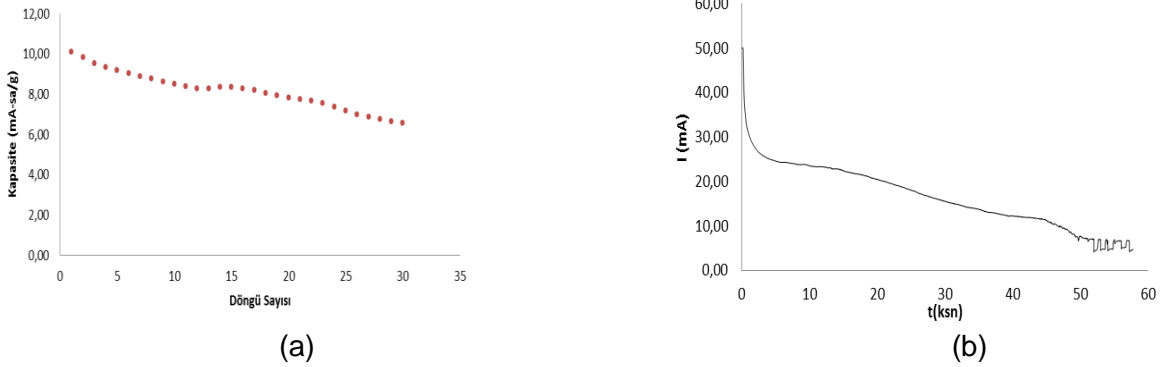
- Chandrakala, H.N., Ramaraj, B., Shivakumaraiah, Lee, J.H., Siddaramaiah, 2013, “Polyvinyl alcohol/carbon coated zinc oxide nanocomposites: Electrical, optical, structural and morphological characteristics” Journal of Alloys and Compounds, 580, 392-400, DOI: 10.1016/J.Jallcom.2013.06.091
- Han, J., Mantas, P.Q., Senos, A.M., 2001, “Effect of Al and Mn doping on the electrical conductivity of ZnO”. Journal of the European Ceramic Society, 21(10-11),1883–1886. doi:10.1016/S0955-2219(01)00136-4.
- Heo, G.Y., Yoo, Y.J., & Park, S.J., 2013,. Effect of carbonization temperature on electrical conductivity of carbon papers prepared from petroleum pitch-coated glass fibers. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(3), 1040-1043. doi:10.1016/j.jiec.2012.11.028.
- Van Zeghbroeck, B. ,2011, Mobility-Resistivity-Sheet Resistance. In Principles of Semiconductor Devices. University of Colorado, Boulder.

Ek-V Aktif Madde Kapasite ve Aktivasyon Davranışının Belirlenmesinde Yöntemsel İncelemeler

Bu çalışmada AB₂ aktif malzemesinin aktivasyon özelliklerinin doğru ve tutarlı bir şekilde ölçülmesi için yapılan yöntemsel çalışmalar verilmektedir. Bu amaçla i) Doğrudan Presleme ii) PVA'li Presleme iii) Özel Tutuculu Ni köpük destekli Presleme iv) Dikişli Ni köpükte Sıvalı elektrod olmak üzere toplam dört yöntem değerlendirmeye alınmıştır.

i) Doğrudan Presleme

Bu yöntemde tipik olarak 0,5 g AB₂ tozu, aktif madde: Ni = 1:3 oranında Ni tozu ile karıştırılmış ve bu şekilde toplam 2g lık numune hazırlanmıştır. Kullanılan Ni tozu termal plazma ile üretilmiş olup boyutu tipik olarak 100 nm altındadır. Karışım 16 mm çapında hazırlanmış olan kalıpta iki kademe de preslenmiştir. İlk kademe de preseleme 125 MPa ile, gerçekleştirilmiş, takiben basınç 250 MPa yükseltilmiş, bu basınç altında 15 dk beklenmiştir. Bu tarzda elde edilen pul elektrod Ni meş bir zarf ile Ni tele bağlanmıştır. Ölçümlere geçmeden önce numune 48 saat süre ile 6 M KOH içinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde Gamry Interface 1000 potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır. Ölçümler için döngüsel doldurma-boşaltma methodu ile -0,6 -1 V aralığında (Hg/HgO) yapılmıştır.



