

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MgNi ESASLI HİDROJEN DEPOLAYAN ŞERİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sefa Emre SÜNBÜL

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
DOKTOR (METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 / 05 / 2022

Tezin Savunma Tarihi : 15 / 06 / 2022

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK

ÖNSÖZ

Hidrojen enerjisi hem otomotiv hem de uzay endüstrisinde kullanımı araştırılan ve geliştirilen bir enerji kaynağıdır. Bunun yanında hidrojenin, doğada bol miktarda bulunması, kolayca üretilebilmesi ve çevre dostu olması, hidrojenin bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliğinin önünü açmaktadır. Hidrojenin depolanmasındaki problemlerin aşılması ile endüstride rahat bir şekilde kullanılabilmesi öngörülmektedir. Bu çalışma kapsamında Mg-Ni esaslı alaşımlar melt spinning yöntemiyle şerit halinde üretilmiştir. Üretilen alaşımların karakterizasyonları yapılmış ve hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir.

Başta, bu çalışma boyunca deneyimleriyle ve fikirleriyle bu çalışmanın başarıya ulaşmasında kılavuzluk eden saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Her türlü çalışmayı rahatlıkla birlikte yapabildiğim, fikirlerine değer verdiğim, her zaman önemseyen, bir iş arkadaşından ziyade kardeş gibi gördüğüm sayın Arş. Gör. Kürşat İÇİN'e teşekkür ederim. Çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Şadan ÖZCAN, Dr. Katarina BATALOVIĆ'e teşekkür ederim. Ayrıca ekibimizin dışardan üyesi, büyüğüm Metin GÖBÖÜLÜK'e şükranlarımı sunarım. Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yanımda olan ekip arkadaşlarım Furkan ALPTEKİN, Selmine AKYOL, Hacı Mehmet AYDOĞDU, Ataberk YILDIZ, Semra ŞEN, Öğr. Gör. Ömer ŞAHİN ve Öğr. Gör. Damla Dilara ÇAKIL'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda duran her problemimde çözüm önerisi sunan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Hazal Vecide SÜNBÜL'e, zamanlarından aldığım çocuklarım Yusuf SÜNBÜL ve Zeynep SÜNBÜL'e en içten duygularıyla teşekkür ederim. Ayrıca aileme ve burada ismi geçmeyen tüm sevenlerime teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışma, 218M231 kodlu TÜBİTAK ve FDK-2018-7744 ve FBA-2019-8566 kodlu Karadeniz Teknik Üniversitesi BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Vermiş oldukları destekle bu çalışmanın yürütülmesini sağlayan sayın TÜBİTAK yetkililerine ve Karadeniz Teknik Üniversitesi BAP birimi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Sefa Emre SÜNBÜL
Trabzon 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “MgNi Esaslı Hidrojen Depolayan Şeritlerin Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK’ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/06/2022

Sefa Emre SÜNBÜL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XXI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Enerji	7
1.3. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları	8
1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	9
1.5. Hidrojen.....	10
1.6. Hidrojenin Üretilmesi.....	10
1.6.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	12
1.6.2. Nükleer Enerjiden Hidrojen Üretimi.....	16
1.6.3. Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi.....	17
1.6.3.1. Biyokütle	17
1.6.3.2. Su.....	21
1.7. Hidrojen Depolama Miktarının Ölçümü	22
1.7.1. Gravimetrik Teknikler.....	23

1.7.2.	İkincil İyon Kütle Spektroskopisi.....	25
1.7.3.	Nötron Saçılımı Tekniği.....	28
1.7.4.	Termal Desorpsiyon Spektroskopisi	29
1.7.5.	Sievert Tekniği	31
1.7.6.	Elektrokimyasal Teknik	34
1.8.	Hidrojen Depolama Yöntemleri	37
1.8.1.	Gaz Halde Depolama.....	39
1.8.2.	Sıvı Halde Depolama.....	46
1.8.3.	Kriyojenik Sıkıştırılmış Depolama.....	47
1.8.4.	Adsorbanlarda Depolama	48
1.8.5.	Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcılarda Depolama	48
1.9.	Hidrürlerde Depolama	49
1.9.1.	Kompleks Hidrürler.....	51
1.9.2.	Metal Hidrürler.....	51
1.10.	İntermetalik Hidrürlerin Sınıflandırılması.....	55
1.10.1.	A ₂ B Tipi Hidrürler.....	56
1.10.1.1.	Mg ₂ Ni Hidrürler	57
1.10.1.2.	Mg ₂ Ni ve Mg ₂ NiH ₄ Hidrürlerin Kristal Yapısı	58
1.10.2.	AB Tipi Hidrürler	61
1.10.3.	AB ₂ Tipi Hidrürler	62
1.10.4.	AB ₅ Tipi Hidrürler.....	62
1.10.5.	Diğer İntermetalik Hidrürler	63
1.10.5.1.	AB ₃ Tipi Hidrürler	64
1.10.5.2.	A ₂ B ₇ Tipi Hidrürler.....	65
1.10.5.3.	A ₅ B ₁₉ Tipi Hidrürler	66
1.10.5.4.	AB ₄ Tipi Hidrürler	66

1.10.5.5. A_6B_{23} Tipi Hidrürler	66
1.11. Metal Hidrürlerin Kullanım Alanları	67
1.12. Hidrojenin Taşınması ve Aktarılması.....	77
1.13. Literatür Özeti	78
1.13.1. Mg-Ni İkili Alaşımlar.....	78
1.13.2. Mg-Ni-GM (Geçiş Metali) Üçlü Alaşımlar.....	80
1.13.3. Mg-Ni-RE (Nadir Toprak Metali) Üçlü Alaşımlar	83
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	88
2.1. Kullanılan Alaşımlar	89
2.2. Vakum Ark Ergitme Sistemi	90
2.3. Vakum Ark Ergitme Sistemi İle Alaşımların Üretilmesi	91
2.4. Melt Spinning Ünitesi	96
2.5. Melt Spinning Ünitesi ile Şeritlerin Üretimi	98
2.6. Üretilen Şeritlerin Öğütülmesi	98
2.7. Karakterizasyon Çalışmaları	99
2.7.1. Mikroyapı Analizleri	99
2.7.2. Yapısal Analizler.....	100
2.7.3. Termal Analizler.....	101
2.7.4. Sievert-Tipi Hidrojen Depolama Ölçümleri.....	102
2.7.5. Elektrokimyasal Analizler.....	104
3. BULGULAR VE İRDELEME.....	106
3.1. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Faz Yapıları	106
3.2. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Mikroyapıları	110
3.3. Vakum Ark Ergitmeyle Üretilen Alaşımların Termal Analizleri.....	128
3.4. Vakum Ark Ergitme Yöntemiyle Üretilen Alaşımların Korozyon Analizleri	134
3.5. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Faz Yapıları	155

3.6.	Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Mikroyapıları.....	159
3.7.	Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin TEM Analizleri.....	168
3.8.	Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Termal Analizleri.....	182
3.9.	Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Hidrojen Depolama Karakterizasyonları	187
3.10.	Melt Spinning Üretilen Şeritlerin Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Özellikleri.....	194
4.	SONUÇLAR	206
5.	ÖNERİLER	208
6.	KAYNAKLAR.....	209
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

MgNi ESASLI HİDROJEN DEPOLAYAN ŞERİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sefa Emre SÜN BÜL

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK
2022, 225 Sayfa

Bu çalışmada, Mg_2Ni ikili ve $Mg_{2-x}NiAg_x$, $Mg_{2-x}NiFe_x$ ve $Mg_{2-x}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) üçlü alaşımların melt spinning yöntemiyle şerit formunda üretilmesi ve hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; $M:Ag, Fe$ ve Ti) üçlü alaşımları vakum ark ergitme yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan alaşımlar melt spinning yöntemiyle şerit şeklinde üretilmiştir. Hem ark ergitmeyle hazırlanan alaşımların hem de melt spinning yöntemiyle üretilen şeritlerin XRD, SEM ve DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen şeritlere TEM analizi gerçekleştirilmiş ve iki farklı hidrojen karakterizasyon yöntemleri ile hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Üretilen şeritler arasında Fe ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarda yaklaşık %3,5 ile en yüksek hidrojen depolama özellikleri elde edilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri incelenmiş ve 20 çevrim sonunda, en iyi başlangıç deşarj kapasitesi 115,13 mAh/g ile $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ numunesinde elde edilmiştir. En iyi kapasite koruma oranı ise % 36,47 ile $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ numunesinde bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen depolama, melt spinning, metal hidrür, Ni-MH batarya, Mg esaslı alaşımlar

PhD. Thesis

SUMMARY

PRODUCTION OF MgNi BASED HYDROGEN STORAGE RIBBONS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES

Sefa Emre SÜNBÜL

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Materials Engineering Program
Supervisor: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK
2022, 225 Pages

In this study, it was aimed to produce Mg_2Ni binary and $Mg_{(2-x)}NiAg_x$, $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ and $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0.05, 0.1$ and 0.2) ternary alloys in ribbon form by melt spinning method and to examine their hydrogen storage properties. In this context, Mg_2Ni binary and $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0.05, 0.1$ and 0.2 ; $M:Ag, Fe$ and Ti) ternary alloys were successfully prepared by vacuum arc melting method. Prepared alloys were produced in ribbon form by melt spinning method. XRD, SEM and DTA analyzes of both the alloys prepared by arc melting and the ribbons produced by the melt spinning method were carried out. In addition, TEM analysis was performed on the produced ribbons and hydrogen storage properties were investigated with two different hydrogen characterization methods. Among the produced ribbons, the highest hydrogen storage properties were obtained in Fe-substituted $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0.05, 0.1$ and 0.2) alloys with approximately 3.5 % wt. In addition, electrochemical hydrogen storage properties were investigated and the best initial discharge capacity was obtained in $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ sample with 115.13 mAh/g at the end of 20 cycles. The best capacity retention rate was found in $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ sample with 36.47%.

Key Words: Hydrogen storage, melt spinning, metal hydride, Ni-MH battery, Mg-based alloys

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hidrojen üretim yöntemleri (<i>Acar ve Dincer, 2014; R. Chaubey vd., 2013; Holladay vd., 2009; Nikolaidis ve Poullikkas, 2017</i>).	11
Şekil 2. Gravimetrik depolama aparatının şematik diyagramı.	25
Şekil 3. İkincil iyon kütle spektroskopisinin şematik görünümü.	26
Şekil 4. İyon ışını püskürtme şeması.	27
Şekil 5. Nötron saçılımı tekniğinin şematik görüntüsü.	29
Şekil 6. Termal desorpsiyon spektroskopisinin şematik görüntüsü.	31
Şekil 7. Sievert tekniğinin şematik görüntüsü.	33
Şekil 8. Elektrokimyasal test düzeneği.	36
Şekil 9. Hidrojen depolama yöntemleri.	39
Şekil 10. Farklı basınç tiplerinde sıkıştırılmış hidrojenin yoğunlukları.	41
Şekil 11. 4 farklı basınçta sıkıştırılmış hidrojen depolanabilen tüpler.	42
Şekil 12. Sıkıştırılmış hidrojen gaz depolama tankı (tip 4)	43
Şekil 13. Tuz mağaralarında gerçekleştirilen yapay yeraltı gaz depolamanın gösterimi. ...	44
Şekil 14. Hidrojen yüklenmiş cam mikrokürenin şematik gösterimi.	45
Şekil 15. Yaklaşık 224 ton sıvı hidrojen (LH ₂) kapasiteli NASA'ya ait depolama tankı ...	47
Şekil 16. Hidrojenin farklı depolama yöntemlerine göre depolanmasının şematik gösterimi.	50
Şekil 17. Metal hidrürlerde hidrojenasyon/dehidrojenasyon mekanizmasının gösterimi. ..	53
Şekil 18. Hidrojen molekülünün bir depolama malzemesi ile reaksiyonunu gösteren üç boyutlu atomik görünüm.	53
Şekil 19. Mg ₂ Ni'nin kristal yapısı	59
Şekil 20. Tetrahedral NH ₄ kompleksinin ligand geometrisi.	60

Şekil 21. a) Kübik HT-Mg ₂ NiH ₄ ve b) monoklinik LT-Mg ₂ NiH ₄ 'ün atomik yapıları.....	60
Şekil 22. Monoklinik Mg ₂ NiH ₄ 'ün kristal yapısı	61
Şekil 23. Tek aşamalı bir metal hidrür kompresörünün şeması	70
Şekil 24. Farklı faz durumlarında itriyum filmleri aynadaki bir satranç taşı (at) görüntüleri.	71
Şekil 25. Bir deney düzeneğinde kullanılan metal hidrür reaktör çifti ve Van't Hoff grafiğinde gösterilen termodinamik döngü diyagramı (Ham vd., 2020).....	73
Şekil 26. Kriyosoğutucunun şematik görünümü.	74
Şekil 27. Bir kriyosoğutucuda bulunan ve metal hidrürden yapılmış gaz boşluğu ısı anahtarı	75
Şekil 28. Metal hidrür aktüatörün şematik diyagramı	76
Şekil 29. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen iş akış şeması.	88
Şekil 30. Vakum ark ergitme cihazı. a) Fotoğraf görüntüsü, b) Şematik resmi (1: Paslanmaz çelik gövde, 2: Güç ünitesi (jeneratör), 3: Vakum pompası, 4: Kontrol panosu elektrik aksamı, 5: Kontrol ünitesi, 6: Körük, 7: Elektrot hareket tekerleği, 8: Aydınlatma penceresi, 9: Gözetleme penceresi, 10: Tabla, 11: Su girişi kontrol devresi, 12: Su çıkışı kontrol devresi, 13: Destekleme aparatı, 14: Sabitleyici menteşe, 15: Ark kontrol pedalı).	91
Şekil 31. Ergitmenin yapıldığı su soğutmalı bakır pota. a) Ergitilme öncesi, b) ergitme sonrası.....	92
Şekil 32. Mg-Ni faz diyagramı ve belirlenen alaşımların gösterimi	93
Şekil 33. Üretilen 4 farklı Mg-Ni ikili alaşımın XRD'den elde edilen faz yapıları.	95
Şekil 34. a) Mg ₄₅ , b) Mg ₆₀ , c) Mg ₇₆ ve d) Mg ₉₀ ikili alaşımlarının SEM'de çekilmiş mikroyapıları	95
Şekil 35. Katılaşmış Mg buharının XRD analizi sonucu elde edilen kırınım desenleri.....	96
Şekil 36. Melt spinning ünitesi şematik çizimi. 1-İndüksiyon ısıtma sistemi, 2-İndüksiyon soğutma sistemi, 3-Disk, 4-Motor, 5-Pota hareket mekanizması, 6- Kontrol paneli, 7-İndüksiyon bobini, 8-İndüksiyon hareket tekerlekleri, 9-Pota, 10-Pota sabitleyici, 11-Pota açısı ayarı, 12-Pota-disk mesafesi ayarlanması için mikrometre, 13-Disk tornalama aparatı, 14-Torna hareket mekanizması, 15-Şerit ayırıcı.	97
Şekil 37. Melt spinning ünitesi fotoğraf görüntüsü.	98
Şekil 38. Fritsch marka Premium Line 5 model gezegen tipi bilyeli değirmen.	99

Şekil 39. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).	99
Şekil 40. X-ışınları diffraktometresi (XRD).....	100
Şekil 41. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).	101
Şekil 42. Linseis marka PT1600 model termal analiz cihazı.	102
Şekil 43. Sievert sistemi şematik gösterimi.....	103
Şekil 44. Hy-Energy PCT Pro2000 marka Sievert Sistemi.	104
Şekil 45. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği Gamry marka Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.	105
Şekil 46. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg ₂ Ni alaşımının x-ışını kırınımı desenleri.....	106
Şekil 47. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Ag ikame edilmiş (% at.) Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının X-ışını kırınımı desenleri.....	107
Şekil 48. Deneysel verilerle Ag-Mg ikili sistemin hesaplanmış faz diyagramı (J. Wang vd., 2014).....	108
Şekil 49. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Fe ikame edilmiş (% at.) Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının X-ışını kırınımı desenleri.....	109
Şekil 50. Vakumlu ark yöntemiyle üretilen Ti ikame edilmiş (% at.) Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının X-ışını kırınımı desenleri.	110
Şekil 51. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg ₂ Ni alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	111
Şekil 52. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg _{1,95} NiAg _{0,05} alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	112
Şekil 53. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg _{1,90} NiAg _{0,1} alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	113
Şekil 54. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg _{1,80} NiAg _{0,2} alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	114
Şekil 55. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg _{1,95} NiFe _{0,05} alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	116

Şekil 56. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	117
Şekil 57. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	118
Şekil 58. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	119
Şekil 59. Ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	120
Şekil 60. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	121
Şekil 61. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg_2Ni alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	122
Şekil 62. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	123
Şekil 63. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	123
Şekil 64. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	124
Şekil 65. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	125
Şekil 66. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	125
Şekil 67. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	126
Şekil 68. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	127
Şekil 69. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	127
Şekil 70. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.....	128

Şekil 71. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg ₂ Ni alaşımlarının a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri ve b) DTA soğutma eğrisi.	129
Şekil 72. Ag ikameli üçlü Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.....	131
Şekil 73. Fe ikameli üçlü Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.....	133
Şekil 74. Ti ikameli üçlü Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.....	134
Şekil 75. Mg ₂ Ni ikili alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrisi.	135
Şekil 76. Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri.	136
Şekil 77. Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri.....	137
Şekil 78. Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri.....	138
Şekil 79. Mg ₂ Ni ikili alaşımlarının Nyquist eğrisi.	139
Şekil 80. Mg ₂ Ni ikili alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri.	140
Şekil 81. Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Nyquist eğrileri.	140
Şekil 82. Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri	141
Şekil 83. Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Nyquist eğrileri.....	141
Şekil 84. Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri	142
Şekil 85. Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Nyquist eğrileri	142
Şekil 86. Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri.....	143
Şekil 87. Mg ₂ Ni ikili alaşımlarının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.	144
Şekil 88. Mg _{1,95} NiAg _{0,05} üçlü alaşımlarının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	145
Şekil 89. Mg _{1,90} NiAg _{0,1} üçlü alaşımlarının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	146
Şekil 90. Mg _{1,80} NiAg _{0,2} üçlü alaşımlarının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	147

Şekil 91. Mg _{1,95} NiFe _{0,05} üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	149
Şekil 92. Mg _{1,90} NiFe _{0,1} üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	150
Şekil 93. Mg _{1,80} NiFe _{0,2} üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	151
Şekil 94. Mg _{1,95} NiTi _{0,05} üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	152
Şekil 95. Mg _{1,90} NiTi _{0,1} üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	153
Şekil 96. Mg _{1,80} NiTi _{0,2} üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.....	154
Şekil 97. Mg-Ti faz diyagramı.	156
Şekil 98. Mg ₂ Ni şeritlerinin x-ışını kırınım desenleri	156
Şekil 99. Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımı şeritlerin XRD desenleri.	157
Şekil 100. Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımı şeritlerin XRD desenleri.	158
Şekil 101. Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05 ve 0,1) alaşımı şeritlerin XRD desenleri.....	159
Şekil 102. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg ₂ Ni şeritlerinin farklı bölgelerdeki (a) ve (b) SEM'deki mikroyapı görüntüleri	160
Şekil 103. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg _{1,95} NiAg _{0,05} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	161
Şekil 104. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg _{1,90} NiAg _{0,1} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	162
Şekil 105. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg _{1,80} NiAg _{0,2} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	163
Şekil 106. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg _{1,95} NiFe _{0,05} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	164
Şekil 107. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg _{1,90} NiFe _{0,1} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	165

Şekil 108. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	166
Şekil 109. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	167
Şekil 110. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.....	168
Şekil 111. TEM analizleri yapılmadan önce numunlerin FIB yöntemi kullanılarak hazırlanması (a) Malzemenin üst bölgesinin platin ile kaplanması, (b) Malzeme yüzeyinin FIB ile kazılması, (c) Kenarları kazılan numunenin kesilmesi, (d) Grite yerleştirilmiş numune	170
Şekil 112. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü.	172
Şekil 113. $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü.	173
Şekil 114. $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c),(d) HRTEM görüntüleri	174
Şekil 115. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritinin TEM-EDX analizi	175
Şekil 116. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) 1. Alanın FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü, (h) 2. Alanın FFT, (i) maskelenmiş FFT ve (j) ters FFT görüntüsü.....	177
Şekil 117. $Mg_{1,9}NiFe_{0,1}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü	178
Şekil 118. $Mg_{1,8}NiFe_{0,2}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü	179
Şekil 119. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü	181
Şekil 120. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü	182

Şekil 121. Mg ₂ Ni şeritinin (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri ve (b) DTA soğutma eğrisi.	183
Şekil 122. Ag ikameli üçlü Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) şeritlerin, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.....	184
Şekil 123. Fe ikameli üçlü Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) şeritlerin, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.....	185
Şekil 124. Ti ikameli üçlü Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05 ve 0,1) şeritlerin, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.....	186
Şekil 125. Ag ikameli üçlü Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) şeritlerin aktivasyon sonrası (a) hidrojen absorpsiyonu, (b) hidrojen desorpsiyonu	189
Şekil 126. Ag ikameli üçlü Mg _(2-x) NiAg _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) şeritlerin hidrojen ölçümünün ardından yapılan XRD analizleri	190
Şekil 127. Fe ikameli üçlü Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) şeritlerin aktivasyon sonrası (a) hidrojen absorpsiyonu, (b) hidrojen desorpsiyonu	191
Şekil 128. Fe ikameli üçlü Mg _(2-x) NiFe _x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) şeritlerin hidrojen ölçümünün ardından yapılan XRD analizleri	192
Şekil 129. Ti ikameli üçlü Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05 ve 0,1) şeritlerin aktivasyon sonrası (a) hidrojen absorpsiyonu, (b) hidrojen desorpsiyonu	193
Şekil 130. Ti ikameli üçlü Mg _(2-x) NiTi _x (x=0,05 ve 0,1) şeritlerin hidrojen ölçümünün ardından yapılan XRD analizleri	194
Şekil 131. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,95} NiAg _{0,05} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	197
Şekil 132. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,90} NiAg _{0,1} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	198
Şekil 133. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,80} NiAg _{0,2} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	199
Şekil 134. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,95} NiFe _{0,05} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	200
Şekil 135. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,90} NiFe _{0,1} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	201
Şekil 136. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,80} NiFe _{0,2} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	202
Şekil 137. Şeritlerden elde edilen Mg _{1,95} NiTi _{0,05} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları.....	203

Şekil 138. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj,
(b) deşarj diyagramları..... 204



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. İntermetalik hidrürlerin sınıflandırılması.....	56
Tablo 2. Mg ₂ Ni ve Mg ₂ NiH ₄ 'ün kristal sistemleri	61
Tablo 3. Tez kapsamında çalışılan alaşım sistemleri ve element oranları.....	90
Tablo 4. Belirlenen Mg-Ni ikili alaşımları.....	93
Tablo 5. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucunda elde edilen potansiyel (E _{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i _{corr}) değerleri.....	138
Tablo 6. Şeritlerdem üretilen numunelerin 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki kapasite koruma oranları.....	205

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

MOF: Metal organik kafes yapıları (Metal Organic Frameworks)

SIMS: İkincil iyon kütle spektroskopisi (Second Ion Mass Spectroscopy)

TDS: Termal desorpsiyon spektroskopisi (Thermal Desorption Spectroscopy)

PCT: Basınç-kompozisyon-sıcaklık (Pressure-Composition-Temperature)

PCI: Basınç-kompozisyon-izoterm (Pressure-Composition-Isotherm)

CE: Karşıt elektrot (Counter electrode)

WE: Çalışma elektrodu (Working electrode)

RE: Referans elektrotu (Reference electrode)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Dünya’da enerji ihtiyacının karşılanmasında temel olarak fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Fosil yakıtların farklı şekillerde üretilmesi ve kullanılması, karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), kükürt dioksit (SO₂) ve azot dioksit (NO₂) gibi zararlı emisyonları ortaya çıkarmaktadır. Bu emisyonların ortaya çıkması çok büyük çevre problemleri oluşturmaktadır. Bu tür problemlerin oluşması küresel ısınmaya neden olmakta ve atmosferin sera etkisini arttırmaktadır. Birincil enerji kaynağı rezervlerinin kısıtlı olması, çevreye zarar vermesi (küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları vb.), yakıtların tek elden piyasaya sürülmesi, yakıt fiyatlarının artması, nüfusun artması, sanayileşme gibi nedenler yeni enerji teknolojilerine olan ilgiyi arttırmaktadır.

Yeni enerji teknolojileri kapsamında; yenilenebilir olması, depolanabilir olması, yüksek kalorifik güce sahip olması ve taşınabilir olması gibi avantajları ile hidrojen enerjisi diğer enerji kaynakları arasından ön plana çıkmaktadır. Hidrojen enerjisi, eğer istenilen güç ve performansa ulaşabilirse, önümüzdeki yüzyılın en önemli enerji kaynaklarından biri olacaktır. Bu enerji; su, güneş, biyokütle gibi birçok yenilenebilir kaynaklardan yüksek verimlilikle ve hiçbir olumsuz etkisi olmaksızın elde edilebilmektedir. Ayrıca, birçok enerji dönüşümünü de sağlayabilmektedir.

Dünyanın enerji sorununu çözmek için kullanılacak hidrojen enerjisi ile binlerce yıl yetecek enerji devamlı olarak üretilebilecektir. Hidrojen enerjisinin avantajlarından en önemlisi, toksik etki içermeyen ve korozyona neden olmayan bir enerji türü oluşudur. Bu yüzden gerekli önlemler alındığında hidrojen enerjisinin kullanılması tehlikesiz ve oldukça basittir. Kirliliğe neden olmayan hidrojen, yakıt olarak kullanıldığında, gerekli dönüşümlerin sağlanması ile atık olarak yalnızca su buharı ortaya çıkarmaktadır. Atık madde olarak yalnızca su buharının oluşması doğal çevreye zarar vermez ve bunun yanında, diğer enerji atıklarının verdiği zararların giderilmesine de yardımcı olabilmektedir. Ayrıca, birçok alanda kullanılabilecek hidrojenin geri dönüşümü de mümkün olmaktadır.

Hidrojen, birincil bir enerji kaynağı değildir, ancak genel olarak geleceğin “enerji taşıyıcısı” olma potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca hidrojen, yenilenebilir ve temiz bir enerji seçeneği olarak büyük umut vaat eden bir enerji taşıyıcısıdır. Aslında hidrojen, fosil yakıtlar, nükleer enerji, yenilenebilir kaynaklar (rüzgâr veya güneş enerjisi yoluyla) ve su dâhil olmak üzere çeşitli kaynaklardan üretilir. Tüm enerji kaynaklarından üretilen hidrojen, depolanabilir bir enerji türüdür. Üretim yöntemine bağlı olarak, rüzgâr veya güneş gibi yenilenebilir enerjiden üretilen hidrojen, sifıra yakın sera gazı emisyonu üreten “yeşil” bir yakıttır. Ayrıca, yüksek verimli yakıt pilleri, yanmalı türbinler ve pistonlu motorlar ile uyumlu olup ulaşım, enerji, sanayi, bina gibi ekonominin tüm sektörlerine hizmet verebilmektedir. Belirgin faydalarına rağmen hidrojen, dünya ekonomisine derhal dâhil edilmesi açısından birtakım zorluklarla karşı karşıyadır. Petrol ve doğal gazın aksine, hidrojenin ulaşımını destekleyen büyük ölçekli bir altyapısı yoktur. Kimyasal ve rafineri endüstrileri tarafından rutin olarak kullanılmasına rağmen, hidrojen depolama ve dağıtım maliyeti, uygulama alanları için çok yüksektir. Bu nedenle, ana enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin taşınması ve depolanması hidrojen ekonomisinin büyümesini engellemektedir. Yukarıda belirtilen hususlar dikkate alındığında hidrojen ekonomisinin gelişmesine yönelik ana unsurlar; hidrojenin üretimi, iletimi, depolanması, kullanım yöntemleri ve araçları şeklinde ifade edilebilir.

Hidrojen ekonomisi; üretim, taşıma, depolama, dönüştürme ve kullanım olmak üzere beş temel unsurdan oluşmaktadır. Hidrojen, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar, nükleer, biyokütle ve rüzgâr, güneş, jeotermal ve hidroelektrik gibi diğer yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilir. Hidrojeni üretim noktasından son kullanım yerine taşımak için belirli bir alt yapı gereklidir. Doğal gaz dağıtımına benzer şekilde, müşterilere hidrojen sağlamak için boru hatları kullanılabilir. Doğal gazla karıştırma, sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı dağıtım ve alternatif hidrojen taşıyıcıları (metanol, etanol ve diğer organik sıvılar) gibi diğer seçenekler de değerlendirilmektedir. Hidrojen hem motorlarda ve hem de yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Yakıt hücreleri; elektrik ve termal enerji üretmek için hidrojenin kimyasal enerjisini kullanırken, motorlar hidrojeni benzin veya doğal gazla aynı şekilde yakabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, enerji üretmede yanmadan daha verimli olduğundan, yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlardan daha verimlidir. Hidrojen; bataryalar, otomobil motorları ve enerji santrali türbinleri gibi geleneksel enerji üretim teknolojilerinde veya geleneksel teknolojilerden nispeten daha temiz ve daha verimli olan yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin depolanması son

kullanıcı uygulamaları bakımından halen büyük bir sorun teşkil etmektedir. Yerleşik veya mobil uygulamalar; güvenli, alandan tasarruf sağlayan ve uygun maliyetli hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesine yön vermektedir.

Geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülen hidrojenin sahip olduğu en önemli özellik depolanabilir olmasıdır. Hidrojen depolama konusundaki çalışmalar 70'li yıllardan başlayarak günümüze kadar süregelmiştir. Ancak, bilinen en hafif gaz olması nedeniyle depolanmasında bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Hidrojenin günümüzde yaygın olarak kullanılması için verimli ve etkin depolanma yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojenin depolanmasında kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Hidrojen mevcut durumda, endüstriyel olarak sıkıştırılarak gaz halinde ya da çok düşük sıcaklıklara (kriyojenik) soğutulup sıvılaştırılarak sıvı halde depolanabilmektedir. Ancak, gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar, en etkili depolama yönteminin katı halde depolama olduğunu göstermiştir. Belirtmek gerekir ki şu anda kullanılmakta olan seçeneklerin hiçbiri endüstrilerin ve son kullanıcıların ihtiyaçlarını tam olarak karşılamaktan uzaktır. Bu durum, hidrojen enerjisiyle ilgili araştırma ve geliştirme çalışmalarına olan ilgiyi ve bu alana yapılmakta olan yatırımı açıklamaktadır. Sıkıştırılmış hidrojenin depolanması on yıllardır bilinen bir teknolojidir, ancak bu konu ile ilgili olarak depolama verimliliğini artırmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bazı otomotiv üreticileri, sıkıştırılmış hidrojene kıyasla daha iyi hacimsel depolama verimliliği nedeniyle sıvı hidrojen depolamayı düşünmektedirler. Ancak, sıvılaştırma için özel ekipman gereksinimi, uzun vadeli depolama kayıpları ve enerji talepleri şu an için bu yöntemin ticari uygulanabilirliğini azaltmaktadır. Katı halde hidrojen depolamanın gaz ve sıvı halde depolamaya göre birçok üstünlüğü vardır. Depolama yöntemleri arasında katı halde hidrür şeklinde depolama; yüksek depolama kapasitesi, uygun çalışma ortamları ve daha güvenli olmaları nedeniyle en etkili yöntemdir. Metal hidrürler; daha düşük basınçlı depolama, uyumlu şekiller ve makul hacimsel depolama verimliliği gibi avantajları sunmaktadır. Metal hidrür şeklinde depolama yöntemi de yerleşik uygulama haline gelme bakımından halen yetersiz kalmaktadır. Termal işletim sorunları, depolama problemleri, ağırlık gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için, yüksek yüzey alanına sahip adsorpsiyon/absorpsiyon malzemeleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Metal hidrürler, gaz halinde ($0,99 \text{ H atom/cm}^3$) ve sıvı halde ($4,2 \text{ H atom/cm}^3$) depolamadan daha yüksek hidrojen depolama yoğunluğuna (MgH_2 için $6,5 \text{ H atom/cm}^3$)

sahiptir. Bu nedenle, metal hidrür şeklinde depolama, yerleşik araç uygulamaları için güvenli ve hacim açısından verimli bir depolama yöntemidir.

Metal hidrür olarak hidrojenin depolanması, son 30 yıl içerisinde yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Li, Be, Na, Mg, B ve Al gibi hafif metaller, çok çeşitli metal-hidrojen bileşiklerini oluştururlar. Hafif olmaları ve çoğu durumda hidrojen/metal (H/M) = 2 düzeyinde, metal atomu başına hidrojen atomu sayısı nedeniyle özellikle ilgi çekicidirler. Daha ağır olan metaller, çok bileşenli sisteme yalnızca düşük miktarda katkı maddesi olarak girebilir. Hidrojen depolama malzemelerinin optimize edilmesi ve optimum katı hidrojen depolama yöntemi konusundaki çalışmalar halen sürmektedir.

Metal hidrürler arasında en umut vaat edici olanı Mg esaslı alaşımlardır. Magnezyumun yeryüzünde yüksek miktarda bulunması, hafif ve ucuz olması ve diğer elementlerle veya oksitlerle uygun oranlarda karıştırıldığında hidrojen depolama kabiliyetinin yüksek olması gibi avantajlar hidrojen depolama konusunda magnezyum alaşımlarını öne çıkarmaktadır. Mg'deki önemli problem, hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarındaki yavaş kinetiktir. Mg esaslı metal hidrürler düşük maliyetleri ve yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile hidrojen depolama uygulamalarında oldukça dikkat çeken malzemelerdir. Ancak, magnezyum hidrürün (MgH_2) katı hal hidrojen depolamada kullanılmasındaki engellerin başında hidrojen deşarj (salınım) sıcaklığının yüksek ($>300^\circ C$) ve hidrojen şarj ve deşarj (emilim ve salınım) hızının düşük oluşu gelmektedir.

Mg'un mevcut hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesinde, katalitik elementlerin eklenmesi ve nanokristal veya amorf yapıların üretilmesi ana strateji olmuştur. Mg'a eklenecek katalitik ilaveler saf elementleri, oksitleri, nitrürleri, karbürleri kapsamaktadır. En etkileyici gelişmeler Pd, Ti, V, Ni gibi geçiş elementlerinden elde edilmiştir (Sakintuna vd., 2007). Ti ve V gibi elementlerin Mg içinde çözünürlüğü yoktur. Bu nedenle, bu elementleri parçacıklı yapı üzerinde ince bir şekilde dağıtmak daha makul bir düşünce olmaktadır. Ni gibi elementler ise, Mg ile Mg_2Ni gibi farklı fazlar oluşturarak Mg'un kinetiğini geliştirmektedir.

Bu çalışmanın temel odak noktasını intermetalik Mg_2Ni alaşımı oluşturmaktadır. Literatürde intermetalik Mg_2Ni alaşımı ile yapılan hidrojen depolama çalışmaları neticesinde hidrojen depolama kapasitesi yaklaşık olarak ağırlık %3,6 ve deşarj sıcaklığı ise $300^\circ C$ 'nin altında bulunmuştur (Schlapbach ve Zuttel, 2001). Mg_2Ni esaslı hidrür alaşımların uygulamadaki en büyük problemleri, saf Mg'a benzer şekilde, hidrojen deşarj sıcaklıklarının yüksek, deşarj hızlarının ise düşük olmasıdır. Literatürde, bu problemin çözümü konusunda

üçüncü bir katkı elementinin eklenmesi önerilmektedir (Cui vd., 1999). Yapılan çalışmalarda intermetalik Mg_2Ni alaşımına farklı geçiş elementleri eklenerek özelliklerinin iyileştirilmesi yoluna gidilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmada ise ilk defa olarak, Mg_2Ni intermetalik alaşım sistemine (at.%) 0,05-0,2 oranlarında Ag, Fe ve Ti elementleri eklenmiştir. Bu kapsamda eklenmiş olan Ag, Fe ve Ti elementlerinin hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir.

Yukarıda belirtilen elementlerin tercih edilmesinin sebeplerinden birincisi; Fe ($[Ar]3d^64s^2$) ve Ti ($[Ar]3d^24s^2$) 3d geçiş elementleri olmalarından dolayı son yörüngelerindeki orbital boşluğu bulunmasıdır. Ag ise Fe ve Ti'dan farklı olarak $Ag([Kr]4d^{10}5s^1)$ elektron dizilimine sahip 1B grubu elementidir. Fe'in son iki orbitalindeki (3d ve 4s) elektron sayısı 8, Ti'un son iki orbitalindeki (3d ve 4s) elektron sayısı 4 ve Ag'ün son iki orbitalindeki (4d ve 5s) elektron sayısı 11'dir. Bu elementlerden Fe 2, 3, 4 ve 6; Ti 2, 3 ve 4; Ag ise 1 ve 2 valans değerliklerine sahiptir. (Valans elektron veya diğer adıyla değerlik elektron, bir atomun en dış kabuğunda bulunan elektronlardır ve bir elementin diğer elementlerle kimyasal olarak nasıl etkileştiği anlaşılmaktadır). Son yörüngelerinde orbital boşluğu bulunan elementler oktet yapıya uymak istediklerinden hidrojen ile bağ yapmak durumunda kalacak ve bu da depolama kapasitesini artıracaktır (W. J. Song vd., 2013). İkinci tercih sebebi ise, atom çaplarının birbirinden farklı olmasıdır. Bu durumda, yapı distorsiyona uğrayacak ve yapı içerisinde oluşturulacak arayer noktalarının sayısının artırılması ile daha fazla hidrojen atomu yapı içerisine girerek hidrojen depolama miktarının artırılacağı varsayılmaktadır (M. Anik vd., 2009). Bu sayede, Mg_2Ni esaslı alaşımların hidrojen depolama özellikleri olumlu yönde etkilenecektir.

Ti, Mg_2NiH_4 içinde Mg veya Ni atomlarının yerini alabilen oldukça özel bir alaşım elementidir ve Mg_2NiH_4 'ün dehidrojenleşmesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Dehidrojenleşme sıcaklığını düşürdüğü için en umut vaat edici elementlerden biridir (L. T. Wei vd., 2015). Ayrıca, Sun vd. temel prensipler hesabı ile $Mg(BH_4)_2$ üzerine Al, Ti ve Nb katkılayarak bağ yapıları ve enerjileri üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada, Ti ve Nb ikamelerinin, enerji bariyerlerini azaltarak H difüzyonunu kolaylaştırabildiğini göstermişlerdir. Ti, Al ve Nb elementleri arasından Ti elementinin Mg elementi yerine en kolay geçebilen element olduğu sonucuna varmışlardır (N. N. Sun vd., 2015). Ancak pratikte, Mg-Ti faz diyagramı dikkate alındığında, Mg ve Ti'un karşılıklı çözünürlüğü çok azdır ve intermetalik bileşikler oluşmamaktadır (J. L. Murray, 1986). Ti'un Mg içinde çözünürlüğünün çok az olması ve hidrojen özelliklerini olumlu yönde

etkilemesinden dolayı, Mg-Ni esaslı alaşımlar küçük miktarlarda kullanılması uygundur. Hatta Ni-MH bataryalarında hidrojen depolayan elektrotlar için kilit rol oynadığı da rapor edilmiştir (Ruggeri vd., 2002). Eklenen Ti'un, elektrokimyasal ölçüm neticesinde, titanyum oksit tabakası oluşturarak çevrim süresinde artış sağladığı bildirilmiştir (S. C. Han vd., 2000).

Fe elementi, Mg ile katı çözelti oluşturan en iyi alaşım elementlerinden biridir (Muthu ve Sinnaeruvadi, 2017). Palade vd., $Mg_{88}Ni_{11}Fe_1$, $Mg_{88}Ni_{11,4}Fe_{0,6}$ ve $(MgH_2)_{88}Ni_{11}Fe_1$ alaşımlarını melt spinning tekniği ve bilyeli öğütme yöntemi ile ürettikleri çalışmada, desorpsiyon sırasında Fe'nin katalitik bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar ile bu alaşımlarda yaklaşık ağırlık % 5 oranında hidrojen depolanmışlardır (Palade vd., 2006a).

Ag elementi, iyi sünekliliğe, elektrik ve termal iletkenliğe sahiptir. Bu yüzden iyi bir katalizör olarak görülebilir (Q. Li vd., 2004; L. B. Wang vd., 2002). Wang vd., $Mg_{1,8}Ag_{0,2}Ni$ alaşımını bilyeli öğütücüde öğütüp presledikten sonra 4 saat ısıtılma işlemine tabi tutmuşlardır. Mg_2Ni alaşımına göre daha düşük sıcaklıkta hidrojen depolama işlemini test ettikleri çalışmada, 150 °C'de Mg_2Ni alaşımı hidrojen depolamazken, Ag eklenmiş $Mg_{1,8}Ag_{0,2}Ni$ alaşımı aynı sıcaklıkta ağırlık %2,2 oranında hidrojen depolanmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak, Ag'nin hidrojen absorpsiyon sıcaklığını düşürdüğünü ve çevrim döngüsünü uzattığını ifade etmişlerdir (L. B. Wang vd., 2002).

Bu çalışmanın kapsamı, intermetalik Mg_2Ni alaşımının mevcut hidrojen depolama ve kullanım özelliklerinin geliştirilmesini içermektedir. Bu kapsamda, vakum ark ergitme yöntemi ile ikili Mg_2Ni ingot alaşımı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu alaşım, melt spinning yöntemi kullanılarak, hızlı katılaştırılmış şerit halinde üretilmiştir. Üretilen şeritler, hidrojen depolamaya uygun hale gelmeleri için vakum altında bilyeli hafif öğütme işlemine tabi tutularak toz haline getirilmişlerdir. Mg_2Ni ikili alaşıma ilave olarak, hidrojen depolama özelliklerini geliştirmek için, yine ark ergitme yöntemi ile atomik olarak %0,05-0,2 arasında Fe, Ti, Ag alaşım elementleri ayrı ayrı eklenerek üçlü ($Mg_{2-x}NiAg_x$, $Mg_{2-x}NiFe_x$ ve $Mg_{2-x}NiTi_x$) alaşımları elde edilmiştir. Üretilen ingot $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) alaşımlar yine melt spinning yöntemi ile şerit halinde üretilmiş ve sonrasında hafif öğütme işlemi ile toz haline getirilmiştir. Bütün bu işlemlerle, önemli bir alternatif enerji kaynağı olan hidrojenin, katı halde yüksek oranda depolanması ve kullanım sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Elde edilen şeritlerin, SEM, TEM, XRD ve DSC analizleri ile faz yapıları, faz dönüşüm sıcaklıkları ve mikroyapıları belirlenmiştir. Şeritlerin toz haline

getirilmesinin ardından Sievert tipi hidrojen ölçüm yöntemiyle % ağırlıkça H₂ depolama miktarı ölçülmüştür. Üretilen tozların nikel tozlarıyla karıştırılarak preslenmesiyle elde edilen numunelerin elektrokimyasal ölçüm yöntemiyle deşarj kapasiteleri belirlenmiştir.

1.2. Enerji

Canlı veya cansız her türlü faaliyet enerjiye bağlıdır ve enerji, dünyadaki tüm yaşam formları için hayati öneme sahiptir. Maalesef, yeryüzündeki enerji, sınırsız değildir. Kesin bir enerji tanımıyla, büyük resim daha kolay algılanabilir. Enerji, şu şekilde tanımlanabilir: Bir cismin veya sistemin iş yapabilme yeteneği/kapasitesidir. Enerjinin değiştirilmiş yeni bir tanımı ise, herhangi bir şeyin iş yapacak nihai kapasitesi olarak ifade edilmektedir (Siraj, 2012). Genel olarak enerji kelimesi, “değişime neden olma potansiyeli” olarak yorumlanabilecek bir kavramı ifade etmektedir. Enerji korunan bir miktardır, yani yaratılmaz veya yok edilemez, sadece bir biçimden diğerine dönüştürülebilir. Bir enerji biçimi kolaylıkla diğerine dönüştürülebilir. Örneğin, bir pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedir.

Enerji kavramı hayatımızda giderek daha fazla önem kazanan güncel bir konudur. İnsan nüfusunun ve ihtiyaçlarının artmasıyla birlikte enerjiye olan talep de artmaktadır. Ülkeler artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak ve temiz enerji elde etmek için fosil yakıtların yanı sıra yenilenebilir enerji kaynaklarını da kullanmaktadır. Günümüzde kullanılan fosil yakıtların belirli bir ömrü vardır, bu nedenle yeni enerji kaynaklarının araştırılması gerekmektedir. Petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların kullanılmasının çevre üzerinde iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır. Gelişmiş devletler, enerji üretmek için fosil yakıtların kullanımını kademeli olarak azaltmaktadır. Günlük enerji ihtiyacımızın %80'i fosil yakıtlardan karşılandığı için fosil yakıtların kullanımını bir an önce durdurmak kolay bir iş değildir. Dünya Sağlık Örgütü'nün raporuna göre kömür, petrol ve doğalgaz kullanımının hava kirliliğine ve iklim değişikliğine neden olduğu ve dolayısıyla insan sağlığının ciddi şekilde zarar gördüğü belirtilmektedir (Organization, 2018). Her yıl milyonlarca insan hava kirliliğinden ölmektedir. Bunun için fosil yakıtların kullanımı azaltılarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması daha önemli hale gelmiştir (Tarhan ve Çil, 2021).

Enerji kaynakları genel olarak yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere sınıflandırılabilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yıl içerisinde oluşmuş fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri bulunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak su, güneş, rüzgâr ve biyokütle enerjileri sayılmaktadır. Hidrojen ise buradaki yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesi durumunda, yenilenebilir enerji kaynakları arasına dâhil edilmektedir.

1.3. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

Günümüz dünyasında insanın tüm evsel, ticari, ulaşım ve endüstriyel faaliyetler için temel ihtiyaçları enerji ile karşılanmaktadır. Sürüşten aydınlatma araçlarına, ürünlerin imalatından binaların ısıtılması veya soğutulmasına kadar tüm işlevler enerji gerektirir. Bu nedenle, enerji için büyük bir ihtiyaç vardır ve bu, giderek daha da artacaktır. Bugün enerji gereksinimlerimizin çoğu için tükenbilir enerji kaynaklarına güvenilmektedir. Bu enerji kaynakları, büyük tüketimleri nedeniyle hızla tükenmekte olan kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtları içermektedir. Dahası, bu fosil yakıtların yaydığı karbondioksit (CO₂) gazı çevreye oldukça zararlı olduğundan, bu enerji kaynakları küresel ısınmaya neden olmaktadır (Kaur ve Pal, 2019).

Kömür; bitkisel kökenli organik maddeler ve inorganik bileşenlerden oluşan tortul bir kayadır. Bataklıklarda bitki ve ağaç kalıntılarının üst üste yığılmasıyla çökmesi ve milyonlarca yıllık bir süreç içerisinde kimyasal ve fiziksel etkilerle değişime uğraması sonucu oluşur (Obara vd., 2015). Yeryüzünün altında oluşan tükenbilir enerji kaynağı kömür, başlıca elektrik ve ısı kaynağıdır. Bununla birlikte, kömür aynı zamanda daha sonra oksijenle birleşerek CO₂ gazı üreten önemli bir karbon kaynağıdır. CO₂, sera emisyonlarından önemli ölçüde sorumludur. Ayrıca, kömür madenciliği seraya 25 kat daha fazla CO₂ sağlayan ve böylece küresel ısınmaya önemli ölçüde katkıda bulunan metan üretir. Kömür tüketiminin artması çevresel ve ekolojik dengesizliğe yol açmaktadır (Bjorkegren vd., 2015; X. Chen vd., 2016).