Şekil 5.1- Doğrudan presleme yöntemi ile hazırlanan elektrotla (a) deşarj kapasitesinin döngü ile değişimi (b) Doldurma sırasında tespit edilen akım zaman grafiği

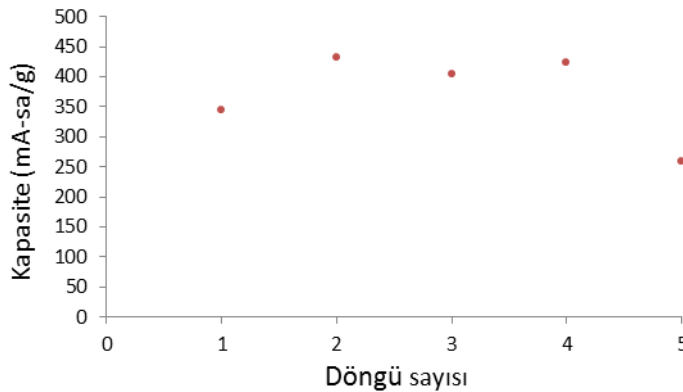
Bu tarzda yapılan deneylerde elde edilen kapasite değerleri ve kapasitenin tekrarlı yüklemelerde değişimi Şekil Ek-5.1(a) da verilmektedir. Burada doldurma 100mA boşaltma ise 25mA ile gerçekleştirilmiştir Şekilde görülen 10 mA·sa/g'lik değerler beklenenin çok altındadır. Ayrıca kapasitede döngü sayısı ile bir düşme gerçekleşmektedir. Burada tespit edilen düşük boşaltım kapasitelerinin elektrodun doldurulamamasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Şekil Ek-5.1(b) doldurma sırasında tespit edilen akım-zaman grafiğini vermektedir.

ii) PVA'li Presleme

Doğrudan preslenmiş elektrotun ölçüm sırasında dağılması nedeni ile şarj-deşarj sırasında hacim değişikliklerini tolere etmek amacıyla elektrot hazırlama yönteminde değişikliğe gidilmiş ve karışıma PVA ilave edilmiştir. Bu amaçla önce % 2'lik PVA (Alfa Aesar hidrolize PVA) hazırlanmıştır. Burada % 2'likten kasıt ağırlıkça %2'lik PVA-destile su anlamındadır. Bu amaçla hazırlanan karışım 80°C üzerine ısıtılıp takiben oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu tarzda hazırlanan PVA yukarıda belirtildiği şekilde aktif toz: Ni =1:3 oranında hazırlanan karışıma ağırlıkça %2 oranında eklenmiş ve birkaç damla etil alkol ilave edilerek eklenmiştir. İyice karıştırma sonrası PVA ilaveli karışım beherden alınıp pres kalıbının içine yerleştirilmiş ve yukarıdaki gibi preslenmiştir.

Bu tarzda hazırlanan elektrot çok daha yüksek kapasite vermiştir. Belirtilen elektrottan elde edilen 5 döngüye ait kapasite Şekil Ek-5.2'de verilmektedir. Bu ölçüm 50mA ile 12 saat doldurma ve 12,5 mA ile -0,6 -1 V aralığında boşaltım koşullarında tespit edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tespit edilen kapasiteler 260-432 mA-sa/g aralığında değişmektedir. Özellikle 4. Döngü sonrası kapasitede gözlemlenen hızlı düşüş gerçekçi bulunmamıştır.

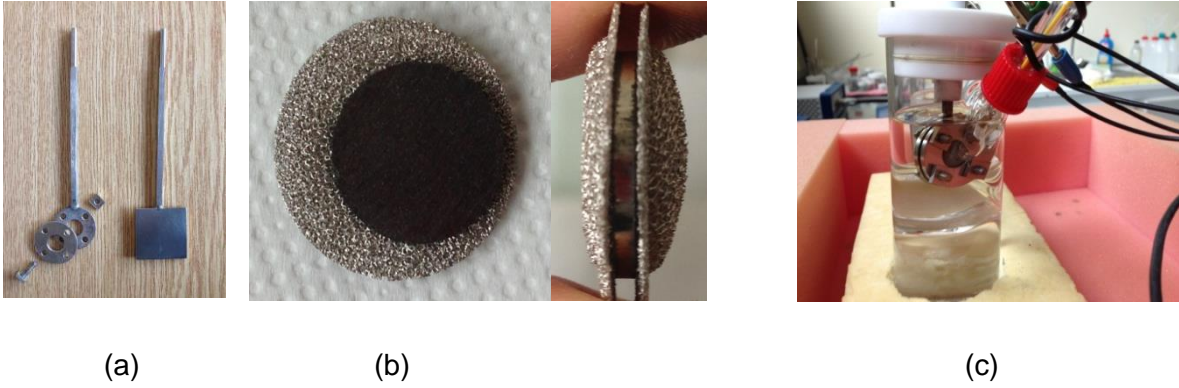


Şekil Ek-5.2 PVA'li presleme yöntemi ile hazırlanan pulda boşaltım kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