Petrol, araçlardaki en önemli yakıttır ve dünya ekonomisine en büyük katkıyı sağlar (Liao vd., 2016). İran, Irak, Kuveyt, Birleşik Arap Emirlikleri ve Suudi Arabistan gibi Orta Doğu ülkelerinde maksimum petrol kuyuları bulunurken, bazı kuyular Kuzey Amerika ve

Kanada'da bulunmaktadır. Petrol rezervleri, aynı zamanda, büyük kum ve çamur basıncı altında gömülen ölü bitki ve hayvanların da sonucudur. Bununla birlikte, artan petrol kullanımını büyük hava kirliliğine neden olmuştur (Wu vd., 2012). Kömür gibi petrolün yanması da CO₂ gazı emisyonuna neden olmaktadır.

Çok fazla kirliliğe neden olmayan ve tamamen kül bırakmadan yanan yakıtlardan biri de doğal gazdır. Doğal gaz, önemli bir enerji kaynağı olarak, bireysel, ticari ve endüstriyel olarak tüketicilere sunulmaktadır. Metan, etan, propan ve bütan gibi birçok gazdan oluşur. İran ve Irak büyük doğal gaz rezervlerine sahiptir. Oldukça ucuz ve nispeten çevre dostu bir kaynaktır. Ancak doğal gaz da yenilenemeyen enerji kaynakları arasındadır (C. Lim vd., 2015; Zabihi ve Taghizadeh, 2015).

Günümüz dünyasında çoğu ülke enerji ihtiyacı için nükleer enerjiye yönelmektedir. Nükleer enerji dünya ekonomisini önemli ölçüde etkiler (Norgate vd., 2014; Q. Yan vd., 2011). Nükleer reaktörler teknik olarak termal nötron reaktörleri olarak sınıflandırılır. Bu santrallerde nükleer fisyon ve nükleer füzyon olmak üzere iki proses kullanılmaktadır. Nükleer reaksiyonlar, zararlı radyasyonlar yayan ve bu nedenle uygun şekilde imha edilmesi gereken radyoaktif atıklara yol açar. Nükleer enerjinin bir diğer dezavantajı, nükleer bombalardaki rolüdür. Bu nedenle, daha güvenilir ve güvenli enerji kaynağına geçiş yüzyılın gereğidir (Zinkle ve Busby, 2009).

Yenilenemeyen enerji kaynakları, uzun süreli kullanımlarından sonra doyum noktasına ulaşmıştır. Bu kaynakların hızla kullanılması, toprak ve hava kirliliği, artan küresel ısınma, asit yağmurları, iklim değişikliği ve mevsimlerin değişmesi gibi birçok sorunu beraberinde getirmiştir. Bu nedenle, yenilenebilir, temiz, alternatif enerji kaynakları şu anda birincil gerekliliktir.

1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Artan enerji talebinin karşılanması 21. yüzyılın en önemli gündem maddeleri arasında yer almaktadır. Fosil yakıtların ekolojik dengeyi bozması ve hızla tükenmesi, enerji talebini tüm insanlık için acil bir sorun haline getirmektedir. Bu kapsamda ülkelerin çoğu yeni, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya ve bu kaynaklar için yeni teknolojiler geliştirmeye ihtiyaç duymaktadır. Özellikle gelişmiş ülkelerde son yıllarda enerjiye dayalı Ar-Ge faaliyetlerinin sayısında önemli bir artış olduğu ve yeni projelerin hayata geçirildiği

görülmektedir (Apak vd., 2017). Günümüzde ve gelecekte fosil yakıtlara alternatif olabilecek yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışları sürmektedir. Yeni yüzyılın enerjisi olarak adlandırılan hidrojen enerjisi, bu arayışların en önemli sonucudur. Hidrojenin, gelecekte dikkate alınması gereken en önemli ve kayda değer bir enerji taşıyıcısı olmasının nedeni; kullanıldığı teknolojilerde verimi yükseltmesi ve kirlenici etkisinin çok az olmasıdır. Bununla birlikte, hidrojenin depolanabilmesi ve ihtiyaç duyulduğunda istenilen yerde tekrar enerjiye dönüştürülebilmesi bu yakıtın diğer bir avantajıdır. Bu şartlar altında, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacını çevreyi kirlenmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en uygun enerji kaynağının hidrojen enerjisi olduğu, tüm dünya tarafından kabul edilmektedir.

1.5. Hidrojen

Hidrojen, atom numarası 1 ve sembolü H olan bir kimyasal elementtir. Normal koşullarda, iki atomlu molekülden oluşan (H_2), renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Periyodik tablodaki en hafif element ve evrende en çok bulunan kimyasal maddedir. Hidrojen gazı ilk olarak 16. yüzyılın başlarında metaller ve asitlerin karıştırılması vasıtasıyla yapay bir şekilde üretilmiştir. İngiliz kimyacı Henry Cavendish 1766'da çinko ile hidroklorik asitin reaksiyonu vasıtasıyla hidrojen gazını geliştirdikten sonra hidrojenin özelliklerini tanımlamıştır. Fransız kimyacı Antoine Lavoisier'in Laplace ile birlikte, Cavendish'in deneyi ile ortaya konduğu üzere, hidrojenin yanmasının su buharı ürettiğinin keşfi 1783 yılına uzanmaktadır. Antoine Lavoisier bu deney ile hidrojene ismini vermiştir. "Hidrojen (*hydrogène*)", Latince "su" anlamına gelen "*hydro*" ve "oluşturmak, üretmek" anlamına gelen "*genes*" sözcüklerinden oluşmaktadır (Carriveau ve Ting, 2016; Cleveland ve Morris, 2013).

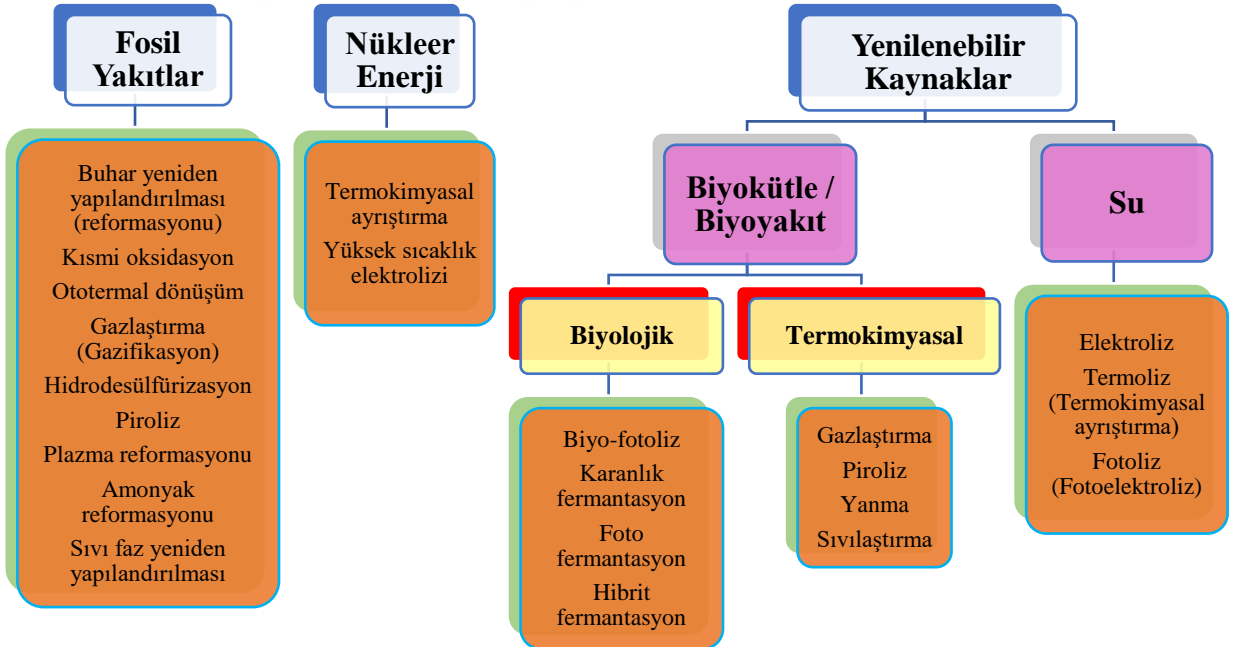
1.6. Hidrojenin Üretilmesi

Hidrojen enerji sistemi temelde üretim, depolama, taşıma ve tüketim şeklinde 4 aşamaya ayrılabilir. Hidrojen, direkt olarak kullanılabilen bir enerji olmadığı için veya atmosferde serbest halde bulunmadığı (yani farklı kaynaklardan üretildiği) için ikincil enerji kaynağı olarak geçmektedir. Hidrojenin yaygın enerji kaynağı olabilmesi için üretim

maliyetinin azaltılması gerekmektedir. Bu yüzden şu anki ve gelecekteki enerji sistemleri, ekonomik olarak etkili, pratik, güvenilir ve sürdürülebilir olmalıdır.

Hidrojen üretim metotları, enerji girdilerine göre veya kimyasal süreçlere göre; termokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik metotlar olmak üzere üç grupta incelenebilir. Kullanılan kaynaklara göre sınıflandırmada hidrojen üretim metotları; nükleer enerji, fosil yakıtlar (yenilenemeyen) ve yenilenebilir teknolojiler olmak üzere üç temel kategoriye ayrılabilir. Hidrojenin nükleer enerjiden üretilmesi suyun ayrıştırılması şeklinde gerçekleştirilir. Fosil yakıtlardan üretilmesi, kömür, petrol ve doğalgaz ile sağlanırken, yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, biyokütle, güneş, su veya rüzgâr enerjisi vasıtasıyla olabilir. Hidrojen üretimi için çeşitli metotlar Şekil 1’de verilmektedir.

Hidrojen aslında birinci enerji kaynağı değildir. Farklı şekillerde üretilebilir ve her üretim yöntemi hidrojeni farklı renkle tanımlar. Geleneksel olarak, elektroliz yoluyla yenilenebilir kaynaklardan üretilen hidrojene yeşil hidrojen; su buharı ile kömür gazlaştırmasından geldiğinde kahverengi hidrojen; doğalgaz gibi jenerik bir fosil yakıttan üretiliyorsa gri hidrojen; metandan buhar yeniden yapılandırılması işlemi ile üretildiğinde ise mavi hidrojen olarak adlandırılmaktadır (Capurso vd., 2022).



Şekil 1. Hidrojen üretim yöntemleri (Acar ve Dincer, 2014; R. Chaubey vd., 2013; Holladay vd., 2009; Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).

1.6.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Kömür, petrol, doğal gaz, metan (CH_4) ve etan (C_2H_6) gibi fosil yakıtlar hidrojen içerirler. Fosil yakıtlardan üretilen hidrojen günümüzde oldukça popülerdir. Fakat fosil yakıtların hem çevreye vermiş olduğu küresel ısınma, asit yağmurları ve hava kirliliği vb. olaylar hem de tükenebilir olması geleceğimizi büyük tehlike altına atmaktadır. Ne yazık ki, fosil yakıtlar, yalnızca karbon döngüsünü şiddetlendiren endüstriyel kitle ölçekli hidrojen üretimi için hala ana kaynaktır. Fosil yakıtlardan hidrojen üretmek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri buhar yeniden yapılandırılması, kısmi oksidasyon, ototermal dönüşüm ve gazlaştırmadır. Fosil yakıtlardan hidrojen üretmenin en ekonomik yöntemi ise, buhar-metan yeniden yapılandırma yöntemidir. Bu işlemde, buhar ve metan yan ürün olarak karbon monoksit ve hidrojen oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir.

Buhar yeniden yapılandırılması: Metandan buhar yeniden yapılandırılması ile yaklaşık %74'lük yüksek hidrojen verimliliği ile 1,8 \$/kg maliyetle hidrojen üretilebilmektedir. Buhar yeniden yapılandırılması ile H_2 elde etmek paha biçilemez ticari bir yöntem olarak görülmektedir. Metanın buhar yeniden yapılandırılması için çalışma parametreleri, 700 – 850 °C sıcaklıklarda, 3 – 25 bar basınçta ve 3,5 buhar/karbon oranında gerçekleştirilmektedir. Yeniden yapılandırma için kullanılan katalizörler tipik olarak nikel gibi nispeten değersiz metaller ya da platin ve rodyum gibi değerli metaller olabilir. Tüm katalizörlerin etkinliği tipik olarak minimum %5'tir. Ayrıca, hem kütle hem de ısı transferindeki ciddi sınırlamalar nedeniyle, genellikle değerli olmayan metal katalizörler evrensel olarak kullanılmaktadır (Abdalla vd., 2018).

Kısmi oksidasyon: Kısmi oksidasyonda, doğal gazdaki metan ve diğer hidrokarbonları karbon dioksit ve su şeklinde tamamen oksitlemek için sınırlı miktarda oksijenle (havadan alınan) reaksiyon gerçekleştirilir. Mevcut stokiometrik miktardan daha az oksijenle, reaksiyon ürünleri esas olarak hidrojen ve karbon monoksit (ve reaksiyon saf oksijen yerine hava ile gerçekleştirilirse azot) ve nispeten az miktarda karbondioksit ve diğer bileşikleri içerir. Proseste saf oksijen kullanılıyorsa, üretilmesi ve depolanması gerekir, bu da sistemin maliyetini önemli ölçüde artırır. Daha sonra, bir su-gaz değişim reaksiyonunda, karbon monoksit su ile reaksiyona girerek karbon dioksit ve daha fazla hidrojen oluşturur. Kullanılacak hammadde, metan, nafta, petrol veya kömür arasında değişiklik gösterebilir (Abdalla vd., 2018). Kısmi oksidasyon ekzotermik bir işlemdir, ısı verir. İşlem, tipik olarak,

buhar reformasyonundan çok daha hızlıdır ve daha küçük bir reaktör kabı gerektirir. Kısmi oksidasyon işlemi, katalitik ve katalitik olmayan şekilde gerçekleştirilebilir. Katalitik olmayan proses 1100 – 1500 °C arasında çalışırken, katalitik işlem daha düşük sıcaklıklarda (600 – 900 °C) çalışmaktadır.

Ototermal dönüşüm: Ototermal dönüşüm prosesi, hidrojen ve sentez gazı (Sentez gazı: başta hidrojen ve karbon monoksit olmak üzere karbon dioksit, metan gibi bileşenleri içeren bir yakıt gazı karışımıdır) üretmek için termal enerjinin bir reaktörde hidrokarbon besleme stoğunun kısmi oksidasyon tarafından sağlandığı, buhar yeniden yapılandırması ve kısmi oksidasyon teknolojilerinin bir kombinasyonudur. Böylece, termal olarak nötr bir süreçle sonuçlanır. Ototermal dönüşüm, onlarca yıldır H₂ ve CO bakımından zengin sentez gazı üretmek için kullanılmıştır. Ototermal dönüştürücü yanma, termal ve katalitik olmak üzere üç bölgeden oluşmaktadır. Besleme yanma bölgesine verilir, buhar ve belirli miktarda oksijen veya hava ile yoğun bir şekilde karıştırılır. Termal bölgede, homojen gaz fazı reaksiyonları ile daha fazla dönüşüm meydana gelir. NH₃ (amonyak) ve HCN (hidrojen siyanür) gibi yan ürünlerin oluşumuna yol açan N₂ ve hidrokarbon arasındaki reaksiyonlar da termal bölgede gerçekleşir. O₂/CH₄ ve H₂O/CH₄ oranlarının uygun bir şekilde ayarlanmasıyla, termal bölgedeki kısmi yanma, katalitik bölgede gerçekleşecek sonraki endotermik buhar yeniden yapılandırması için ısı sağlar. Katalitik bölgede, bir katalizör yatağı, 1,8 – 6,7 MPa aralığındaki bir çalışma basıncında hidrokarbonların buharla reformasyonunu gerçekleştirir. Buharla yeniden yapılandırma reaksiyonunun yüksek endotermikliği nedeniyle, sıcaklık, katalizör yatağının girişinde 1200 – 1300 °C aralığından katalizör yatağının çıkışında yaklaşık 1000 °C' ye düşmektedir. Böylece, ürün-gaz bileşimi basınç, çıkış sıcaklığı ve O₂/CH₄ ve H₂O/CH₄ oranlarında termodinamik olarak sabitlenir. Ototermal dönüşüm, kısmi oksidasyon yönteminden daha az oksijen kullandığından, ekonomik olarak daha az oksijen fiyatına duyarlıdır. Hidrojen üretimi amonyak üretimi amaçlıysa, saf oksijen yerine hava beslemesi kullanılabilir. Ototermal dönüşüm işleminin avantajlarından biri, geleneksel buhar reformasyonuna kıyasla basıncın artırılabilmesi ve böylece sentez gazı sıkıştırması için daha düşük enerji gereksinimine yol açmasıdır (Abdalla vd., 2018; Gupta, 2008).

Gazlaştırma: Gazlaştırma, herhangi bir karbon bazlı hammaddeyi hava, su buharı veya oksijen kullanarak sentez gaza dönüştürme işlemi olarak kabul edilir. Gazlaştırma teknikleri kullanılarak kömür, araba lastiği, kanalizasyon çamuru, talaş, odun ve plastik atık gibi birçok hammadde ve atık, kolaylıkla ve etkin bir şekilde faydalı çıktılara dönüştürülebilir. Herhangi

bir gazlaştırma işleminin sonunda, bir ürün gazı genellikle CO, H₂, CH₄, kül, katran, H₂S (hidrojen sülfür), NH₃, HCl (hidrojen klorür) ve HCN içerebilen çıktılarının bir kısmını veya tamamını içerebilir. Ürün gazının daha sonra çeşitli gaz temizleme işlemleri uygulanarak kalorifik değerini gerçekten düşüren kirleticilerden, partiküllerden ve diğer bazı maddelerden arındırılması gerekir. Bu işlemin ardından özellikle H₂, CO ve CH₄ gibi faydalı gazlar ayrıştırılır. Gazlaştırma işleminde genel olarak, kömür, linyit ve antrasit kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çeşitli tekniklerin uygulanmasıyla 900 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma uygulanmaktadır. Plazma gazlaştırılması ile 1200-1700 °C gibi yüksek sıcaklıklara da ulaşılabilmektedir (Midilli vd., 2021).

Hidrosülfürizasyon: Fosil yakıtlardan hidrojen ve sentez gazlarının üretilmesinde kullanılan katalizörler, küçük miktarlarda bile olsa çeşitli zehirlenmelere sebep olmaktadır. Bir sıvı yakıtın reforme edilmesi yoluyla bir hidrojen üretim sürecinde sıvı veya gaz kükürt giderilmesi gerekmektedir. Mevcut durumda, geleneksel sıvı-yakıt desülfürizasyon prosesleri, H₂ kullanan ve yüksek sıcaklıklarda (300–340 °C) ve basınçlarda (20–100 atm) gerçekleştirilen hidrosülfürizasyon yaklaşımına dayanmaktadır. Hidrosülfürizasyon, doğal gazdan ve benzin, jet yakıtı, kerosen, dizel yakıt ve akaryakıt gibi rafine edilmiş petrol ürünlerinden sülfürü çıkarmak için yaygın olarak kullanılan katalitik bir kimyasal işlemdir. Hidrosülfürizasyon, sülfürü birkaç ppm'ye kadar azaltırken H₂ geri dönüşümü sağlamaktadır (Gupta, 2008).

Piroliz: Piroliz, hidrokarbonun (su veya oksijen olmadan) hidrojen ve karbona ayrıştırıldığı başka bir hidrojen üreten teknolojidir. Piroliz işlemi, kömürün özelliklerine ve çalışma koşullarına (sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve kalma süresi) bağlıdır. Piroliz koşulları, heterojen gazlaştırma reaksiyonlarının başlangıç noktası olan elde edilen kömürün yapısını ve bileşimini de büyük ölçüde etkiler. Piroliz, herhangi bir organik malzeme ile de yapılabilir. Piroliz, organik maddelerin oksijen yokluğunda uygun bir sıcaklığa ısıtılarak kimyasal olarak parçalanması işlemidir. Su veya hava bulunmadığından, ikincil reaktörlere (kısmi oksidasyon vb.) duyulan ihtiyacı ortadan kaldıran hiçbir karbon oksit (örneğin CO₂ veya CO) oluşmaz. Sonuç olarak, bu süreç önemli miktarda emisyon azaltımı sağlar. Ancak, hava veya su mevcutsa, malzemeler kurutulmamışsa, önemli CO₂ ve CO emisyonları üretilecektir. Bu işlemin avantajları arasında yakıt esnekliği, basitlik ve yoğunluk, temiz karbon yan ürünü ve CO₂ ve CO emisyonlarında azalma vardır (Holladay vd., 2009; K. Liu vd., 2010).

Plazma reformasyonu: H_2 üretimi için geleneksel buhar yeniden yapılandırma teknolojisine alternatif olarak plazma reformasyon teknolojisi geliştirilmektedir. Plazma reformasyonu, plazmalarda bulunan uyarılmış durumlarda kimyasal türlerin gelişmiş reaktivitesini kullanır. Plazma, moleküller, atomlar, iyonlar, elektronlar ve fotonlardan oluşan iyonize bir gazdır. Elektrik deşarjları, elektrik arkı, darbeli mikrodalga ve indüksiyon yöntemleri dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Birçok kimyasal reaksiyonun geliştirildiği oldukça enerjik bir ortamdır. Alkoller, dizel, biyokütle atıkları ve doğal gaz gibi çok çeşitli yakıtlar plazma reformasyonu kullanılarak işlenebilir. Plazma reformasyonunun çekiciliğini etkileyen önemli bir faktör, plazmayı oluşturmak için elektrik gücünün gerekliliğidir. Plazma reformasyonu, hala endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen, hidrojen üretimi için en son ve güncel yöntem olarak kabul edilmektedir. Genel reaksiyonlar, geleneksel reformasyon ile aynıdır ve enerji, plazma tarafından sağlanır. Reaksiyon, plazmatron adı verilen bir reaktörde gerçekleştirilir; yüksek güçlü plazmatron, yerleşik bir teknolojidir, otomatiktir ve çok az denetim gerektirir. Hidrojen açısından zengin gaz, oksitleyici olarak hava kullanılarak üretilir. Ayrıca, reaksiyonda tüketilen gücün ve kısmi oksidasyon tarafından salınan ekzotermik enerjinin sistemde gerekli buharı üretmek için kullanıldığı iyi bir termal yarıya sahiptir (Rashmi Chaubey vd., 2013; K. Liu vd., 2010).

Amonyak reformasyonu: Amonyak reformasyonu, öncelikle taşınabilir güç uygulamalarında yakıt hücreleri ile kullanım için önerilmiştir. Gübre üretiminde kullanılması nedeniyle binlerce kilometrelik boru hattını içeren geniş bir dağıtım sistemine sahip olan ucuz bir yakıttır. Saf amonyak, metanolden daha yüksek, ancak dizel veya JP-8 (jet yakıtı)'den daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir (Holladay vd., 2009).

Sulu faz reformasyonu: Sulu faz reformasyonu, oksijenli molekülleri değerlendirmek ve hidrojen açısından zengin bir gaz karışımı elde etmek için önerilmiştir. Bu yöntem, hidrojen üretmek için oksijenli hidrokarbonları veya karbonhidratları işlemek için geliştirilmektedir. Bu reaktörler genellikle 25-30 MPa'ya kadar olan basınçlarda ve 220 ile 270 °C arasında değişen sıcaklıklarda çalışır. Reformasyon reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Sulu faz reformasyonu, en yüksek aktiviteye sahip platin içeren katalizörlerle daha verimli olmaktadır. Daha düşük aktiviteye sahip olmalarına rağmen nikel bazlı katalizörler, nikelin düşük maliyeti nedeniyle tercih edilmektedir. Sulu faz reformasyonu reaktörünün avantajı, bir sistem bileşenini ortadan kaldıran su ve besleme stoğunun buharlaştırılması ihtiyacının ortadan kaldırılmasıdır. Ayrıca, glikoz gibi buharlaştırılmayan yakıtların, onları bozmadan işlenmesini sağlamaktadır. Sulu faz reformasyonu, CO'yu

bastırırken, hidrojen verimini artırmak için su-gaz değişimini destekleyen düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Böylece, reform ve su-gaz değişimi, birden fazla reaktörü ortadan kaldıran tek bir adımda gerçekleşir (Holladay vd., 2009; Sankir ve Sankir, 2017).