iii) Özel Tutuculu PVA'li Presleme

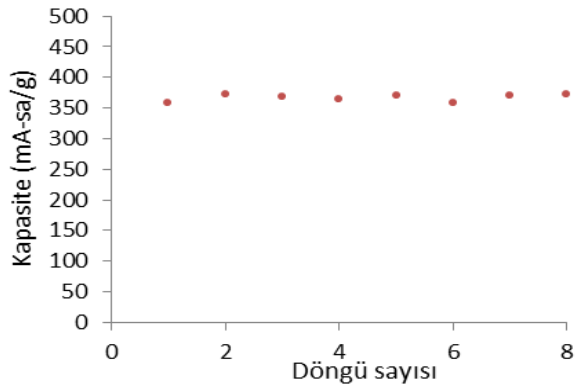
Daha güvenli sonuç almak amacı ile sadece elektrot hazırlanışında değil aynı zamanda hücre bağlantısında da değişikliğe gidilme gerekliliği hissedilmiştir. Yukarıdaki deneylerde Ni meş zarf ve Ni telle hücreye bağlanan elektrot için özel bir elektrot tutucu imal edilmiştir. Burada amaç tekrarlı olarak kullanılacak bir tutucu aracılığıyla elektrotun hücreye bağlanması ve bu şekilde her deneyin aynı düzende devam ettirilebilmesine olanak

sağlanmasıdır. Tutucu 2 mm kalınlığa haddelenmiş saf nikel kullanılarak imal edilmiştir. Pozitif elektrot tek parçalı kare olarak nokta kaynağı ile imal edilmiştir. Negatif elektrot dairesel olarak benzer şekilde imal edilmiş, ikinci dairesel parça birinci parçaya dört yerinden vidalanmak sureti ile bağlanacak şekilde imal edilmiştir, Şekil Ek-5.3(a). Preslenmiş negatif elektrot gene dairesel olarak kesilmiş iki nikel köpük arasına konup negatif tutucuya yerleştirilmiş ve vidalar sıkılmak sureti ile yerine yerleştirilmiştir, Şekil Ek-5.3(b).



Şekil Ek-5.3- Özel tutuculu PVA'li presleme ile elektrot hazırlama a) Özel tutuculu elektrotlar, b) PVA'li presleme ile hazırlanan elektrot (koyu disk) ve köpükle desteklenmiş hali c) Elektrotun ölçüm hücresindeki görünümü

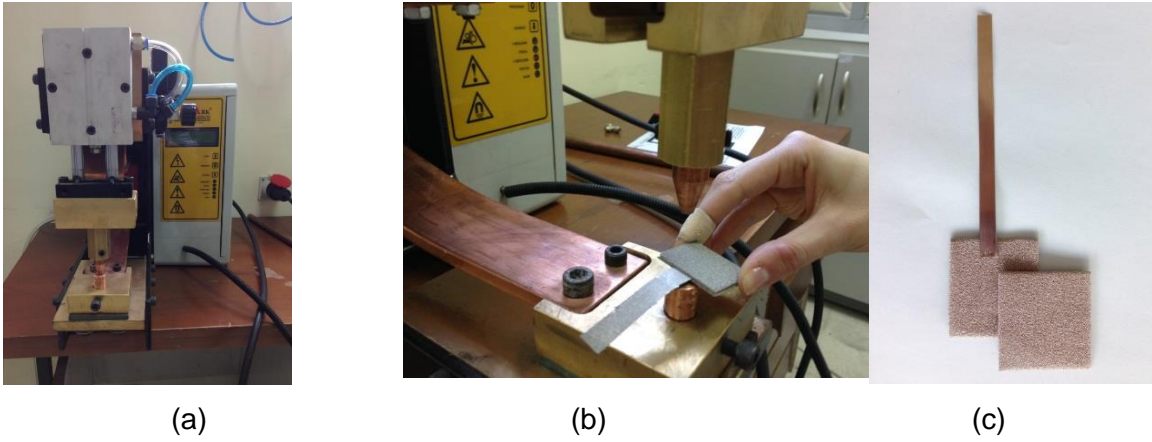
Yukarıda verilen yöntemle hazırlanan elektrottan elde edilen ölçüm sonuçlarına bir örnek Şekil Ek-5.4'da verilmektedir. Burada hazırlanan elektrotlar, tutucu ile uyumlu olarak 12 mm çapında hazırlanmış, ölçüm için doldurma 20mA ile 8 saat süre ile, boşaltma ise 5 mA ile -0,6 -1 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Burada 370mA-sa/g'lık bir kapasite elde edildiği görülmektedir. Her ne kadar verilen örnek tatmin edici olsa da bu yöntemle yapılan ölçümlerde de numuneler arası bariz farklılıklar oluşmuş örneğin bazı deneylerde elde edilen kapasite ancak 150 mA-sa/g mertebesinde kalmıştır.