1.6.2. Nükleer Enerjiden Hidrojen Üretimi

Hidrojen, suyu hidrojen ve oksijene ayrıştırarak üretilebilir. Bununla birlikte, sudan emisyonuz, büyük ölçekli hidrojen üretiminin fizibilitesi henüz kanıtlanmamıştır. Hidrojen üretmek için nükleer enerjiyi kullanabilen dört ana teknoloji vardır: Buhar yeniden yapılandırması, geleneksel elektroliz, termokimyasal su ayırma ve yüksek sıcaklık elektrolizi. Bu proseslerden buhar yeniden yapılandırması oldukça verimlidir, ancak bir yan ürün olarak büyük miktarlarda CO₂ üretimi çevresel dezavantaja sahiptir. Geleneksel elektrolizde ise, hidrojen üretiminin doğasında var olan verimsizlikler bulunmaktadır. Bu süreçte, kıymetli birincil enerji kaynakları tüketilmektedir ve enerji kaynaklarına olan bağımlılığı azaltmak ise arzu edilen bir durumdur (Greg F Naterer vd., 2013; OECD ve Agency, 2006).

Termokimyasal ayrıştırma: Termokimyasal su ayırma çevrimleri, büyük ölçekli üretim oranlarında yüksek verimli hidrojen üretimi potansiyeli sunmaktadır. Ancak, üretim teknolojisinde eksiklikler bulunmaktadır. Hidrojen, nükleer reaktörler kullanılarak 500 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda çalışan termokimyasal su ayırma çevrimleriyle üretilebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı reaksiyon hızları ve daha yüksek verimlilikler elde edilebilir. Yüksek öncelikli çevrimler, kükürt bazlı çevrimlerdir (Kükürt-iyot, hibrit kükürt) (Acar ve Dincer, 2014). Bu termokimyasal döngüler, yüksek sıcaklıklara dayanabilen, kimyasal olarak inert malzemeler kullanımını gerektiren özel reaktörlere ihtiyaç duyar. Bu özel malzemeleri ekonomik olarak uygulanabilir bir şekilde geliştirmek, termokimyasal döngülerin bir diğer önemli zorluğudur. Bununla birlikte, termokimyasal döngüler, hidrojen üretmek için potansiyel yöntemler olarak kabul edilecek umut verici sonuçlar ortaya koymaktadır (G. F. Naterer vd., 2011a, 2011b)

Yüksek sıcaklık elektrolizi: Yüksek sıcaklık elektrolizi, günümüzde ticari olarak kullanılan standart elektrolizden daha yüksek verimlilik vaat etmektedir. Yeni yüksek sıcaklık tasarımı, yüksek sıcaklık malzemelerinin ve membranların geliştirilmesi de dahil olmak üzere birçok teknik zorluğu içermektedir. Elektrik-hidrojen dönüşüm verimliliği

basınç altında %80'e kadar ulaşabilse de, bu yöntemin genel verimliliği çok daha düşüktür. Çünkü nükleer santralin verimliliği ile sınırlıdır (mevcut reaktörlerle yaklaşık %33). Daha yüksek sıcaklıklarda çalışan reaktörler geliştirmek, düşük verimlilik problemini çözmenin olası bir yoludur. Örneğin, 350 °C'de %20 verim elde edilirken, 950 °C'de yaklaşık %50'ye yükselmektedir.

1.6.3. Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi

Hidrokarbonlar şu anda H₂ üretimi için kullanılan ana hammadde olmasına rağmen, yenilenebilir teknolojilerin entegrasyonunu artırma ihtiyacı kaçınılmaz hale gelecektir. Fosil yakıtların azalması ve sera etkisinin daha fazla artması nedeniyle yakın gelecekte yenilenebilir teknolojilerin payı artacak, uzun vadede ise geleneksel teknolojilere baskın olması beklenmektedir. Hidrojen üretimi için diğer bir kategori, biyokütle veya su gibi yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üreten yöntemleri içerir.

1.6.3.1. Biyokütle

Biyokütle; hayvan atıkları, belediye katı atıkları, mahsul artıkları, kısa rotasyonlu odunsu mahsuller, tarımsal atıklar, talaş, su bitkileri, kısa rotasyonlu otsu türler (yani sazlı ot), atık kâğıt, mısır ve bir dizi başka malzeme gibi bitki ve hayvansal maddelerden elde edilen yenilenebilir bir birincil enerji kaynağıdır. Kısa vadede biyokütle, petrolün en olası yenilenebilir organik ikame maddesi olarak düşünülmektedir. Biyokütleyi hammadde olarak kullanan bu yöntemler, biyolojik ve termokimyasal işlemler olmak üzere iki genel alt kategoriye ayrılabilir. Biyolojik işlemler çevreye daha zararsız ve daha az enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, ılıman koşullar altında çalıştıkları için, kullanılan hammaddelere bağlı olarak düşük oranlarda ve verimlerde hidrojen sağlarlar (Kapdan ve Kargi, 2006; Pal vd., 2022).

a) Biyolojik Süreçler: Sürdürülebilir kalkınma ve atık minimizasyonuna artan ilgi nedeniyle, biyolojik hidrojen üretimindeki araştırmalar son birkaç yılda önemli ölçüde artmıştır. Çoğu biyolojik süreç, ortam sıcaklığında ve basıncında çalışır, dolayısıyla daha az enerji harcanmaktadır. Ayrıca, tükenmeyen yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanırlar ve çeşitli atık malzemeleri hammadde olarak kullanabildikleri için atık geri dönüşümüne

katkıda bulunurlar (Das ve Veziroğlu, 2001). Başlıca biyolojik süreçler doğrudan ve dolaylı biyo-fotoliz, karanlık fermantasyon, foto-fermantasyon ve hibrit-fermantasyondur.

Biyo-fotoliz: Bitkilerde ve alg fotosentezinde bulunan, aynı prensipleri kullanan, ancak bunları hidrojen gazı üretimi için uyarlayan biyolojik bir süreçtir. Yeşil bitkilerde, hidrojen oluşumunu katalize eden enzimler bulunmadığından sadece CO₂ indirgenmesi gerçekleşir. Aksine, algler hidrojen üreten enzimler içerir ve belirli koşullar altında hidrojen üretebilir. Yeşil algler ve mavi-yeşil algler, su moleküllerini sırasıyla doğrudan ve dolaylı biyo-fotoliz yoluyla hidrojen iyonu ve oksijene bölebilir (Melitos vd., 2021). Doğrudan biyo-fotolizde, yeşil algler, fotosentez yoluyla su moleküllerini hidrojen iyonu ve oksijene ayırır. Üretilen hidrojen iyonları daha sonra hidrojenaz enzimi tarafından hidrojen gazına dönüştürülür. Bu enzim oksijene çok duyarlıdır ve bu nedenle oksijen içeriğini %0,1'in altında düşük bir seviyede tutmak gerekir. Öte yandan, tam güneş ışığı yoğunluklarında, fotosentetik aparat (klorofil ve diğer pigmentler) tarafından yakalanan fotonların %90'ı fotosentezde kullanılmaz, daha çok ısı veya floresan olarak bozunur (Akhlaghi ve Najafpour-Darzi, 2020; Nikolaidis ve Poullikkas, 2017). *Anabaena cylindrica*, doğrudan biyo-fotoliz için en yaygın siyanobakteridir (fotosentez yapabilen bakteri). Son yıllarda, *A. variabilis*, daha yüksek hidrojen üretme kapasitesi nedeniyle daha fazla dikkat çekmektedir (R. Chaubey vd., 2013). Dolaylı biyo-fotolizin ilk adımı glikozu oluşturan fotosentezden oluşmaktadır. İkinci adımda ise, ışık kaynaklı işlemlerle glikoz ve su, H₂ ve CO₂ vermektedir.

Karanlık fermantasyon: Karanlık fermantasyon, anaerobik bakteriler ve yeşil algler gibi bazı mikroalgler tarafından, 30°C ila 80°C'de H₂ elde etmek için, oksijensiz koşullar altında, özellikle karanlıkta, karbonhidrat açısından zengin substratlar üzerinde fermantasyona odaklanır. Bu prosesin ürünleri, reaksiyon prosesine ve kullanılan substrat tipine bağlı olarak, çoğunlukla CH₄ veya H₂S gibi diğer gazlarla birleştirilmiş H₂ ve CO₂'dir. Fermantasyon için kullanılan biyokütlenin biyolojik olarak parçalanabilir olması, yüksek miktarlarda bulunması, pahalı olmaması ve yüksek karbonhidrat içeriğine sahip olması gerekir. Glikoz ve laktoz gibi biyolojik olarak kolayca parçalanabilen saf, basit şekerler tercih edilir (Abdalla vd., 2018; R. Chaubey vd., 2013; Holladay vd., 2009; Kumar vd., 2019; Nikolaidis ve Poullikkas, 2017; Ren vd., 2011).

Foto-fermantasyon: Foto-fermantasyon işlemi, oksijen veya amonyak varlığı nitrojenaz enzimini engellediğinden, oksijeni az ve sınırlı miktarda amonyak olan koşullarda gerçekleşir. Açık havuzlarda veya fotobiyoreaktörlerde ışık enerjisi ve organik asitler

(örneğin asetat) veya biyokütle kullanarak fotosentetik bakteriler (*Rhodobacter spheroides*, *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodovulum sulfidophilum* ve *Rhodopseudomonas palustris* gibi) tarafından nitrojenaz enzimi varlığında hidrojen üretirler. Dezavantajları, organik asitlerin sınırlı mevcudiyeti, nitrojenaz enziminin yavaş olması, prosesin nispeten yüksek miktarda enerji gerektirmesi ve hidrojenin yeniden oksidasyonudur. Teorik kapasitesinin maksimum %68 olması, yakın gelecekte H₂ üretimi için uygun olmadığını göstermektedir (Lepage vd., 2021; Saravanan vd., 2021).

Hibrit fermantasyon: Sıralı karanlık/foto-fermantasyon olarak da adlandırılır. Hibrit sistem, fotosentetik olmayan ve fotosentetik bakterilerden oluşur. Bu süreç, karanlık fermantasyon ve foto-fermantasyonun bir kombinasyonunun kullanıldığı biyolojik atıklardan hidrojen üretiminde yeni bir yaklaşımdır. Diğerleri tam dönüşüm sağlayamadığı için en umut verici süreç olarak kabul edilmektedir. Hibrit sistemler kullanılarak daha yüksek hidrojen üretim verimleri ve daha az ışık enerjisi beklenmektedir (B.-F. Liu vd., 2010; Srivastava vd., 2020).

b) Termokimyasal Süreçler: Termokimyasal süreçler, biyokütlenin hidrojen ve hidrojen zengin gazlara dönüştürülebildiği tekniği oluşturur. Bu tür işlemlerden elde edilen sentez gazından hidrojen açısından zengin gaz üretimi, sürdürülebilir kalkınma için gerekli olan sıfır sera gazı emisyonlu bir iklim için ileriye doğru etkili bir adımdır. Termokimyasal teknoloji temel olarak piroliz, gazlaştırma, yanma ve sıvılaştırmayı içermektedir. Piroliz ve gazlaştırma işlemi, diğer gazlı ürünlerin yanı sıra, daha fazla hidrojen üretimi için daha fazla işlenebilen CH₄ ve CO üretir. Bu tekniklere ek olarak, yanma ve sıvılaştırma daha az tercih edilen yöntemlerdir. Çünkü her ikisi de çeşitli kirletici yan ürünlerle düşük hidrojen üretimi sunar ve havanın yokluğunda 5-20 MPa'lık ulaşılması zor çalışma koşulları gerektirir (Ni vd., 2006). Öte yandan, termokimyasal işlemler çok daha hızlıdır ve ekonomik ve çevresel hususlara dayalı olarak gazlaştırmanın umut verici bir seçenek olduğu daha yüksek stokiyometrik hidrojen verimi sunar.

Yanma: Bu işlem, soba, fırın, kazan veya buhar türbini gibi ekipmanların kullanımı yoluyla biyokütle kimyasal enerjisinden, mekanik güçten veya elektrikten ısı elde etmek için biyokütle hammaddelerinin havada doğrudan yakılmasını içerir. İnsan tarafından kullanılan en eski enerji biçimi, doğrudan yanma yoluyla odun biyokütlesidir ve bu işlem dünyanın birçok yerinde hala yaygın olarak uygulanmaktadır. Biyokütlenin yanması, 800–1000 °C sıcaklık aralığında sıcak gazlar üretir. Bu işlem yalnızca nem içeriği %50'den az olan

biyokütle için uygundur. Aksi takdirde biyokütle yanmadan önce önceden kurutulmalıdır (Hossain vd., 2016)

Piroliz: Tipik olarak, biyokütle ısıtma sıcaklığı 0,1-0,5 MPa'da 650 K ila 800 K arasında değişir ve azaltılmış atmosferde (hava yokluğunda) sıvı yağlar kolayca elde edilebilir. Katı kömür ve gaz halindeki bileşiklere ek olarak, bu süreçte hammadde türü, katalizör tipi, sıcaklık ve biyokütle pirolizinde kalma süresi gibi çok önemli faktörlerin dikkate alınması önemlidir. Hızlı pirolizde, biyokütle, koyu kahverengi bir mobil biyo-sıvıya yoğunlaşan bir buhar üreten havanın yokluğunda hızla daha yüksek sıcaklığa ısıtılır. Sıcaklık, ısıtma/soğutma oranları, kalış süresi ve katalizör tipi gibi kontrol parametreleri, H₂ üretmek için piroliz işleminde (gaz halindeki ürünler lehine) hayati öneme sahiptir. Katalizör olarak Ni uygulandığında pirolizde hidrojenin %90'ı (maksimum verim) elde edilebilir (Kalinci vd., 2009; Lepage vd., 2021; Pandey vd., 2019).

Gazlaştırma: Bu işlem daha yüksek sıcaklıkta (1000 K'nin üzerinde) gerçekleşir, dolayısıyla biyokütle gaza dönüştürülebilir. Parçacıklar, kısmi oksidasyona uğrar. Üretilen gaz ve kömürün indirgenmesinden H₂, CO, CO₂ ve CH₄ üretilir. Pirolize kıyasla, katı biyokütlenin gazlaştırılması için oksijene ihtiyaç vardır. Gazlaştırmanın ana hedefi gazlı ürünler elde etmektir, piroliz ise hem biyo-yağlar hem de odun kömürü elde etmeyi amaçlar. Biyokütlerdeki gazlaştırılmış ürün, hidrojen üretimi için buhar reformasyonuna tabi tutulabilir; dahası, bu süreç daha sonra su-gaz değişim reaksiyonları ile daha da geliştirilebilir. Gazlaştırma işleminin sınırlamaları, düşük termal verimdir ve içerdiği nemin mümkün olduğunca tamamen buharlaştırılması gerekir. Gazlaştırma işlemi sadece nem içeriği %35'ten az olan biyokütle için kullanılabilir. Bununla birlikte, biyokütle türü, parçacık boyutu, sıcaklık aralıkları/oranları, buhar/biyokütle oranı ve katalizör türleri gibi bazı temel parametreler hidrojen verim yüzdesini etkiler (Abdalla vd., 2018).

Sıvılaştırma: Hem ıslak hem de kuru lignoselülozik (bir çeşit karbonhidrat) hammaddeleri, bitmiş yakıtlara yükseltebilen, yenilenebilir biyolojik ham petrole dönüştürebilen, gelişmekte olan bir süreçtir. 250 ila 450 °C arasındaki sıcaklıklarda ve 70 ila 350 bar arasındaki basınçlarda ve 5 ila 60 dakikalık kalma sürelerinde hidrotermal koşullarda su varlığında organik materyalin reaksiyonunu içermektedir. Sıvılaştırmanın çekiciliği, kavramsal olarak basit olması, yüksek karbon verimliliğine sahip olması ve benzer işleme koşullarında çok çeşitli hammaddelere uygulanabilmesidir (Perkins vd., 2019). Biyokütle karışımlarının birlikte sıvılaştırılması, biyo-yağın verimini ve kalitesini artırabilen, reaksiyon parametrelerinin şiddetini azaltabilen ve potansiyel sinerjik etki

yoluyla lojistik maliyetini azaltabilen mevcut tüm biyokütle türlerinden tam olarak yararlanmak için faydalı bir yöntemdir (Q. Li vd., 2022).

1.6.3.2. Su

Yenilenebilir teknolojilerin ikinci sınıfı su, Dünya’da en bol bulunan ve tükenmeyen hammaddelerden biridir. Suyun ayrıştırılması veya hidrojen ve oksijene parçalanması, 1890’da ticari olarak kullanılmaya başlanan iyi bilinen bir yöntemdir. Gerekli enerji girdisi, su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanırsa üretilen hidrojen, insanlığın kullanabileceği en temiz enerji taşıyıcısı olacaktır (Bičáková ve Straka, 2012). Suyun ayrıştırılması üç kategoriye ayrılabilir: Elektroliz, termoliz, fotoliz.

Elektroliz: En basit haliyle elektroliz (su ayırma), suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için iki elektrottan geçen bir elektrik akımı kullanır. Elektrotlar arasında oluşan elektrik akımı nedeniyle suyun ayrılmasıyla hidrojen ve oksijen ortaya çıkar ve ortaya çıkan hidrojen, elektrik enerjisinin dönüştürülmesiyle kimyasal enerji formunda kullanılabilir. Suya daldırıldığında anot ve katot arasında doğru akım geçtiğinde katottaki hidrojeni boşaltmak için oldukça yüksek elektrik potansiyeli gereklidir. Elektroliz işlemleri oda sıcaklığında gerçekleşir. Su elektrolizinde yaygın olarak kullanılan bir elektrolit sülfürik asittir ve elektrotlar ise sülfürik asit ile reaksiyona girmeyen platindir. Süreç ekolojik olarak açıktır, çünkü sera gazı oluşmaz ve üretilen oksijenin daha fazla endüstriyel uygulaması vardır. Ticari düşük sıcaklıklı elektrolizörlerin sistem verimliliği %56 - 73 arasındadır. Güneş ışığı tarafından üretilen buhar, hidrojeni üretmek için fotovoltaklerin veya türbinlerin harici gücünden elektrik üretir. Elektrolizör verimliliği ile elektriğin hidrojene dönüştürülmesinin yanı sıra güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesi, üretilen hidrojenin verimini belirler (Singla vd., 2022). En yaygın elektroliz teknolojisi alkali bazlıdır, ancak daha fazla proton değişim membranı (PEM) elektrolizörü ve katı oksit elektroliz hücreleri birimleri geliştirilmektedir. Katı oksit elektroliz hücresi elektrolizörleri elektriksel olarak en verimli olanlardır, ancak teknolojileri en az gelişmiştir. PEM elektrolizörleri alkaliden daha verimlidir, ancak alkali sistemlerden çok daha maliyetlidir. Alkali sistemler en gelişmiş ve sermaye maliyeti açısından en düşük sistemlerdir (Holladay vd., 2009).

Termoliz: Termoliz olarak da adlandırılan termokimyasal su ayırmada, suyun hidrojen ve oksijene ayrışana kadar yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığı işlemidir. Bu süreçler kullanılarak

%50'ye yakın genel verimliliğin elde edilebileceğine inanılmaktadır. Su, henüz uygun yapı malzemelerine ve termal kaynaklara sahip olmadığımız yaklaşık 2500 °C'nin üzerindeki aşırı yüksek sıcaklıklarda parçalanır. Gerekli olan yüksek sıcaklık, güneş enerjisi veya nükleer enerji ile sağlanabilir. Bu süreci daha sürdürülebilir kılmak için, güneş akısı veya nükleer enerji kullanan Cu-Cl, Mg-Cl veya SnO₂ bazlı katalizörler kullanılarak birkaç termokimyasal su ayırma çevrimi önerilmektedir. H₂ üretim maliyeti, bileşen malzemelerinin maliyetine, elementlerin toksisitesine, korozyon sorunlarına ve genel sistem verimliliğine bağlıdır (da Silva Veras vd., 2017; Holladay vd., 2009; Nazir vd., 2020).

Fotoliz (Fotoelektroliz): Fotoliz, hidrojen üretiminin yenilenebilir yollarından biridir ve hala deneysel geliştirme aşamasında olmasına rağmen umut verici verimlilik ve maliyetler sergilemektedir. Şu anda, yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretiminin en ucuz ve en etkili yöntemidir. Fotoelektrot, güneş enerjisini emen ve aynı anda su molekülünün oksijen ve hidrojene doğrudan ayrışması için gerekli voltajı yaratan yarı iletken bir cihazdır. Fotoliz hücresi, hem güneş enerjisi absorpsiyon sistemini hem de su elektroliz sistemini birleştirdiği için tek bir ünedir (Bičáková ve Straka, 2012; Nazir vd., 2020). Fotoliz, genel olarak, görünür ışığın enerjisi bazı foto-katalizörlerin yardımıyla emildiğinde ve daha sonra suyu H₂ ve O₂'ye ayrıştırmak için kullanıldığında gerçekleştirilir. Fotolizde, güneş ışığı bazı yarı iletken malzemeler tarafından emilir ve suyun parçalanma süreci elektrolize benzer. Özellikle, yarı iletkenin bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük olan bir foton, anodun yarı iletken yüzeyine çarparsa, bir elektron-boşluk çifti üretilir ve yarı iletken ile elektrolit arasındaki elektrik alanı tarafından ayrılır. Boşluklar, suyu H⁺ya böldükleri anotta kalır ve bu da elektrolitten katoda doğru ilerler ve su ile geri kalan O₂'ye gider, elektronlar ise harici bir devreden katoda akar ve burada H⁺ ile etkileşime girerek H₂'yi oluşturur (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017)

1.7. Hidrojen Depolama Miktarının Ölçümü

Hidrojen depolayan malzemelerin hidrojen miktarını, termodinamiğini, kinetik bilgilerini veya performansını ölçmek için birçok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler ile hidrürlerin oluşmasını/ayrışmasını, maksimum hidrojen depolama kapasitesini, hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon kinetiklerini, hidrojen geçirgenliğini ve şarj/deşarj (hidrojenasyon/dehidrojenasyon) çevrimlerini ölçmek mümkündür. Bu doğrultuda, en

uygun ölçme yöntemini seçmek, ölçülecek malzemenin toz, ince film, bulk ya da gözenekli olup olmamasına bağlıdır. Ayrıca hidrojen miktarının ölçümü, ölçülecek malzemenin termodinamik ve kinetik özelliklerinin belirlenmesi için de önem taşımaktadır. Uygun olmayan aparatlar veya yöntemler kullanıldığı zaman sonuçlar farklılık göstermektedir. Örneğin, Sievert yöntemi, metal organik kafes yapıları (MOF, Metal Organic Frameworks) gibi gözenekli malzemelerin hidrojen depolama özelliklerini ölçmek için uygun bir yöntem olmayabilir. Çünkü numune yoğunluğunun ve hacminin sistem tarafından tanınması zordur. Diğer taraftan, elektrokimyasal yöntem de yüksek korozyon özelliklerine sahip numuneler için uygun değildir. Çünkü, numune yüzeyinde oluşacak korozyon tabakası ölçüm sonuçlarını etkilemektedir. Hidrojen depolama miktarının ölçümleri için 6 farklı teknik bulunmaktadır (T. Y. Wei vd., 2017).

1. Gravimetrik Teknik
2. İkincil İyon Kütle Spektroskopisi
3. Nötron Saçılımı Tekniği
4. Termal Desorpsiyon Spektroskopisi
5. Sievert Tekniği
6. Elektrokimyasal Teknik

1.7.1. Gravimetrik Teknikler

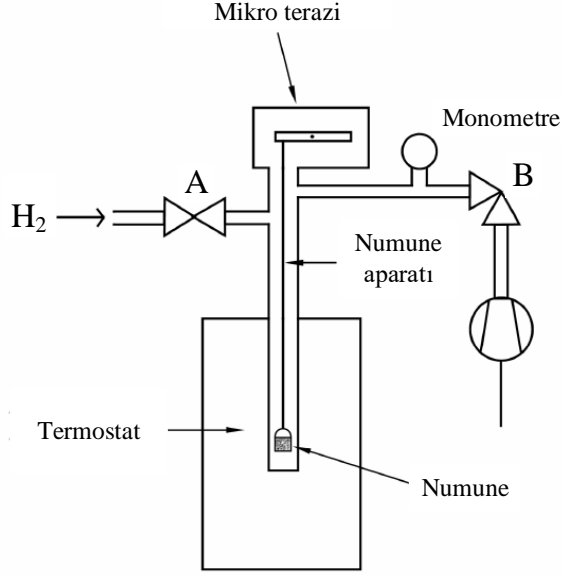
Gravimetrik teknik ile hidrojen adsorpsiyonu, absorpsiyonu/desorpsiyonu, hidrojen basıncındaki değişikliklerle numunenin kütlelerinin mikro terazi yardımıyla ölçülmesi esasına dayanır. Gravimetrik tekniği genellikle gözenekli malzemeler üzerinden adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Gravimetrik teknikte mikro terazi, bilgisayar kontrolü ve çeşitli hassas teknolojik araçlara ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon yapılan hidrojen miktarı diğer yöntemlere göre nispeten daha doğrudur. Daha hassas sonuç verme yönünden daha avantajlı iken, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin daha yavaş olması yönünden dezavantajlıdır (D. Broom, 2008; Vinod Kumar Sharma ve Anil Kumar, 2017).

Gravimetri terimi, herhangi bir numunenin kütleindeki değişimi ölçmeye yarayan bir yöntemi tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu kapsamda, küçük numunelerin kütleindeki mikro/miligram değişiklikleri ölçmek için vakum altında bir mikro terazi kullanılması anlamına gelmektedir. Bazı gravimetrik yöntemlerde 0.1 µg kadar hassasiyete kadar ölçüm yapılabilmektedir (D. Broom, 2008; Falahati ve Barz, 2013). Depolama izotermelerinin

ölçümleri için numune hidrojen basıncına maruz bırakılmaktadır. Numune denge konumuna ulaştıktan sonra kütlesi ekrandan okunmaktadır.

Gravimetrik tekniği, en temel haliyle şematik olarak Şekil 2’de verilmektedir. A ve B vanaları sırasıyla hidrojen gazının giriş ve vakum çıkışını kontrol etmektedir. Yani, manometre yardımıyla numune haznesindeki hidrojen basıncının kontrol edilmesini sağlamaktadır. Numune ise mikro terazi tarafından asılı bir halde numune tutucuya yerleştirilmektedir. Termostat ise sıcaklığı kontrol etmeye yarayan bir sıcaklık ölçüm sistemidir. Şekil 2’de gösterilen sistemde aktive edilmiş bir numune üzerinde basit bir deney yapmak için, ilk önce numune haznesinin tamamen boşaltılması için B vanası açılmaktadır. Numunenin kuru kütlesi mikro terazi yardımıyla okunmaktadır. Ardından, A vanası açılır ve gerekli olan izoterm noktasına ulaşana dek numune haznesine hidrojen gönderilmektedir. Numune hidrojeni absorpladığında, A vanası, haznedeki hidrojen basıncını sabit tutmak için kullanılmaktadır. Kütle dengeye geldiğinde, kaldırma kuvvetinin (Archimede prensibi) etkisiyle, kuru numune kütlesi referans alınarak hidrojen alım miktarı belirlenmektedir (D. Broom, 2008).

Deneysel belirsizlikleri en aza indirmek için, denge kolu olarak bilinen numune aparatı ve numune tutucu dâhil olmak üzere kaldırma etkisi dikkatli bir şekilde ölçülmelidir. Bu belirsizlikler, denge bileşenlerinin hacimlerinin en aza indirilmesiyle azaltılmaktadır. Yüksek basınç altında, gaz yoğunluğunun değişmesinden dolayı kaldırma kuvveti etkilenecek ve bu durumda gazın sıkıştırılabilirliği hesaplamaya dâhil edilmek zorunda kalacağından belirsizlikler mümkün mertebe ortadan kaldırılmalıdır (T. Y. Wei vd., 2017). Ölçümlerdeki belirsizlik numune miktarının artırılmasıyla azaltılabilmektedir. Ayrıca, gravimetrik yöntemde, kullanılacak numunenin ağırlığı, mikro terazinin çözünürlüğüne bağlıdır. Genellikle μg çözünürlüğüne sahip hassas mikro teraziler tercih edilmektedir (T. Y. Wei vd., 2017).

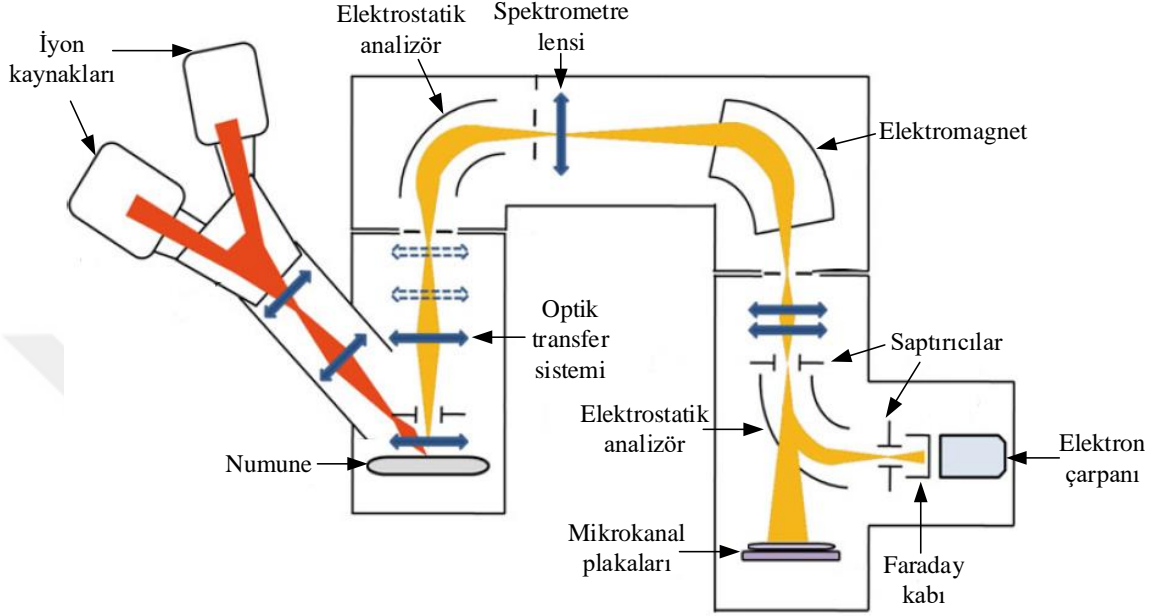


Şekil 2. Gravimetrik depolama aparatının şematik diyagramı.

1.7.2. İkincil İyon Kütle Spektroskopisi

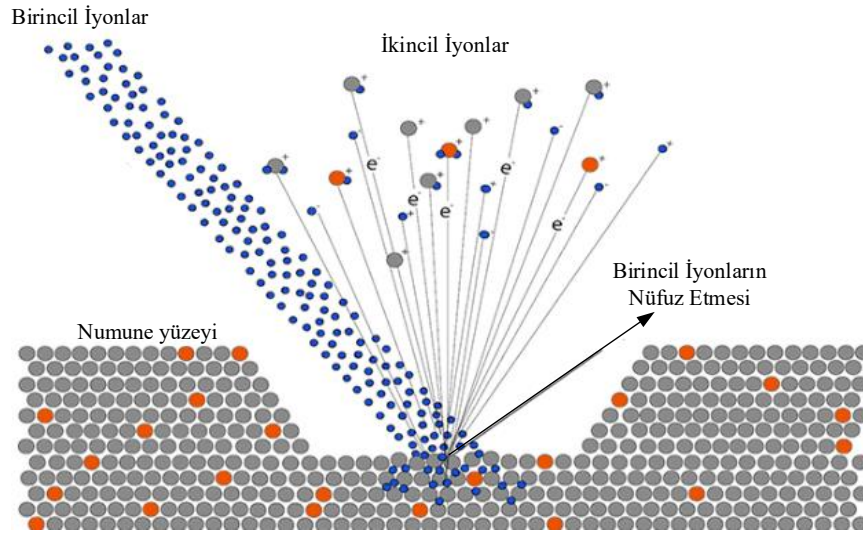
İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS), katı bir malzemenin yüzey ve yüzey altı atomlarını kalitatif ve kantitatif olarak (miktarını ve cinsini) karakterize etmeye yarayan bir tekniktir. İkincil iyon kütle spektroskopisinin şematik görünümü Şekil 3'te verilmektedir. Birincil iyonlar, iyon tabancasından çıktıktan sonra birincil iyon sütununa geçmektedir. Birincil iyon sütunu, filtreler, elektrostatik lensler ve deflektörlerden oluşmaktadır. Belirli bir yoğunluğa ulaşan birincil iyonlar, yüzey üzerindeki istenilen alana yansıtılmaktadır. Birincil iyon bombardımanı sonucu oluşan ikincil iyonlar yüksek vakum odasına yönlendirilmektedir. İkincil iyonlar hızlandırılarak optik transfer sistemi vasıtasıyla elektrostatik analizöre transfer edilmektedir. Elektrostatik analizörde iyon enerji analizine tabi tutulan ikincil iyonlar, farklı enerji dağılımlarına göre farklı açılara yönlendirilmektedir. İstenilen enerji iyonları enerji spektrometre lensi yardımıyla düzenlenmektedir. Spektrometre lensi yardımıyla oluşturulan iyon ışını kütle analizi için kütle spektrometresine gönderilmektedir. Bu arada elektromanyetik alanda iyonlar enerji seviyelerine göre yeniden düzenlenmektedir. Bu alanda yüksek kütle çözünürlüğü elde edilmektedir. SIMS detektörleri, elektron çarpanı, Faraday kabı ve iki mikrokanal plakası olmak üzere 4 farklı bileşenden oluşmaktadır. Elektron çarpanı bir iyon sayma detektörüne sahiptir. Faraday kabı

elektron çarpanının önüne yerleştirilmektedir ve gelen iyon sinyali çok yüksek olduğunda elektron çarpanını korumaktadır. İki mikrokanal plakası ise iyon görüntü dedektörlerine sahiptirler ve ikincil iyon ışınlarını görüntülemek için kullanılmaktadır (Joo ve Liang, 2013).



Şekil 3. İkincil iyon kütle spektroskopisinin şematik görünümü.

SIMS ölçümünde, Ga^+ , Cs^+ veya Ar^+ gibi enerji yüklü birincil iyonlar, ultra yüksek vakum koşulları altında katı bir numune üzerine gönderilmektedir. Numune ile etkileşime giren birincil iyonlar, malzeme yüzeyinden ikincil iyonların saçılması ve geri verilmesine neden olmaktadır. Oluşan bu ikincil iyonlar, bir dedektör (kütle analizörü) yardımıyla kütlelerine göre ayrılarak sayılmaktadır (Şekil 4). İkincil iyonlar, malzeme yüzeyinin elementel, moleküler ve izotopik kompozisyonu hakkında bilgi vermektedir. Atomik farklılıklar sayesinde, sayım konusunda birbirlerinde ayrılan iyonlar kütle spektrometresi aracılığıyla analiz edilmektedir (Christine Mahoney ve Gillen, 2013).



Şekil 4. İyon ışını püskürtme şeması.

SIMS tekniği en hassas tekniklerden birisidir. Ppm (milyonda bir) seviyesinden ppb (milyarda bir) seviyesine kadar, yani mikrometre seviyesinden nanometre seviyesine kadar derinlik çözünürlüğüne sahiptir (T. Y. Wei vd., 2017). Hidrojen, karbon, oksijen gibi atomların eskiden bu teknik ile ölçülmesi zordu. Ancak günümüzde, hidrojen ve izotopları olan döteryum ve trityum SIMS tekniği ile kolayca ölçülebilmektedir (F. A. Stevie vd., 2016). SIMS ayrıca derinlik çözünürlüğü yüksek olan bir tekniktir. Hidrojen ölçümlerinde genellikle sezyum ışını kullanılır ve H^- iyonu tercih edilmektedir (F. Stevie, 2015; Zhu vd., 2012). 200 - 150 μm tarama boyutu aralığında, hidrojen saptama sınırı, $3 \times 10^{19} - 1.6 \times 10^{19}$ atom/ cm^3 olarak tespit edilmiştir (T. Y. Wei vd., 2017). Silisyumdaki hidrojenin saptama sınırı ise $\leq 2 \times 10^{18}$ olduğu bulunmuştur (Zhu vd., 2012). SIMS difüz edilen hidrojeni tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır. Yüzeyden deri bölgelere kadar hidrojen algılanması sağlamaktadır (Nishimoto vd., 2015).

SIMS, hidrojenize malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir alettir. Hidrojeni doğrudan tespit edebilen, hassas ve hızlı bir teknik olan SIMS, numune yüzeyi ve derinliği boyunca yerleştirilmiş hidrojen içeriğini elde etmektedir. İnce filmlerin hidrojen analizini gerektiren araştırmalar için kendine kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte, SIMS, vakum altında kolayca gazı geçirecek gözenekli malzemeleri analiz etmek için uygun değildir. Ek olarak, entropi ve entalpi gibi termodinamik bilgi sağlamamaktadır. Bu nedenle, Sievert ve gravimetrik yöntemlerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak mümkün değildir. Ayrıca SIMS tekniğinin pahalı olması hidrojen ölçümü için kullanılmasını engellemektedir

(T. Y. Wei vd., 2017). SIMS tekniği hidrojen anlamında, genellikle çeliklerde hidrojen kırılğanlığının ölçülmesi amacıyla kullanılmaktadır.

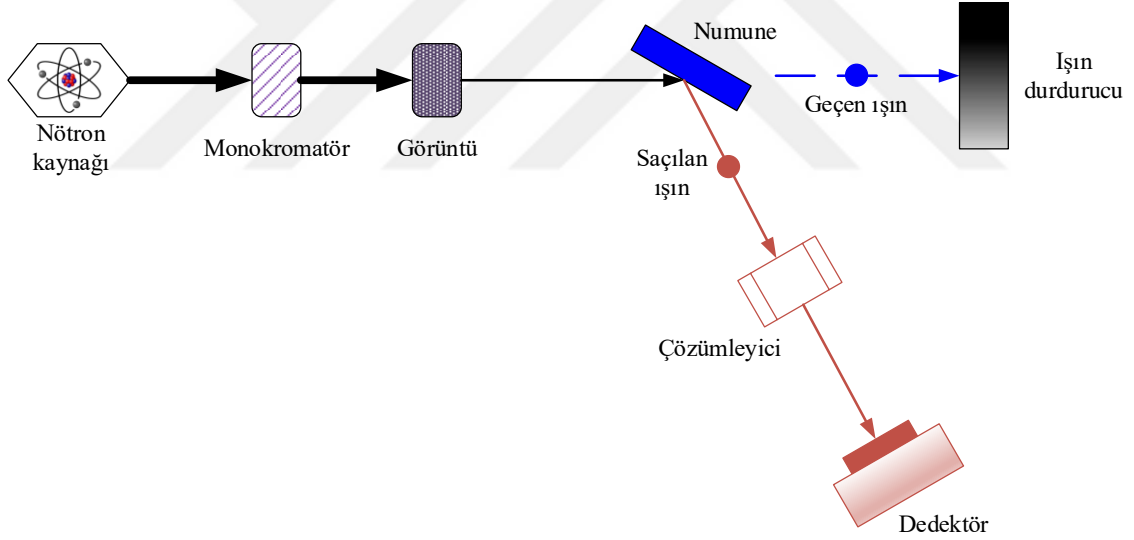
1.7.3. Nötron Saçılımlı Tekniği

Nötron, atomun çekirdeğinde bulunan yüksüz parçacıklardır. Nötron saçılması ise X-ışını kırınımına çok benzemekle birlikte, nötronun içsel özelliklerinden dolayı, kafes yapısındaki hafif atomların incelenmesini mümkün kılmaktadır (Hidrojen, X-ışını kırınımı ile saydam hale geldiğinden dolayı incelenememektedir). Nötron, atomların çekirdeği ile reaksiyona girer ve bu olay, hidrojeni görünür hale getirmektedir. Nötron saçılımı için çok az numune hazırlama gerekmektedir. Farklı nötron tekniklerine bağlı olarak, hidrürlerin parçacık boyutu, kristal yapısı, geometrisi, hidrojen difüzyonu belirlenebilmektedir (T. Y. Wei vd., 2017). Deneysel olarak nötron saçılımı elastik nötron saçılımı (nötron difraksiyonu) ve elastik olmayan nötron saçılımı olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Nötron saçılımının genel şematik görüntüsü Şekil 5’de verilmektedir.

Nötronlar çeşitli reaktörlerde üretildikten sonra bir nötron kaynağı elde edilmektedir. Nötron kaynağından çıkan nötron ışını monokromatörde, Bragg Kanunu’na göre enerjisi analiz edilmektedir. Ortaya çıkan nötron ışını dalga boyu sisteme tanıtılmaktadır. Monokromatörden geçen nötron ışınının yönlendirici ile numune üzerine ulaşması sağlanmaktadır. Işının numuneden yansması eğer belirli bir açıyla gerçekleşiyorsa elastik olmayan nötron saçılımı, dağınık olarak saılıyorsa elastik nötron saçılımı olarak isimlendirilmektedir. Numune üzerine gönderilen nötronlar, numune ile enerji etkileşiminde bulunmaktadır. Nötronlar ile numune arasındaki bu etkileşimi açıklamak gerekirse; nötronlar ve atom çekirdeği arasında bir çarpışmaya neden olmaktadır. Bu arpışma malzeme kafesinin içindeki atomların yer değiştirmelerine neden olmaktadır. Ortaya çıkan enerji değişimi, nötronların saçılmasını sağlamaktadır. Saçılan nötronların enerji kaymaları dedektör yardımıyla tespit edilmektedir. Enerjinin tespit edilmesiyle, malzemelerin atomik ve moleküler yapısı hakkında bilgi edinilmektedir.

Nötron saçılımının daha iyi anlaşılması için nötronların malzeme ile etkileşimine bakmak gerekmektedir. X-ışınının aksine nötron, çekirdeğin kendisiyle etkileşmektedir. Nötronlar nötr oldukları için sadece çekirdeğe çarptıkları zaman saptırılmaktadırlar. Bu yüzden nötronlar hem hafif hem de ağır elementlerden saılabilmektedirler. Bu şekilde

kristalin malzemelerde, hidrojen atomlarının konumları nötron saçılımı ile belirlenebilmektedir. Ayrıca nötron saçılımı, hidrojen içeren malzemelerin dinamiği ve yapısını incelemek için iyi bir tekniktir. Dahası, hidrojen atomlarının pozisyonu ve döteryum, trityum gibi izotoplarını belirlemek mümkündür. Hidrojen çekirdeğinin tutarsız saçılma kesiti, 80,26 barn ($80,26 \times 10^{-28} \text{ m}^2$)'dır. Bundan dolayı X-ışını tekniğine kıyasla nötron saçılımı tekniği, hidrojeni atomik bir ölçekte tespit eden iyi bir tekniktir. Toplam hidrojen adsorpsiyonunu, fazladan depolanmış hidrojen adsorpsiyonunun gözenekli numunedeki hidrojen gazını ve numunenin bulk yoğunluğunu aynı anda belirlemek için nötron saçılma tekniği önerilmektedir. Küçük bir miktar numune ile herhangi bir kalibrasyona ihtiyaç duyulmaksızın hidrojen depolama kapasitesi ölçülmektedir. Ayrıca, oldukça basit bir tekniktir. Özellikle gözenekli numunelerin hidrojen ölçümünde kullanılmaktadır (Hauback ve Mauroy, 2016; L. J. Murray vd., 2009; Ramirez-Cuesta vd., 2009; Struzhkin vd., 2007; Tsao vd., 2010).



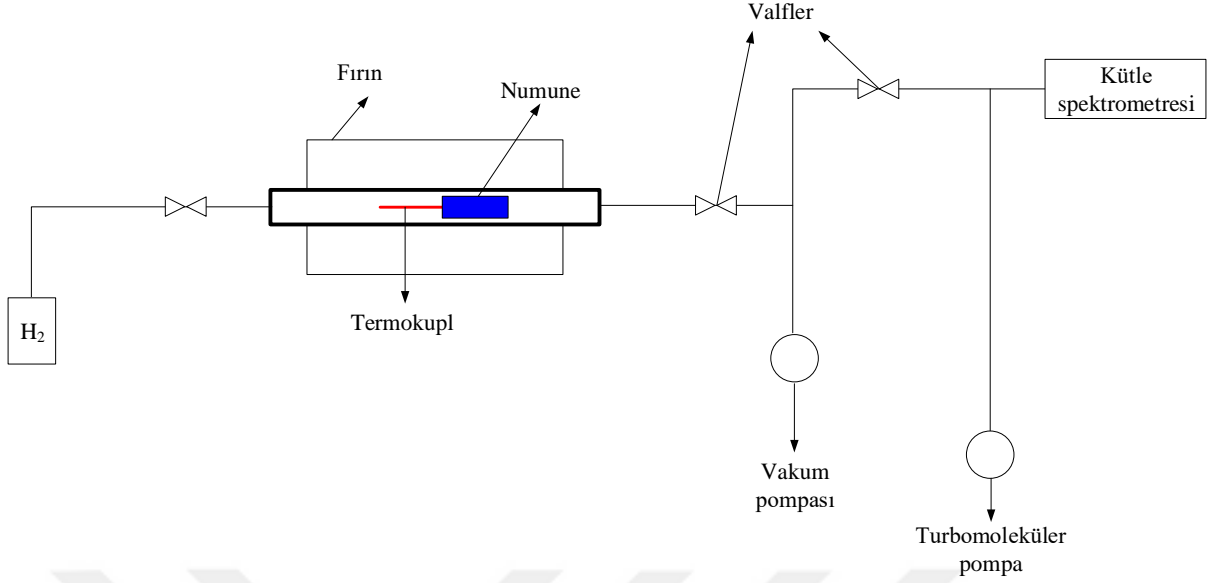
Şekil 5. Nötron saçılımı tekniğinin şematik görüntüsü.

1.7.4. Termal Desorpsiyon Spektroskopisi

Termal desorpsiyon spektrometresi (TDS), katı malzemelerde vakum veya kontrollü atmosfer altında gaz desorpsiyon süreçlerini incelemek için yaygın olarak kullanılan deneysel bir tekniktir. TDS, sıcaklığın kademeli olarak artırılmasıyla gaz desorpsiyon oranını ölçerek malzemenin yüzey kinetiklerini incelemek için kullanılmaktadır. Kısacası,

sıcaklığı zamanla artan bir örnekten salınan gazın ölçülmesi işlemidir. TDS, hidrojenin yoğunluğunu ve bağlanma enerjisi dâhil olmak üzere hidrojen ile ilgili gerekli tüm bilgileri sağlamaktadır. Ancak, bu teknik ile pik desorpsiyon sıcaklığı belirlenmesine rağmen desorpsiyon edilen hidrojenin miktarı belirlenmemektedir. Desorpsiyon edilen miktar ayrı bir akış ölçer veya kütle spektrometersi kullanılarak ölçülebilmektedir. TDS başlangıçta malzemedeki hidrojen konsantrasyonu ve hidrojen atomlarının hatalı bölgeler ile arasında meydana gelen etkileşimlerin (bağ enerjilerinin) değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Günümüzde, hidrojen depolayan alaşımların termodinamik ve kinetik özelliklerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. (Darren P. Broom, 2011a; Castro ve Meyer, 2000; Pérez Escobar vd., 2014; T. Y. Wei vd., 2017).