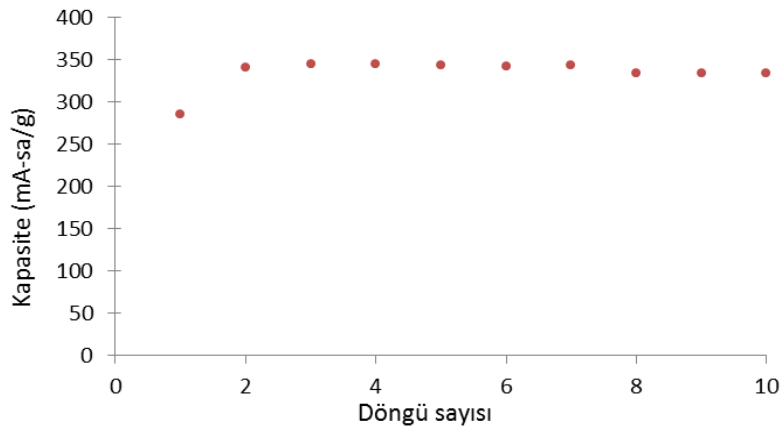
Şekil Ek-5.4 Özel tutuculu PVA'li presleme ile hazırlanmış elektrot (12 mmçap)da boşaltım kapasitesinin döngü ile değişimi

iv) Dikişli Ni Köpükte Sıvalı Elektrod

Gözlemlenen tutarsızlıklara bir çözüm oluşturmak amacıyla presleme esaslı elektrod hazırlamada sıvama esaslı yaklaşıma geçilmiştir. Bu amaçla hazırlanan malzeme macun kıvamında iken Ni köpük üzerine sıvanmıştır. Bu işlem öncesi kare şeklindeki(35mmX35mm) Ni köpük bağlantı için Ni şeride direnç kaynağı ile kaynatılmıştır, Şekil Ek5-5. Hazırlanan macun Ni köpük karenin içe bakan yüz orta bölgesine özenle sıvanmıştır. Takiben aynı boyutta hazırlanan ikinci bir kare köpük elektrot üzerine yerleştirilmiş ve iki köpük çevresel olarak küçük aralıklarla puntalanmıştır. Takiben elektrodu zarflayan Ni köpük hafifçe preslenmiştir.



Şekil Ek-5.5- Dikişli Ni köpükte sıvalı elektrod a) Direnç kaynak makinesi b) elektrodun hazırlanışı c) Dikişle birleştirilecek Ni köpük



Şekil Ek-5.6 - Dikişli Ni köpükte sıvalı elektrod ile tespit edilen döngü ile kapasite değişimi

Bu tarzda test edilen elektrot için kaydedilen kapasite-döngü eğrisi Şekil Ek-5.6'da verilmektedir. Görüldüğü üzere ilk döngü sonrası 350 mA-sa/g lik bir kapasite elde edilmiş ve bu kapasite döngü sayısı ile hemen hemen aynı düzeyde kalmıştır.

Sonuç: Yukarıda yöntem güvenilir sonuç vermekle beraber aktivasyon davranışını izlemek için uygun bir yöntem değildir. Bu yöntemin uygulama koşullarında elektrod mimarisine çok yakın olması zorunludur. Bununla birlikte burada yapılan çalışma aktif madde deşarj kapasitesini belirlemede güvenilir bulunmuştur.