TDS esasta, numune haznesi, vakum sistemi, ısıtıcı ve dedektör olmak üzere 4 ana parçadan oluşmaktadır. Dedektör yerine daha iyi bir tespit gerçekleştirilmesi için kütle spektrometresi kullanılmaktadır. Termal desorpsiyon spektroskopisinin şematik görüntüsü Şekil 6'da verilmektedir. TDS aslında, hidrojen adsorbe edilmiş tabakaların adsorpsiyon, desorpsiyon kinetiklerini ve termal özelliklerini incelemek ve hidrojen absorpsiyon edilmiş malzemenin bağlanma enerjilerini ve durumlarını incelemek için geliştirilmiş bir yüzey bilim tekniğidir. Bu analizde numune ilk önce vakuma alınabilen ve sıcaklığı ayarlanabilen fırının bulunduğu deney haznesine yerleştirilmektedir. Numunenin yerleştirildiği haznenin içi tamamen yüklenene kadar hidrojen ile doldurulmaktadır. Yükleme işleminin ardından kalan gaz boşaltılmaktadır. Bu sırada bilgisayar kontrollü ısıtıcı ile numunenin sıcaklığı yavaşça yükseltilmektedir. Sıcaklığın artırılması, numunede bulunan hidrojeni ortaya çıkaracaktır. Ortaya çıkan hidrojen vakum sistemi ile boşaltılmaktadır. Vakum sistemine bağlı olan kütle spektrometresi, numune tarafından desorpsiyon edilen hidrojen miktarını ölçmektedir (Gross vd., 2012). TDS ölçümünün sonunda genellikle zaman-sıcaklık-konsantrasyon verileri elde edilmekte ve malzemenin kapasite, termodinamik ve kinetik özellikleri belirlenebilmektedir. Ayrıca, elde edilen pik sıcaklıkları ile hidrojen depolayan malzemenin entalpi reaksiyonu belirlenebilmektedir. Ölçülen hidrojen miktarı genellikle hidrojen atomunun akış miktarı olmaktadır (Pérez Escobar vd., 2014).



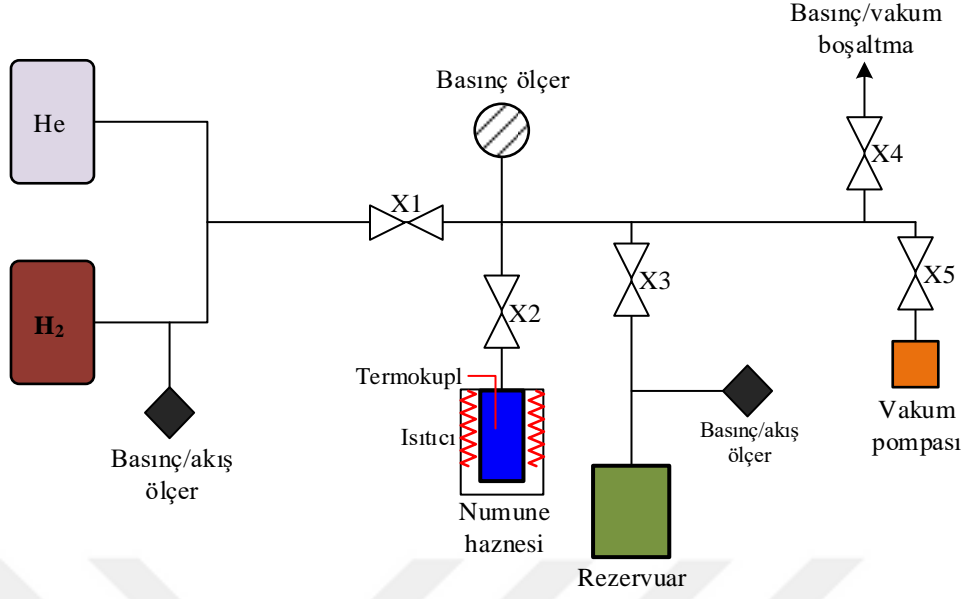
Şekil 6. Termal desorpsiyon spektroskopisinin şematik görüntüsü.

1.7.5. Sievert Tekniği

Sievert tekniği hidrojen depolama kapasitesini ölçmek için en popüler ve en kullanışlı tekniktir. Bu teknik, manometrik veya volümetrik teknik olarak da bilinmektedir. Ayrıca numune hazırlaması ve hidrojen ölçümü oldukça basit, ucuz, taşınabilir ve uluslararası kabul edilmiş bir tekniktir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı kalibrasyon gerektirmesidir. Sievert tekniği ölçüm yönteminin diğer bir dezavantajı ise laboratuvar ölçekli sistemlerde, ölçüm sırasında, 150-200 bar basınçların istenmesidir. Bu talep günümüzde ticari olarak kullanılan Honda Clarity FCV, Toyota Mirai ve Hyundai ix35 gibi yakıt hücresel otomobillerde, hidrojen absorplayan/desorplayan bir malzeme içeren yüksek basınçlı depolama sistemlerine artan ilgiden kaynaklanmaktadır (Pyle vd., 2017). Malzeme uyumluluğu ve sızdırmazlık gibi hidrojen bilimine özel gereksinimler bu sorunu önemsiz kılmaktadır.

Temel bir Sievert sisteminin şematik gösterimi Şekil 7’de verilmektedir. Şekilde verilen X1, gaz girişi vanasını; X2, numune haznesi girişi vanasını; X3, rezervuar girişi vanasını; X4, sistemin basınçtan veya vakumdan boşaltılma vanasını; X5 ise vakuma alınma vanasını temsil etmektedir. Sistemin çalıştırılmasına başlamadan önce, sızıntı olup olmadığı He gazı ile kontrol edilmektedir. Olası tüm sızıntı ihtimalleri değerlendirilip uzun soluklu bir test yapılmaktadır (Marella ve Tomaselli, 2006). Sızıntı testinden sonra numune, hazneye yerleştirilmektedir. Aktive edilmiş numune sisteme yerleştirildikten sonra ısıtıcı yardımıyla istenilen sıcaklığa çıkarılmaktadır. Sıcaklığın sabitlenmesinin ardından X2, X3 ve X5

vanaları açılarak vakum pompası yardımıyla sistem vakum altına alınmaktadır. Ardından bu vanalar kapatılarak X1 ve X3 vanaları açılıp rezervuarda istenilen basınca ulaşıncaya kadar sistem hidrojen ile doldurulmaktadır. X1 vanası kapatılır ve numune haznesini doldurmak için X2 ve X3 vanaları açılmaktadır. Hacim farkından dolayı basınçtaki herhangi bir düşüş, numunenin hidrojen depoladığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Basınçtaki fark hidrojen miktarını belirlemede yardımcı olmaktadır. Sistem basınçlandırıldıktan sonra eklenen hidrojen kütlesi ile gaz fazında numune haznesindeki hidrojen kütlesi arasındaki fark, absorpsiyon edilen hidrojenin kütlesini hesaplamak için kullanılmaktadır (Voskuilen vd., 2010). Bu sistemde istenilen deneysel amaca hizmet etmek için, numune haznesi ve rezervuarın hacmi değiştirilebilmektedir (D. P. Broom ve Webb, 2017). Düşük hidrojen depolama kapasitesine sahip malzemeler için küçük rezervuar kullanımının, sistemin doğruluğunu arttırdığı savunulmaktadır. Her hâlükârda, doğru bir ölçüm için sistem hacminin net olarak bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca, kullanılan termokuplun hassasiyetinin en az 0.1 K olması gerektiği belirtilmektedir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için, numune miktarının optimum düzeyde tutulması önerilmektedir. Numune miktarının yanı sıra, sıcaklık, hacim ve basınç ölçümlerinin kesinliği, sistemdeki termal denge ve hidrojen gazının sıkıştırılabilirliği dikkate alınmalı ve optimize edilmelidir (Darren P. Broom, 2011a; Gross vd., 2012; T. Y. Wei vd., 2017). Sievert tekniğinin analizi üzerine yapılan bir çalışmada (Webb ve Gray, 2014a) hem rezervuar haznesinin hem de numune haznesinin hacimleri arttıkça ölçümdeki belirsizliğin arttığı belirtilmektedir. Bu çalışmadan, hacimlerin küçük ve mümkün mertebe eşit olarak seçilmesi sonucu çıkarılmaktadır. Sievert tekniği aslında numunenin yoğunluğuna duyarlıdır. Çünkü numunenin kapladığı hacmin hesaplanması için boş numune haznesinin hacminden çıkartılması gerekmektedir. Sistemin zorluğu; gözenek yapısı veya yüzey/hacim oranı yüksek, düşük yoğunluklu malzemelerin kullanılması durumunda kapladığı hacmin net ve doğru olarak ölçülememesinden kaynaklanmaktadır (Blach ve Gray, 2007).



Şekil 7. Sievert tekniğinin şematik görüntüsü.

Sievert tekniğinde numune tutucu olarak genellikle kuvars veya paslanmaz çelik kullanılmaktadır. Kuvars numune tutucular maksimum hidrojen basıncı konusunda 3-4 bar ile sınırlı oldukları için çok sık tercih edilmemektedir. Tek cidarlı paslanmaz çelikler 50 bar ve 700 °C'ye dayanırken, çift cidarlı paslanmaz çelikler 650 bar ve 1000 °C'ye dayanabilmektedirler (Sheppard vd., 2019). Bazı araştırmacılar, numunesiz sadece numune tutucular ile yapılan deneylerde, paslanmaz çelik numune tutucuların hidrojen absorbe etmediğini göstermişlerdir (Browning vd., 2002; C.-W. Huang vd., 2007). Helyum gazı hiçbir şekilde fizisorpsiyon (Van der Waals kuvveti ile herhangi bir madde ile etkileşim) sergilememektedir. Ayrıca, He gazı Sievert sisteminin boş hacminin kalibrasyonunda sıkça kullanılmaktadır (Y. Chen vd., 2010). Tüm iç hacim kalibrasyonları yüksek saflıkta He gazı ile yapılmaktadır.

Sievert tekniğinin ölçüm prensibi, ideal gaz yasasına göre gerçekleşmektedir. Hidrojenin basıncının, sıcaklığın ve hazne hacminin ölçülmesi ile hidrojen depolayan malzemenin absorpsiyon miktarı belirlenmektedir (D. P. Broom ve Webb, 2017). Sievert tekniğinde basınç ve sıcaklık ölçümleri genellikle yeterli doğrulukta yapılmaktadır. Özellikle düşük yoğunluklu numuneler veya absorpsiyon sırasında hacmi değişen numuneler için numunenin hacmini belirlemede güçlükler yaşanmaktadır. Böyle bir durumda gazın sıkıştırılabilirliğini içeren ideal olmayan gaz denklemini kullanma ihtiyacı ortaya çıkabilmektedir (Webb ve Gray, 2014b). İzoterm ölçümü, istenilen sıcaklıkta numune

haznesinin tamamen boşaltılmasından sonra başlatılmaktadır. İzoterm ölçümleri sayesinde hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri elde edilmektedir. Ayrıca, metal-hidrojen sistem diyagramı olarak bilinen basınç-kompozisyon-sıcaklık veya basınç-kompozisyon-izoterm (PCT veya PCI) diyagramları elde edilmektedir (Checchetto vd., 2003). Sievert tekniği ile maksimum hidrojen absorpsiyon kapasitesi, hidrojen absorpsiyon-desorpsiyon reaksiyon hızı ve hidrojen absorpsiyon- desorpsiyon tersinirliği ölçülebilmektedir (Kadono vd., 2017). Sievert tekniği, hidrojen alımının basınç ve sıcaklık ölçümlerinin hesaplanmasıyla absorpsiyon izotermine ölçülmesine dayanmaktadır. Numune tarafından adsorpsiyon/absorpsiyon edilen gaz miktarı, sistemde beklenen ve ölçülen gaz basıncı arasındaki farktan hesaplanmaktadır. Bu basınç adımının art arda daha yüksek (absorpsiyon için) ve daha düşük (desorpsiyon için) basınçlarda tekrarlanması, sabit bir sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak bir hidrojen alım haritası oluşturmaktadır. Nihai Basınç-Kompozisyon-Sıcaklık (PCT) izotermi farklı sıcaklıklarda tekrarlanabilmektedir. Dahası, bu izotermiler sayesinde gerçekleşen reaksiyonun entalpi ve entropi değişiklikleri belirlenebilmektedir (Pyle vd., 2017).

1.7.6. Elektrokimyasal Teknik

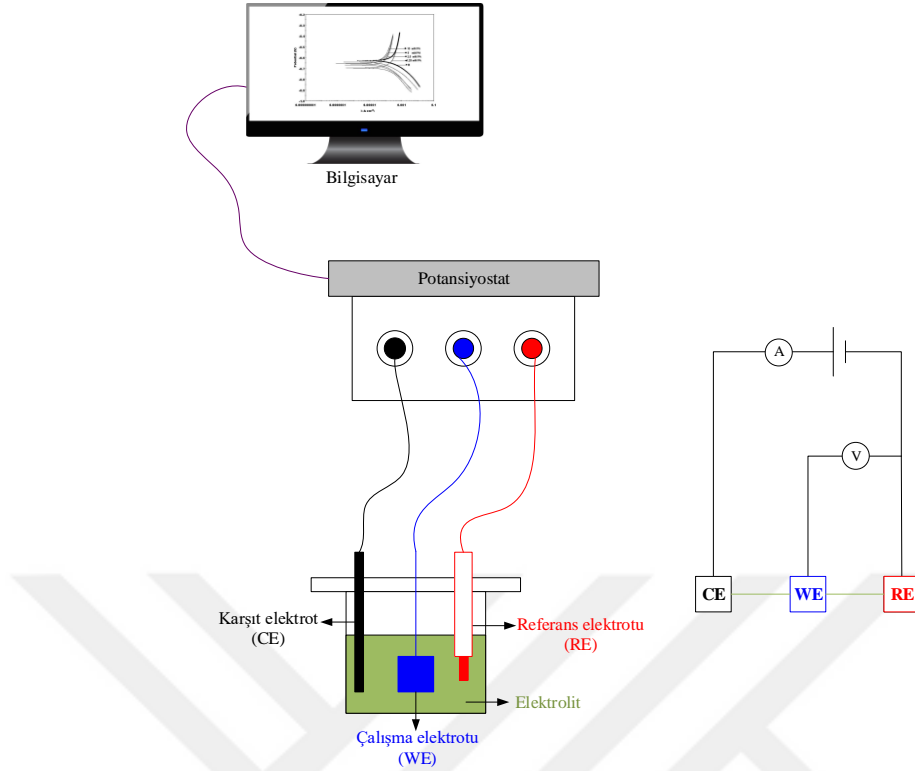
Hidrojen, enerji veya elektrik üretmek için batarya sistemlerinde, şarj (yük) taşıyıcısı olarak görev yapmaktadır. Bu batarya sistemlerine en iyi örnek, negatif elektrot kısmında, bir hidrojen depolayan alaşım içeren Ni-MH (Nikel-Metal Hidrür) bataryalardır. Yani bir Ni-MH bataryanın elektrokimyasal performansı, negatif elektrottaki hidrojen depolayan alaşımın hidrojen depolama kapasitesi, faz ve mikroyapısal özellikleri ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. Elektrokimyasal teknik, negatif elektrotun elektrokimyasal özelliklerini karakterize eden bir tekniktir. Bu teknik, elektrottaki hidrojen yayılımının etkilerine, elektrolit ara yüzeyindeki yük transferi ve dağılımına odaklanmaktadır (T. Y. Wei vd., 2017).

Hidrojen depolama özellikleri ya katı-gaz etkileşimi ile ya da katı-sıvı etkileşimi ile belirlenmektedir. Katı-gaz reaksiyonu sonucu kemisorpsiyon/fizisorpsiyon (herhangi bir madde ile kimyasal veya fiziksel etkileşim) ve katı-sıvı reaksiyonu sonucu elektrosorpsiyon (uygulanan elektrik alan ile elektrotların yüzeyindeki etkileşim) birbirlerinden oldukça farklıdır. Katı-gaz reaksiyonu sonucu oluşan hidrojenleşme ile katı-sıvı arasında meydana

gelen elektrot-elektrolit arasındaki etkileşim birbirleri ile kıyaslanamamaktadır. Ayrıca, Sievert yöntemi gibi basınç ile ölçülen yöntemden elde edilen sonuç, elektrokimyasal yöntemden elde edilen sonuçtan daha büyüktür. Çünkü, Sievert yönteminde 30-50 bar gibi bir basınç değerinde ölçme işlemi gerçekleştirilirken elektrokimyasal yöntemde yaklaşık 1 bar (ortam basıncı) basınç değerinde gerçekleştirilmektedir.

Bir potansiyostatın çalışma prensibi, iki ölçüm noktası arasındaki potansiyel farkını sabit tutmak üzerinedir. Burada, anot ve katot olarak iki elektrot arasında potansiyel fark göz önüne alınarak elektrokimyasal ölçüm gerçekleştirilmektedir. Yani, iki elektrotlu sistemde, çalışma elektrotu ve referans elektrot olmak üzere iki elektrot arasındaki voltaj farkı kontrol edilmektedir. İki elektrotlu sistemin dezavantajı, çalışma elektrot potansiyeli uygulanan voltaj ile farklılık göstermektedir. Böylece iki elektrotlu sistem doğrusal olmayan bir tepki oluşturmaktadır. Bu nedenle, karşıt elektrot adı verilen üçüncü bir yardımcı elektrot, devrede akan akımı toplamak için sisteme eklenmektedir (Smith vd., 2005). Üç elektrotlu bir sistemde ise karşıt elektrot, çalışma elektrotu ile aynı akımı geçirmektedir. Bundan dolayı, çalışma elektrotu üzerinde gerçekleşen herhangi bir elektrokimyasal işlem, karşıt elektrot üzerinde gerçekleşmekte olan elektrokimyasal işleme eşlik etmektedir (Vanýsek vd., 2013). Üç elektrotlu bir elektrokimyasal test düzeneği Şekil 8’de gösterilmektedir. Harici bir voltaj çalışma elektrotu ve referans elektrot arasına uygulanmaktadır (Şekil 8b). Bir işlemsel yükselteç sayesinde bu iki elektrot arasında hiçbir şekilde elektrik akımı geçmemektedir. Elektrik akımı, gerekli harici voltaja ulaşılacak şekilde, karşıt elektrottan çalışma elektrotuna aktarılmaktadır. Referans elektrottan neredeyse hiç akım akmadığından potansiyeli sabittir. Harici voltajdaki bu değişim, çalışma elektrotun potansiyelindeki değişiklik ile aynıdır.

Elektrokimyasal ölçümleri yapmak için kullanılan cihaza potansiyostat denir. Bir potansiyostat, galvanostatik moda geçirilebilmektedir. Potansiyostatik modda ise karşıt elektrotun çalışma elektrotuna karşı potansiyelini doğru bir şekilde kontrol etmektedir. Böylece çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel fark iyi tanımlanmakta ve kullanıcı tarafından belirlenen değere karşılık gelmektedir.



Şekil 8. Elektrokimyasal test düzeneği.

Bir potansiyostat, elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır.

- i. Çalışma Elektrotu: Çalışma elektrotu, akımın ölçüldüğü ve potansiyelin kontrol edildiği elektrottur. Çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği bir yüzeye sahiptir. Çalışma elektrotu olarak genellikle metal yapının tamamı değil yapıyı temsil etmek için küçük bir örneği kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu olarak korozyon işlemlerinde kaplanmış metal kullanılabilirken, batarya işlemlerinde, doğrudan bataryanın anotuna veya katotuna bağlanmaktadır.
- ii. Referans Elektrot: Referans elektrot, çalışma elektrotun potansiyelini ölçmek için kullanılmaktadır. Referans elektrot, içinden akım geçmediği sürece sabit bir elektrokimyasal potansiyel değerine sahip olmalıdır. Aksi takdirde, ölçümler hatalı olmaktadır. Gümüş/Gümüş klorür (Ag/AgCl), doymuş kalomel elektrot (Saturated Calomel Electrode, SCE) ve Cıva/Cıva oksit (Hg/HgO) laboratuvarlarda en yaygın olarak kullanılan referans elektrotlardır.
- iii. Karşıt Elektrot: Karşıt elektrot ise hücre devresini tamamlayan bir iletken elektrottur. Karşıt elektrot olarak genellikle platin tel, nikel tel veya grafit çubuk

iletkenleri kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu ile çözeltiye akan akım, çözeltiyi karşıt elektrot üzerinden terk etmektedir.

Deşarj kapasitesi ölçümü gibi bir elektrokimyasal karakterizasyon, bir bataryadaki elektrotların performansını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Burada gerçekleştirilen ölçüm, elektrottaki hidrojen depolayan alaşımın, hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon miktarının karakterizasyonudur. Elektrokimyasal teknik ile numunelerin oda sıcaklığında termodinamik ve kinetik özellikleri çalışılabilmektedir. Ek olarak, elektrokimyasal teknik, geniş bir nanoamper-amper akım aralığında belirlenebilme avantajına sahiptir. Elektrokimyasal teknik, düşük maliyetli, hızlı, doğru ve kolayca ölçülmektedir. Genellikle hassas basınç ve sıcaklık kontrolleri gerektiren diğer karakterizasyon yöntemlerinin aksine, elektrokimyasal tekniğin daha az gereksinimi bulunmaktadır. Bununla birlikte, safsızlıklar ve çözünmüş gazlar dâhil olmak üzere elektrolit bileşimleri, değerlendirmede kritik bir rol oynamaktadır. Benzer şekilde, elektrokimyasal teknik ile elde edilen sonuçlar, sadece numunenin hidrojen depolama özelliklerine bağlı değildir. Aynı zamanda, hücre hacmi, pozitif ve negatif elektrotların yüzey koşulları, elektrolitte bulunan katkı maddeleri veya partikül boyutları gibi diğer faktörlerden de etkilenmektedir (T. Y. Wei vd., 2017).

Negatif elektrotta, elektrolitteki su, uygulanan elektrik potansiyeli altında hidrojen atomlarına ayrışmaktadır. Bu sayede alaşım hidrojen atomlarını absorbe etmektedir. Pozitif elektrotta ise nikel hidroksitin oksidasyonu oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar tersinir bir şekilde şarj ve deşarj boyunca gerçekleşmektedir.

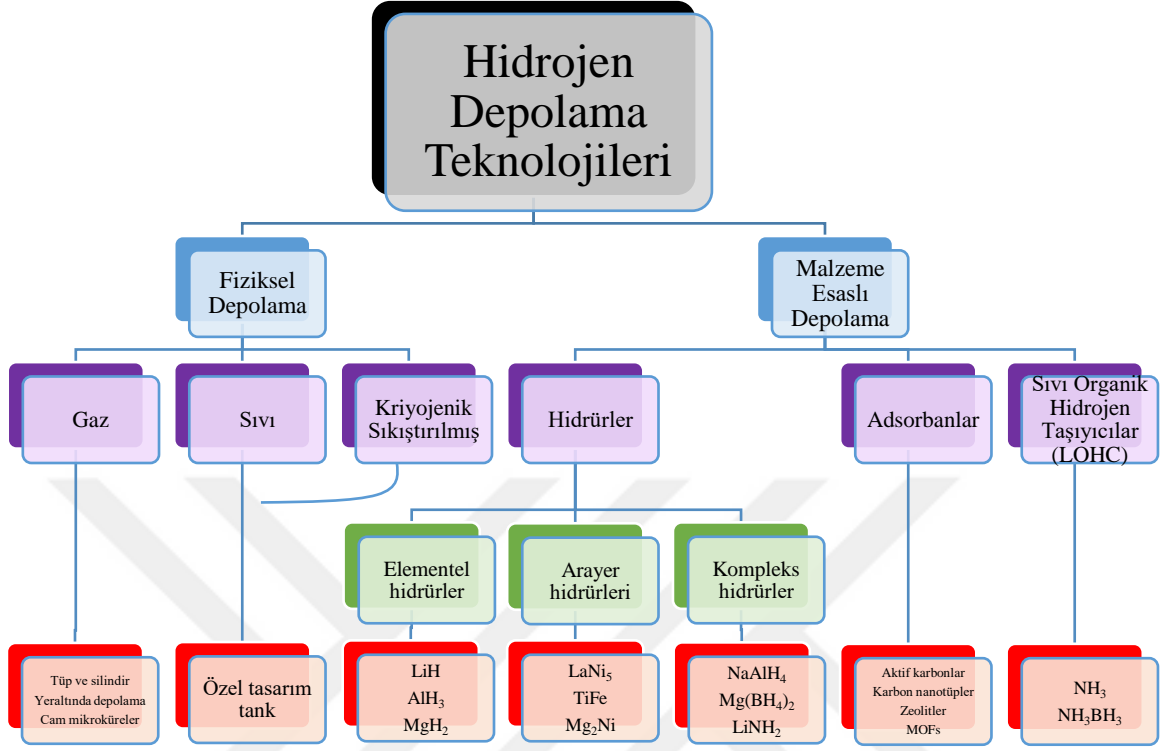
1.8. Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojenin üretilmesinde problemler olduğu gibi depolanması da çeşitli problemler içermektedir. Hidrojen hafif bir element olduğu için depolanması veya depolandığı yerde saklanması kesin olarak çözümlenmemiştir. Bu konuda çalışmalar devam etmektedir. Hidrojenin depolanması için gereken donanım hidrojen enerji sistemi için büyük önem arz etmektedir. Hidrojenin depolanması ve kullanılması, insan hayatına ve endüstriye ekonomik olarak uygulanabilirse, günümüz petrolünün kullanımı kadar rahat olacaktır. Bu sayede tükenebilen enerji kaynakları yerini yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olan hidrojene bırakabilecektir. Hidrojen, gerek sabit gerekse taşınabilir endüstriyel uygulamalar için yoğunluk ve güvenlik gereksinimlerini sağlamak zorundadır. Hidrojenin oldukça yanıcı bir

madde olduğu düşünülürse, güvenlik önlemlerinin üst düzeyde olması gerekmektedir. Hidrojenin depolanması amacıyla, pratik yoğunluk ve kolay kullanım elde etmek için çeşitli depolama yöntemleri kullanılmaktadır.

Hidrojen kriyojenik sıcaklıklara (20 K) soğutulabilmektedir ve bu sıcaklıklarda sıvı halde depolanmaktadır. Yüksek basınçlara sıkıştırılarak ortam sıcaklıklarında gaz halde depolanmaktadır. Alternatif olarak, hidrojen zengin sıvı ve katılarda kimyasal halde depolanırken, moleküler veya atomik formda katı halde malzemelerde adsorbe halde ya da absorbe halde depolanabilmektedir (Darren P. Broom, 2011b).

Hidrojenin depolanmasını iki farklı şekilde sınıflandırmak mümkündür. İlki, depolama şekline göre katı, sıvı, gaz ve son dönemde kriyojenik sıkıştırılmış (cryocompressed) olarak isimlendirilen yeni bir depolama şekli ile dört kategoriye ayrılabilir. İkincisi ise malzemeyle etkileşmesine göre fiziksel veya malzeme esaslı (kimyasal) olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Gaz, sıvı ve kriyojenik sıkıştırılmış depolamalar genellikle saf halde oldukları için fiziksel depolama kategorisinde değerlendirilebilmektedir. Malzeme esaslı depolama ise hidrürler (kimyasal), adsorbanlar (fiziksel) ve sıvı organik hidrojen taşıyıcılar (LOHC: Liquid Organic Hydrogen Carriers) olarak gruplandırılabilir (Şekil 9). Sıvı depolamada saf hidrojen fiziksel olarak depolanırken, sıvı organik hidrojen taşıyıcılar, zaten bir bileşik halinde bulduklarından dolayı kimyasal olarak depolanmaktadırlar. Dolayısıyla, sıvı organik hidrojen taşıyıcıları malzeme esaslı depolama altında sınıflandırmak mümkündür.



Şekil 9. Hidrojen depolama yöntemleri.

1.8.1. Gaz Halde Depolama

Günümüzde hidrojen depolamanın geleneksel yolu gaz halde depolamadır. Bu yöntemin en çok kullanılmasının sebebi, geçmişten günümüze gelen tecrübeler ile problemlerin çözümü konusunda epey yol kat edilmesidir. Gaz halde depolama gerçekleştirilmeden önce ağırlık, hacim, güvenlik ve maliyet gibi birçok değişkenin dikkate alınması gerekmektedir. Gaz halde depolama düşük basınçlarda çok verimli olmamaktadır. Yüksek basınçlarda oldukça verimli olmakla birlikte oda sıcaklığında depolama gerçekleştirilebilmektedir.

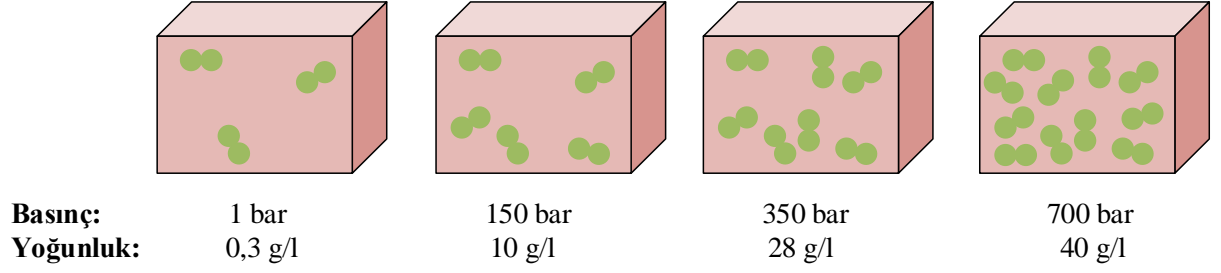
Hidrojen yüksek basınçlarda ve düşük sıcaklıklarda ideal gaz özellikleri gösteren bir gazdır. Bu yüzden, verilen basınç ve sıcaklıkta kütle ve molekül sayıları ideal gaz denklemi ($P.V=n.R.T$) ile hesaplanabilmektedir. Yani, sabit bir hacim ve sıcaklıkta, basıncın artırılmasıyla depolanan gazdaki enerji yoğunluğu artmaktadır.

Literatürden yola çıkarak hidrojenin gaz haldeki depolama yöntemleri üç kategoriye ayrılabilir. Bunlardan ilki çeşitli tüp, silindir veya tanklarda yüksek basınçlarda depolanan hidrojendir. En çok tercih edilen yöntemdir. Diğer bir yöntem ise çeşitli tuz mağaralarında veya eski doğalgaz mağaralarında depolanabilen yeraltı depolamadır. Üçüncüsü ise küçük boyutlardaki cam mikrokürelerdir.

a) Yüksek Basıncılı Silindirler veya Kaplarda Depolama

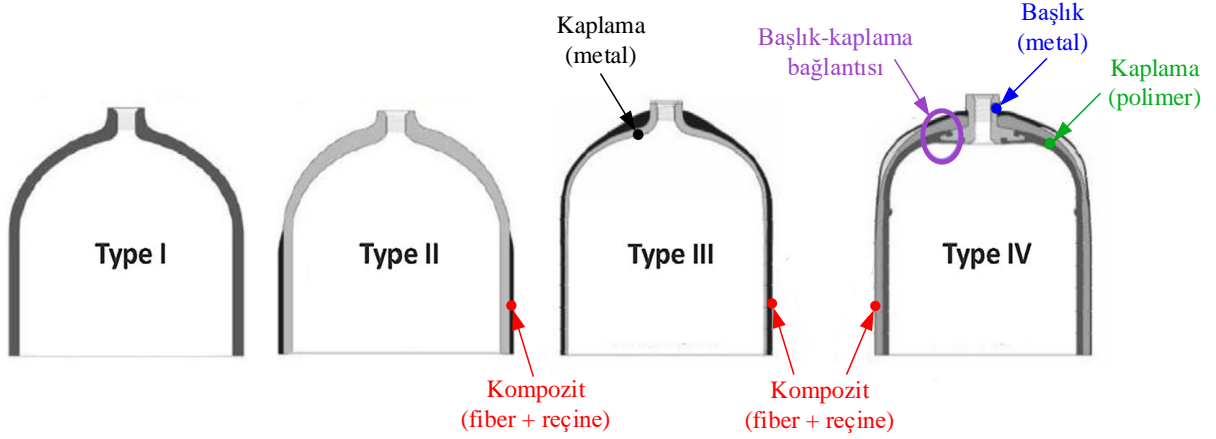
Hidrojeni depolamak için yaygın olarak basınçlı silindirler veya kaplar kullanılmaktadır. Hidrojenin depolanması için basınçlı kap kullanılması 1800'lere dayanmaktadır. Hidrojen 12 MPa (120 bar) basınç altında dövülmüş çelikten kaplarda depolanabilmektedir (Abdalla vd., 2018).

Sıkıştırılmış H_2 depolanması için en önemli husus, yüksek basınçlı kabı oluşturan malzemelerdir. Hafif, ucuz, kullanımının kolay olmasının yanı sıra, hidrojen ile mümkün olan hidrojen kırılabilirliğine karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Kaplar, orijinal olarak inşaatlarda sürekli kullanım için ideal olan ve yüksek termal iletkenliğe sahip alüminyumdan yapılmıştır (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Ticari hidrojen kullanımı için geleneksel hidrojen depolama kabı olarak çelik ve alüminyum malzemeler kullanılmaktadır. Çelik ve alüminyum kaplar oldukça ağır olup uygulamalar için problem oluşturmaktadır. Ayrıca, geleneksel depolama istenilen hidrojen yoğunluğu için yeterli değildir. Daha iyi anlaşılması için farklı basınçlarda depolanmış 4 farklı hidrojenin yoğunluğu Şekil 10'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, artan basınç ile hidrojenin yoğunluğunda önemli bir artış gözlemlenmektedir. Ancak bu kadar yüksek basınç gerektiren depolama hem maliyet hem sağlık hem de güvenlik gerektirmektedir. Bununla birlikte, otomobillerde kullanılacak yakıt hücresi gibi sistemlerde, çarpışma olması durumunda güvenlik maksimum düzeyde olması gerekmektedir. Bu nedenle güvenlik için yeterli mukavemet ve darbe direncine sahip, oldukça hafif karbon fiber takviyeli plastik kompozitler çözüm olarak sunulmuştur, ancak çok pahalıdır (Abe vd., 2019). Bu çözüm önerisi ile birlikte son yıllarda hidrojen depolama kabı olarak karbon fiber/epoksi kompozit malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu kompozit kaplar hafif ve oldukça dayanıklıdır, ancak nispeten düşük ısıl iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle, güvenlik gereksinimlerini yerine getirmek için sıcaklık her zaman $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında tutulması gerekmektedir. Bu kompozit kaplar yangına ve yüksek sıcaklıklara duyarlı oldukları için bir yangına veya kazaya maruz kalması durumunda patlama riski ortaya çıkmaktadır (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013).



Şekil 10. Farklı basınç tiplerinde sıkıştırılmış hidrojenin yoğunlukları.

Günümüzde, sıkıştırılmış hidrojen 4 farklı tipte basınçlı tankta depolanabilmektedir. Şekil 11’de farklı basınçlarda kullanılabilen tanklar verilmiştir. Tip 1 metalik basınçlı kap genellikle 15-25 MPa (150-250 bar) basınçlarda endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Tip 1 ile depolama, verimlilik anlamında sınırlıdır. Bu Tip 1 tankında, ağırlıkça yaklaşık %1 hidrojen depolanabilmektedir (Abdalla vd., 2018). Tip 2’nin Tip 1’den farkı silindirin orta kısmının kompozit malzeme ile sarılmış olmasıdır. Hem güvenliğin hem de basıncının nispeten artırılmış olması Tip 1’e nazaran avantajlı olmasını sağlamaktadır. Hidrojen genellikle 50 L’lik tanklarda 150-250 bar basınç altında depolanmaktadır. Ancak halen yeterli hidrojen yoğunluğuna ulaşılmamış olmasından dolayı Tip 3 kısmi kompozit ve Tip 4 kompozit tüpleri ortaya çıkmıştır. Şu anda iki tip (Tip 3 ve Tip 4) tüp kompozit malzemedен oluşmaktadır. (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Bununla birlikte gaz olarak depolamada basınç, çeşitli kompozit tanklar ile 700-800 bar’a kadar yükseltilebilmektedir. Öte yandan, basınç miktarı arttıkça tüplerin ağırlığı da artmaktadır (Kayfeci ve Keçebaş, 2019). Kompozit silindirler, metalden daha hafif olduğu için ağırlık anlamında büyük avantaj sağlamaktadırlar. Bu kompozit silindirler, 700 bar basınçlara ulaşabilmelerine rağmen tipik olarak 350 bar çalışma basıncında kullanılmaktadır. Tip 3 kompozit silindirin yapısı, etrafına karbon fiberlerin sarıldığı alüminyum veya çelikten oluşan bir astara sahiptirler. Tip 4 kompozit kabın yapısında ise ağırlığın azaltılması istendiği için polimer astar bulunmaktadır. 700 bar’lık bir tank için gravimetrik depolama kapasitesi ağırlıkça yaklaşık % 4-7’dir. Ayrıca, daha yüksek basınçlara çıkılması mümkündür. Daha yüksek basınçlara ulaşmak, hacimsel kapasitenin artmasına sebep olmakla birlikte 700 bar’dan fazla basınca hidrojeni sıkıştırmak için gerekli olan enerji, kaptaki depolanacak enerjinin %15-20’si kadardır. Ancak, bu basınçlara ulaşıldığında, depolama, taşımacılık ve güvenlik gibi problemler artacağı için endüstriyel uygulamalarda kullanılması şimdilik söz konusu değildir (Walker, 2008).



Şekil 11. 4 farklı basınçta sıkıştırılmış hidrojen depolanabilen tüpler.

Bu depolama oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı bir tankta gerçekleştirilmektedir. Sıkıştırılmış gaz depolama tankına örnek Şekil 12’de gösterilmektedir. Sıkıştırılmış gaz depolamada, tankın tipine ve ağırlığına bağlı olarak ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanabilmektedir. Daha hafif, daha dayanıklı ve daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır (Kayfeci ve Keçebaş, 2019).

Hidrojen depolamada gravimetrik enerji yoğunluğu, büyük ölçüde kullanılacak kabın malzemesine bağlıdır. Hafif malzemeler genellikle yüksek basınçlara çok fazla tolerans gösteremezler. Ancak hidrojen depolamada hem hafif hem de basınca ve darbelere dayanıklı malzeme kullanılması gerekmektedir. Günümüzde modern hidrojen depolama tankları, darbelere dayanıklı takviyelendirilmiş bir kabuk ve geçirgenlik direnci ile ultra hafif karbon fiber kompozit malzemelerden (Tip 4) yapılabilmektedir. Bunlar çeliğe göre 10 kat daha güçlü olup, hidrojeni 700 bar basınca kadar depolayabilmelerini sağlamaktadır. Bu da 100.000 çevrimden fazla güvenle dolun yapılabilmesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, 1073 K’nin üzerindeki yüzey sıcaklıklarına dayanabilmektedir. Aslında bu kadar yüksek basınç pratiklik anlamında sorunlar yaratmaktadır. Hidrojeni bu kadar yüksek basınca hızlı ve güvenli bir şekilde doldurmak için henüz pratik bir çözüm bulunmamaktadır (Viswanathan, 2017).

Malzeme özellikleri ve işletme maliyetleri nedeniyle, büyük miktarlarda gaz halinde hidrojen, genellikle yerüstü tanklarında maksimum 100 bar basınçta depolanmaktadır. Depolama basınçları sınırlı olduğundan, ulaşılabilir hidrojen gazının depolama yoğunluğu, 100 bar ve 20 °C’de, yaklaşık 7,8 kg/m³tür. Düşük hidrojen yoğunluğu, depolamaya özgü büyük hacimlere ve dolayısıyla yüksek yatırım maliyetlerine yol açmaktadır. Ticari olarak

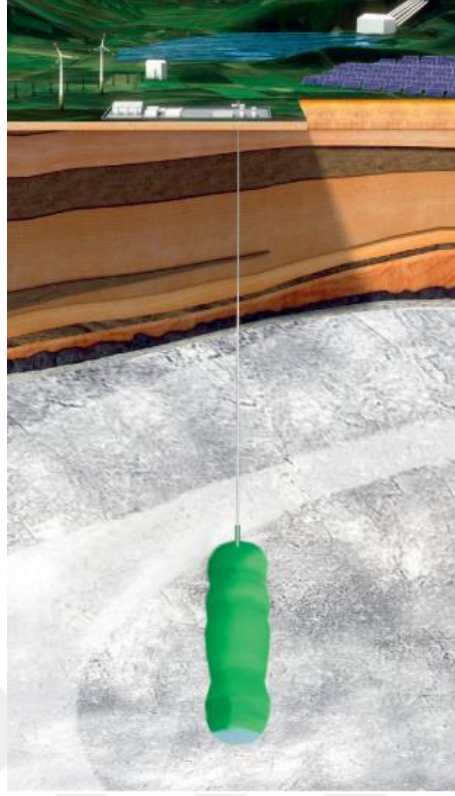
piyasaya sürülen ilk yakıt hücreli araçlarda 700 bar'lık bir dahili depolama tankı kullanılmıştır. Ancak bu basınçlarda hidrojen depolayabilen depolama tankları, karbon fiber gibi gelişmiş tank malzemelerine ihtiyaç duyması nedeniyle pahalı olmaktadır. Bu nedenle, bu tür tankların büyük miktarda depolama uygulamaları için uygun olmadığı düşünülmektedir (Andersson ve Grönkvist, 2019).



Şekil 12. Sıkıştırılmış hidrojen gaz depolama tankı (tip 4)

b) Yeraltında Depolama

Doğalgazın jeolojik olarak yeraltından çıkarılması, yer altında belirli bir miktar depoya sahip olduğunu göstermektedir. Doğalgazın jeolojik konumu düşünülerek hidrojen gazının yeraltında depolanması mümkün olabilmektedir. Hidrojeni yeraltında depolamak için çeşitli yöntemler düşünülmektedir. Bunlardan ilki tükenmiş doğalgaz ve petrol yatakları ve akifer olarak bilinen kayalarda depolamaktır. İkincisi ise tuz mağaraları ve kullanılmayan maden alanları olarak bilinen yapay yeraltı depolama alanlarıdır (Şekil 13).



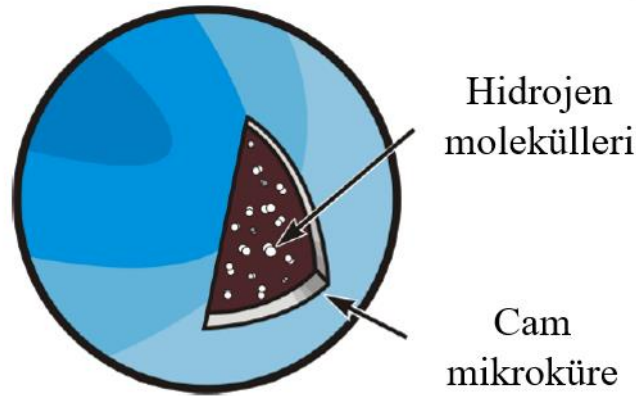
Şekil 13. Tuz mağaralarında gerçekleştirilen yapay yeraltı gaz depolamanın gösterimi.

Sıkıştırılmış hidrojenin depolanması, yer üstünde olduğu gibi yeraltında da gerçekleştirilmektedir. Yer üstünde büyük ölçeklerde hidrojen depolanması için yatırım maliyetleri önemli ölçüde yüksektir. Bu nedenle genellikle tercih edilmez. Büyük miktarlarda hidrojen yeraltında depolanmaktadır. İngiltere (Teeside) ve ABD (Teksas)'daki tuz boşluğu depolarında, bu yer altı depolanması yaklaşımının uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Farklı hidrojen yeraltı depoları önerilse de, düşük inşaat maliyetleri, düşük sızıntı oranları, hızlı doldurma ve boşaltma oranları ve minimum hidrojen kirliliği gibi birçok nedenden dolayı tuz boşlukları en uygun yeraltı depolama alanlarıdır. 1972 yılında İngiltere'de, 1983 yılında Amerika'da tuz mağaralarında, hidrojen depolanmaya başlamıştır. Bununla birlikte, dünyadaki tüm bölgeler tuz boşluğunda hidrojen depolanması için uygun jeolojik önkoşullara veya tükenmiş petrol ve doğalgaz sahaları gibi yeraltı depolama seçeneklerine sahip değildir. Doğal olarak, bu bölgelerde yeraltında hidrojenin büyük ölçekli depolanması için alternatif çözümler araştırılmaktadır (Andersson ve Grönkvist, 2019).

c) Cam Mikrokürelerde Depolama

Sıkıştırılmış hidrojen depolaması için alternatif bir seçenek, cam mikroküreler veya cam kapilerdir. Bu kaplar avantajlıdır çünkü (i) daha az hidrojen altyapısı gerektirir; (ii) daha güvenlidir; (iii) sistem hafiftir (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Cam mikrokürelerden H_2 'yi serbest bırakmak için enerji gereklidir. Sistemler ayrıca uzun vadeli dayanıklılığa sahip değildir. Bu nedenle, şu anda kullanımda değildirler (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). İçi boş cam mikroküreler, mikroküre duvarında birbirine bağlı gözenekli ağa sahip yeni bir malzeme kategorisidir. Cam mikrokürelerin partikül boyutu normalde 1 ila 100 μm arasındadır, ancak çap boyutları 5 μm ila 100 nm arasında değişir ve mikroküre duvarlarının duvar kalınlığı 2-3 μm ve 100 ila 500 nm arasında nano gözenekler bulunur (Zarezadeh Mehrizi vd., 2020).

İçi boş cam mikrokürelerde hidrojeni adsorbe etmek için, cam mikroküreler önce yaklaşık 300 $^{\circ}C$ 'de, yüksek basınçlı (350-700 bar) atmosfere konur. Cam mikrokürelerin adsorpsiyonundan sonra, sıcaklık oda sıcaklığına düşürülür. Sıcaklığın düşürülmesi ile hidrojen moleküllerinin yayılımı azalır. Bu nedenle, içi boş cam mikrokürelere yüklenen gaz içeride tutulur (Şekil 14). Cam mikroküreler daha sonra düşük basınçlı araç tankına aktarılır. Ayrıca, H_2 moleküllerinin boşluklarından salınması için (desorpsiyon için) cam mikrokürelerin tekrar yaklaşık 200 $^{\circ}C$ 'ye ısıtılması gerekir. Cam mikroküreler oldukça düşük hacimsel kapasiteye sahiptir ve aynı zamanda doldurma için yüksek basınç gerektirir (Niaz vd., 2015; Zarezadeh Mehrizi vd., 2020).



Şekil 14. Hidrojen yüklenmiş cam mikrokürenin şematik gösterimi.

1.8.2. Sıvı Halde Depolama

Hidrojen sıvı halde, sıkıştırılmış gaz halinde olduğundan çok daha yüksek enerji içeriğine sahiptir. Sıvılaştırma yoluyla saf hidrojenin yoğunluğu da artırılabilir. Sıvılaştırılmış hidrojen depolanmasının esas avantajı, düşük depolama basıncında yüksek yoğunluğa ulaşabilmesidir. 1 bar'da doymuş sıvı hidrojenin yoğunluğu 70 kg/m^3 'tür (Andersson ve Grönkvist, 2019). Bu özellikler, kompakt, hafif depolama ve verimli teslimat seçenekleri sağlar. Bununla birlikte, hidrojen eksi 250°C 'nin altındaki kriyojenik sıcaklıklarda sıvılaştığından, bunun bir sonucu olarak sıvılaştırma işlemi sırasında sıvılaştırmak için yakıtın enerji içeriğinin en az %35'ine ihtiyaç duyulur (Tashie-Lewis ve Nnabuife, 2021).