Özetlenecek olur ise bu yöntemde yukarıda da belirtildiği gibi aktif toz: Ni = 1:3 olacak şekilde toz karışımı hazırlanmakta, elde edilen karışıma %2 lik olarak hazırlanan PVA dan gene ağırlıkça %2 oranında bağlayıcı 2-3 damla etil alkol ile birlikte ilave edilmektedir. Elde edilen macun 35x35 mm boyutlarında nikel köpük orta bölgesine sıvanmaktadır. Takiben 100x10 mm boyutlarında kesilen haddelenmiş nikel şeritin ucu kare köpüğü oratalayacak ve sıvanmış bölgeye deşmeyecek tarzda konumlanmakta ve ikinci kare köpük üstüne konmak suretiye iki kare köpük arasına puntalanmaktadır. Sonrasında nikel köpük sandviç çevresel olarak dar aralıklarla puntalanarak dikilmektedir. Son işlem bu tarzda hazırlanan elektrodun hafifçe preslenmesidir.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. TAYFUR ÖZTÜRK
Proje No:	112M193
Proje Başlığı:	Etkin Hidrojen Depolama İçin Kabuklu Nanoparçacıkların Üretimi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	GÜLHAN ÇAKMAK
Danışmanlar:	YUNUS EREN KALAY, MEHMET KADRİ AYDINOL
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2012 - 01/05/2016
Onaylanan Bütçe:	446320.0
Harcanan Bütçe:	397987.39
Öz:	<p>Mg₂Ni parçacıkları 100 nm altı boyutlarda ısı plazma ile ön alaşımlandırılmaksızın üretilebilmektedir. Deneyler ile tozların besleme bölgeleri ve parametreler optimize edilmiştir. Üretilen parçacıkların kinetik davranışları olumlu bulunmuş fakat hidrür kararlılığında iyileşme gözlemlenememiştir.</p> <p>Ni/grafit parçacıkları sorunsuz bir şekilde üretilebilmiştir. Benzer şekilde üretilen Mg/grafit parçacıkları ise ölçümleri sırasında hidrürleşmelerine göre yavaş dehidrülasyon davranışı göstermişlerdir. Mg₂Ni/grafit parçacıklarının üretimi sonrasında ise yapının Mg₂Ni olmadığı görülmüştür. Bu nedenle dökülen Mg₂Ni alaşımından elde edilen iri toz plazmaya beslenmiş ve kaplama beklenmiştir. Bunun doğrulanması amacıyla parçacık boyutu nedeniyle TEM kullanılamamıştır. Son olarak Ti esaslı AB₂ nanoparçacıkları başarı ile üretilmiştir. Grafitle kaplama amacıyla gönderilen asetilen gazı ile parçacık yüzeyinde yer yer kaplanmalar görülmektedir. Elektrokimyasal olarak test edilen plazma işlemi görmüş AB₂ parçacıklarından ve asetilen ile plazmaya beslenmiş AB₂ parçacıklarından yüksek kapasiteler elde edilememiş, bu sonuç işlemin parçacık yüzeyinde kompozisyonlu değiştirmiş olmasına bağlanmıştır.</p> <p>Yalın olarak AB₂ esaslı alaşım üzerinde yapılan elektrokimyasal ölçümlerde kapasite, gaz fazındaki kapasite olan 316 mA-sa/g'a ulaşmamaktadır. Bu tip alaşımların esas problemi olan aktivasyonun aşılması amacıyla yüzey alanını artırma ve yüzey modifikasyonlarına gidilmiştir. Denenen farklı parçacık boyutları, mekanik öğütme ve kaynayan KOH çözeltisi yöntemlerinden en hızlı aktivasyonu kaynayan KOH çözeltisi sağlamış, 80 dakikalık işlem sonucu doyum kapasitesi olarak gaz fazında ölçülmüş alaşım kapasitesinden yüksek değerler elde edilmiştir. Bu olay yüzey işleminin yarattığı pürüzlülük ile yerel basınç artışına yol açması ve böylelikle daha yüksek basınçlarda elde edilebilecek yüksek kapasite değerlerine ulaşılması ile açıklanmıştır.</p> <p>Mg-Cu ve Mg-Ni alaşımlarında NAFION'la kaplanan elektrotlar hazırlanmış fakat elektrokimyasal olarak çok düşük kapasiteler elde edilebilmiştir. Burada problemin kaplamanın etkin yapılamamasından, yalıtkan bir yüzey ihtimalinden ve belki NAFION'un da aktivasyon için döngü gerektirmesinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Mg ₂ Ni, ısı plazma, grafit sarmalama, AB ₂ , aktivasyon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Size reduction in Mg rich intermetallics via hydrogen decrepitation (Makale - İndekli Makale), 2- Induction thermal plasma synthesis of Mg ₂ Ni nanoparticles (Makale - Diğer Hakemli Makale), 3- Thermal Plasma Synthesis of Metallic nanoparticles (B. Aktekin and T. Öztürk) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),