Hidrojen sıvılaştırıldıktan sonra, buharlaşmanın en aza indirilmesi için depolanması önemlidir. Sıvı hidrojenin buharlaşması, yalnızca hidrojeni sıvılaştırmak için harcanan enerji kaybını ifade etmez. Aynı zamanda, depolama kabının içinde oluşan pozitif basınç nedeniyle buharlaşan gazın boşaltılması gerektiğinden, nihayetinde bir hidrojen kaybını ortaya koymaktadır. Depolanan hidrojenin buharlaşmadan kaynaklı bu kaybı, buharlaşma hızı olarak bilinir. Buharlaşma hızı, tankların küresel hale getirilerek yüzey-hacim oranının en aza indirilmesi ve tank duvarlarından ısı transferinin en aza indirilmesi için gelişmiş yalıtım yoluyla azaltılmaktadır (Andersson ve Grönkvist, 2019).

Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA), uzay çağının başlangıcından beri fırlatma araçları için roket yakıtı olarak sıvı hidrojeni kullanmaktadır. Uzayın fethi, enerji ve kütle problemlerinin çözümü için sıvı hidrojen gibi kriyojenik yakıtların teknolojisinde önemli gelişmelere yol açmıştır. Ek olarak, sıkıştırılmış gaz formundan çok daha yüksek (yaklaşık iki katı) enerji yoğunluğuna sahip olan sıvı hidrojen, ağır hizmet araçları, denizcilik ve büyük ölçekli enerji depolama gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için tercih edilmektedir (Şekil 15) (Ratnakar vd., 2021).



Şekil 15. Yaklaşık 224 ton sıvı hidrojen (LH₂) kapasiteli NASA'ya ait depolama tankı

1.8.3. Kriyojenik Sıkıştırılmış Depolama

Hidrojenin depolanabileceği üçüncü bir form, kriyojenik sıkıştırılmış depolamadır. En yeni hidrojen depolama teknolojilerinden biri olan kriyojenik sıkıştırılmış depolama, hidrojenin sıkıştırılması ve kriyojenik olarak depolanmasını birleştirir. Kriyojenik sıkıştırılmış depolama, sıkıştırılmış kriyojenik sıvı hidrojen ve sıkıştırılmış kriyojenik hidrojen gazı olarak iki kategoriye ayrılabilir. Bu teknoloji, sıvı hidrojen ve gaz halinde hidrojen basınçlı tank teknolojilerinden daha karmaşık olmasına rağmen, birkaç farklı uygulamada daha yeni sistem entegrasyon seçeneklerine izin vermektedir.

Sıkıştırılmış kriyojenik sıvı hidrojen: Sıvı halde depolanmış hidrojenin yoğunluğu 21 K'de 1 atm'de 70 g/L'dir. Yalıtımlı basınçlı kaplarda sıkıştırılabildiği için daha yüksektir. Sıkıştırılmış kriyojenik sıvı hidrojenin hidrojen yoğunluğu 21 K'de 237 atm basınç altında 87 g/L'ye yükselir. Geleneksel sıvı hidrojen saklama kaplarına göre kriyo-sıkıştırılmış kaplar tercih edilir, çünkü kap içindeki H₂ daha yüksek bir sıcaklıkta boşaltılabileceğinden ısıya daha iyi dayanabilirler. Tank ortam sıcaklığına ulaştığında boşaltma durur. Bu meydana geldiğinde, tank içindeki basınç korunur. Böylece H₂ yoğunluğu, geleneksel sıvı hidrojen yoğunluğuna göre %30 fazla halde bulunur. Bu şekilde bir depolama, tankların hareketsiz kaldığı zamanlarda çok daha güvenli hale gelir. Ek olarak, kriyo-sıkıştırılmış H₂ kapları, kapta kullanılmayan alanı ortadan kaldırarak hacimsel enerji yoğunluğunu artırır

potansiyeline sahiptir. Bu kap, geleneksel sıvı hidrojen tanklarında yaygın olan buharlaşma kayıplarını ortadan kaldırır.

Sıkıştırılmış kriyojenik hidrojen gazı: Sıkıştırılmış hidrojen gazının soğutulması oldukça avantajlı bir depolama yöntemidir. Çünkü hidrojen, daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun hale gelir, bu da boyutunu değiştirmeden bir tankta daha fazla hidrojenin depolanmasına izin verir. Sıkıştırılmış kriyojenik hidrojen gazı tankları genellikle sıvı azot ile 77 K'e soğutulur. Gaz halde depolanmış hidrojene kıyasla hacimsel kapasiteyi üç kat artırır. Oda sıcaklığında 100 L'de 4,1 kg hidrojen depolamak için 740 atm'nin gerekli olduğu, ancak aynı hacmi 77 K'de depolamak için sadece 148 atm'nin gerekli olduğu bulunmuştur. Bu depolama yöntemi faydalı olmakla birlikte, sıkıştırılmış bir hidrojeni soğutmak, ısı yalıtımı içermesi gerektiğinden depolanacak kabın boyutunu ve ağırlığını artırmaktadır.

1.8.4. Adsorbanlarda Depolama

Adsorpsiyon, bir molekülün bir gaz veya sıvıdan katı bir yüzeye transferini içeren, çoğunlukla geri dönüşümlü bir yüzey işlemidir. Adsorpsiyona dayalı olarak, karbon nanoyapılar, metal organik çerçeveler (MOF'ler), kovalent organik çerçeveler (COF'ler), içsel mikro gözeneklilik polimerleri (PIM'ler) ve zeolitler gibi birkaç umut verici hidrojen depolama malzemesi vardır. Bu yapılar, hızlı kinetiklerinden, iyi tersinirliklerinden ve yüksek hidrojen depolama kapasitelerinden dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Hassan vd., 2021) Hidrojenin fizyosorpsiyonu, esas olarak hidrojen molekülleri ve adsorbanlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerine dayanır. Sonuç olarak, yüksek depolama kapasiteleri sadece düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda elde edilir. Fiziksel adsorpsiyonun avantajları hızlı kinetik, tersinirlik ve hidrojen yüklemesinde üretilen nispeten az miktarda ısı ve yüksek hidrojen saflığıdır. Fiziksel adsorpsiyon malzemelerinin hidrojen depolama kapasitesi, spesifik yüzey alanı ile ilişkilidir (Aakko-Saksa vd., 2018).

1.8.5. Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcılarda Depolama

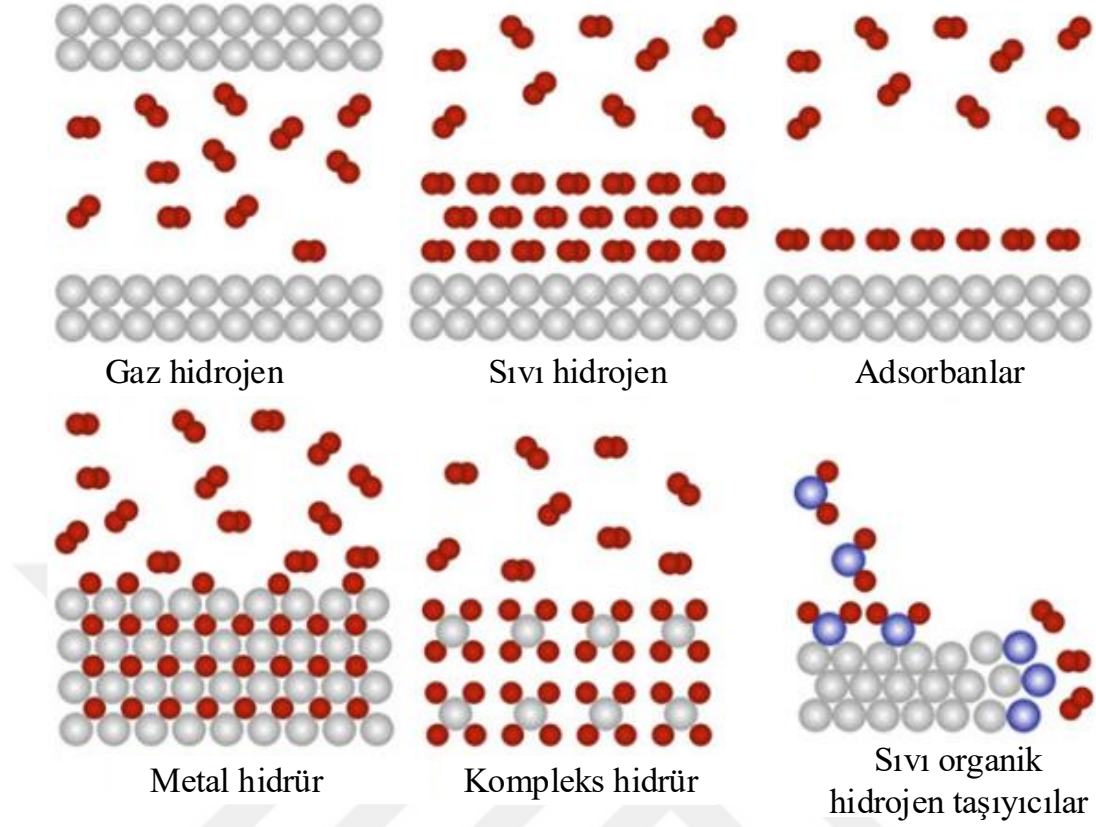
Hidrojeni ortam koşullarında depolamanın bir başka yöntemi de sıvı organik hidrojen taşıyıcılarıdır (LOHC). Sıvı organik hidrojen taşıyıcılar potansiyel olarak ucuz, güvenli ve

kolayca yönetilebilir. Ayrıca, kaynama veya diğer hidrojen kayıpları olmaksızın uzun vadeli bir enerji depolamasına ve kolayca taşınmaya müsaitlerdir. Bir sıvı organik hidrojen taşıyıcı içinde hidrojenin depolama konsepti, tipik olarak karbon çift bağlarının tersinir hidrojenasyonuna ve hidrojenen arındırılmasına dayanır. Hidrojenasyon işlemi sırasında çift bağlar hidrojen ile doyurulur. Bu işlem ekzotermiktir ve tipik olarak yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleşir. Tersine, hidrojen, yüksek sıcaklıklarda olmasına rağmen, çoğunlukla atmosfer basıncına yakın bir yerde gerçekleşen bir katalitik endotermik hidrojen giderme reaksiyonuna dayalı olarak saf haliyle yeniden salınabilir (Niermann vd., 2019).

1.9. Hidrürlerde Depolama

Hidrürler, bir tank içinde hidrojen gazının metal veya alaşımlarla bileşik oluşturmuş şekilde depolanmasıdır. Hidrürlere ısı verildiğinde hidrojen serbest kalmaktadır. Hidrür oluşturan metal veya alaşımlar, bir süngerin suyu absorplaması gibi hidrojeni absorbe eder. Bir başka ifade ile, hidrürler hidrojeni çok yoğun bir şekilde depolayabilirler. Daha düşük basınçlarda çalıştıkları için (30-55 bar) diğer yöntemlerden daha güvenlidirler. Ayrıca, daha küçük hacimde daha yüksek depolama miktarları ile dikkat çekmektedirler. Nitekim, aynı miktar hidrojen depolamak için kullanılan depolar karşılaştırıldığında, hidrürlerin üstünlüğü ortaya çıkmaktadır.

Hidrürlerde depolamanın daha iyi anlaşılabilmesi için, diğer yöntemler ile atomal boyutta hidrojenin depolanmasına bakılabilir. Şekil 16'da farklı yöntemlerle hidrojenin depolanması verilmektedir. Her bir yöntemde, hidrojen atomları ve molekülleri farklı şekillerde bulunmaktadır. Metal hidrürler; hidrojenin metal yapıdaki oktahedral ve/veya tetrahedral bölgelerde arayer konumlarına yerleştiği hidrürlerdir. Metal hidrürlerin oluşumu, metal kafesin hacimce %20-30'a kadar genişlemesine neden olmaktadır. Hidrojen depolama kapasitesini artırmak, termodinamik ve kinetik özellikleri geliştirmek amacıyla çeşitli metalik hidrürler geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir.



Şekil 16. Hidrojenin farklı depolama yöntemlerine göre depolanmasının şematik gösterimi.

Hidrojeni daha iyi depolamak için çeşitli element ve alaşımlar üzerindeki çalışmalar günümüzde sürmekte olup, en iyi depolama için gerekli koşullar aşağıda verilmiştir. Buna göre, iyi bir depo malzemesinin sahip olması gereken özellikler şunlardır:

- Hidrojen depolama kapasitesi en az %6 olmalı.
- Depoyu doldurma zamanı 5 dakikadan az olmalı.
- Çalışma sıcaklığı 80-100°C arasında olmalı.
- Tank hacmi kabul edilebilir boyutta olmalı.
- Metal veya alaşım oldukça ucuz olmalı.
- Metal, hidrojenle kolayca tepkimeye girip hidrür oluşturabilmeli ve oda sıcaklığında kararlı olmalı.

Hidrojen kimyasal olarak elementel ya da arayer olmak üzere metal veya alaşımlarda depolanabilmektedir. Ayrıca, hidrojen alanatlar, amitler ve borhidrürler gibi kompleks hidrür şeklinde de depolanabilmektedir.

1.9.1. Kompleks Hidrürler

Kompleks hidrürler terimi; metal katyonlardan oluşan iyonik hidrojen içeren, borhidrürler, alanatlar ve amitler gibi hidrojen içeren kompleks anyonlardan oluşan bileşikler tanımlamak için kullanılmaktadır. Grup I ve II tuzları $[AlH_4]^-$ (alanatlar), $[NH_2]^-$ (amidler) ve $[BH_4]^-$ (borohidrürler) potansiyel hidrojen depolama malzemeleri olarak son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Anyonik komplekslerde hidrojen atomları, merkez atomlara kovalent olarak bağlanmaktadır. Ön plana çıkan kompleks hidrürler sodyum alanat ($NaAlH_4$), lityum amit ($LiNH_2$) ve lityum borhidrürdür ($LiBH_4$). Bu malzemeler endotermik olarak hidrojen salınımı yapmaktadırlar. Hem ağırlıkça hem de hacimce yüksek hidrojen içeriklerinden dolayı, kompleks hidrürler hidrojen depolama alanında oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Hidrojen depolaması için kompleks hidrürlerin kullanımı hem kinetik hem de termodinamik sınırlamalar nedeniyle zorluklara sahiptir. Kompleks hidrürler bu çalışmanın kapsamında olmadığı için detaylandırılmamıştır.

1.9.2. Metal Hidrürler

Metal hidrürler ilk olarak 1866 yılında Thomas Graham tarafından keşfedilmiştir. Keşfedilen ilk metal hidrür, paladyum hidrürdür (PdH_x). Paladyum hidrürden sonra çok sayıda başka metal hidrür keşfedilmiştir. Yerleşik veya sabit hidrojen depolaması için mükemmel ortamlar oluşturulmuştur. Depolama ortamı olarak metal hidrürlerin mevcut teknolojiye göre üstünlüğünün arkasındaki en büyük neden, kriyojenik olarak depolanan sıvı hidrojenen daha büyük yoğunluklarda ve daha büyük miktarlarda hidrojen depolama yetenekleridir. Ayrıca, bazı hidrürler için tahliye basıncı, orta sıcaklıklarda atmosferik basınca yakın olmakta ve bu da onları taşınabilir sistemler için daha uygun hale getirmektedir. Ayrıca, hidrürlerin depolama kapasitesi, çalışma basıncı ve sıcaklık gibi özellikleri, alaşımlama ve diğer mekanik yollarla değiştirilebilir (Bhuiya vd., 2015).

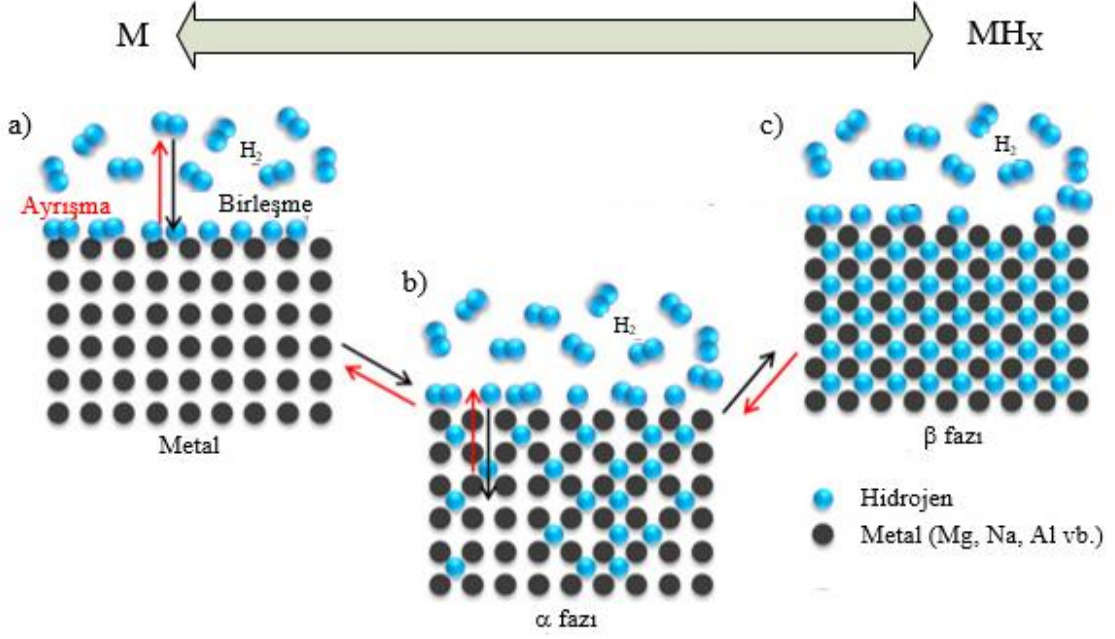
Metal hidrürler; metalin (M) hidrojen gazı (H_2) ile metal hidrür (MH_x) üretmek üzere birleştiği gaz-katı ara yüzeyinde heterojen faz dönüşümünü içeren bir dizi adımdan oluşur. Metal hidrürlerin oluşumu aşağıdaki adımlar ile özetlenebilir (Y. Sun vd., 2018):

- 1) H_2 'nin metal (M) yüzeyine taşınması,
- 2) H_2 'nin $2H$ 'ye ayrışması (Şekil 17.a),

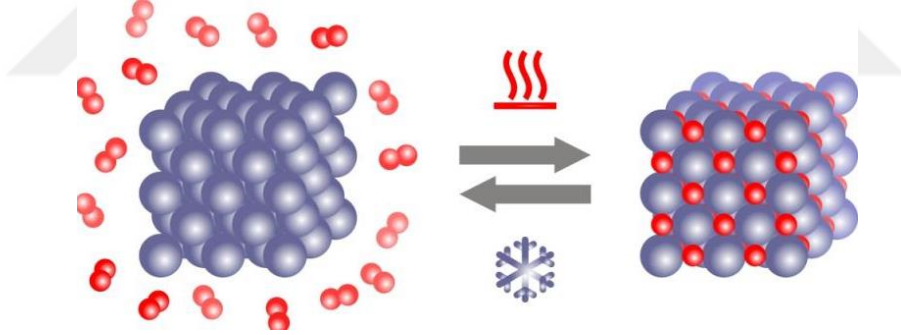
3) Yüzeyden M'ye difüzyonunu takiben H'nin kemisorpsiyonu (kimyasal olarak birleşerek depolanması) (Şekil 17.b) ve

4) MH_x 'nin çekirdeklenmesi ve büyümesi (Şekil 17.c).

İlk adım, hidrojen moleküllerinin metal (M) yüzeyine çarpışmasına bağlıdır. Buna göre, yeterli miktarda H_2 sağlamak için bol aktif bölgeleri olan yüksek bir yüzey alanı gereklidir. Adsorplanan H_2 , metal (M) yüzeyinde iki hidrojen atomuna ayrışır. Sonraki adımda, hidrojen atomları, yüzeyden başlatılan M ile kimyasal bir bağ oluşturur, kafes yapısı içindeki tetrahedral arayer bölgelere hareket eder. Bu da düşük hidrojen konsantrasyonunda MH_x 'in tetragonal α -fazına kısmi bir dönüşümüyle sonuçlanır. Daha konsantre hidrojen olması durumunda, hidrojen atomları β -fazına evrilir ve önceki α -fazı β - MH_x 'e dönüşür. Hidrojen desorpsiyonuna karşılık gelen metal hidrürlerin metale ayrışması, yukarıda bahsedilen mekanizmanın tersidir. Metal hidrürler, belirlenen sıcaklık ve ortam koşullarında hidrojeni absorpsiyon ve desorpsiyon konusunda mükemmel özelliklere sahiptir. Daha iyi anlaşılması için, hidrojen depolayan bir malzemenin atomlarının üç boyutlu hali Şekil 18'de verilmiştir. Hidrojen molekülleri metal yüzeyinde atomlara ayrışır, metalde çözünür (ya da M-H katı çözeltisi oluşturmak için hidrojen atomları arayer bölgelere difüz eder), basıncın artmasıyla metal ve hidrojen atomları kendi aralarında bağ kurar ve metal hidrür doymuş fazı oluşur. Reaksiyona kafes genişlemesi ve deformasyonu eşlik eder, ancak faz ayrışması yoktur. Depolanan hidrojenin özellikleri, güçlü bir şekilde 'kristal yapıya, yani, metal ve hidrojen atomlarının düzenlenmesine bağlıdır (D. J. Han vd., 2020).



Şekil 17. Metal hidrürlerde hidrojenasyon/dehidrojenasyon mekanizmasının gösterimi.



Şekil 18. Hidrojen molekülünün bir depolama malzemesi ile reaksiyonunu gösteren üç boyutlu atomik görünüm.

Metal hidrürler, esas olarak, gravimetrik hidrojen kapasitelerini sınırlayan ağır geçiş metallerinden oluşur. Bununla birlikte, intermetalik hidrürler yararlı termodinamik özelliklere sahip olabilir. Performans açısından, kapalı kullanım için forkliftler ve araçlar gibi, kurşun aküye benzer mobil uygulamalarla rekabet edebilir. Forkliftler için, kurşun akü teknolojisine kıyasla metal hidrür teknolojisinin avantajı, hidrojenle tamamen şarj olmadığında kaldırma gücünü kaybetmemesidir. Sürüş menzili daha uzun ve şarj olma süresi çok daha kısa olması mümkündür (Møller vd., 2017). Metal hidrürler, elementel ve intermetalik hidrürler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

a) Elementel Hidrürler

Elementel metallerin (özellikle Pd) hidrürleme/dehidrürleme özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Pd, U, Zr ve Ti'nin hidrojenasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Ni, Pt ve Cr'ninkiler endotermiktir. PdH sistemi, birçok bilginin elde edildiği basit ve model bir sistemdir. Bununla birlikte, bu tür sistemler, maliyetleri ve düşük gravimetrik depolama yoğunlukları nedeniyle (en azından hidrojen depolama açısından) pratik bir ilgiye sahip değildir. Hidrojen dedektörleri gibi cihazlarda, ince filmler şeklinde uygulamalar bulunmaktadır (elektriksel/optik özellikler hidrojen içeriği ile değişebilir).

Alüminyum hidrür (AlH_3), sırasıyla ağırlıkça %10,1 ve 7,47 $\text{kgH}_2/100 \text{ L}$ 'lik yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama kapasitelerine sahip bir hidrojen depolama malzemesidir. Ancak, hidrojeni tersinir olarak depolamak ve aynı zamanda kararsız olmak için GPa düzeyinde çok yüksek bir basınç gerektirir. MgH_2 , LaH_2 , YH_2 , ZrH_2 ve TiH_2 gibi elementel hidrürler çok kararlıdır ve çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyarken, NiH ve FeH gibi diğerleri çok kararsızdır ve bu nedenle çok yüksek basınçlar gerektirir (Hassan vd., 2021). Bununla birlikte, Mg ve H arasındaki güçlü bağ nedeniyle zayıf termodinamik ve kinetik özelliklere sahiptir. Mg esaslı hidrürlerin zayıf termodinamiği ve yavaş hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon kinetiği nedeniyle absorplanan hidrojeni geliştirmek için yüksek bir bozunma sıcaklığı ($\sim 573 \text{ K}$) gereklidir. Mg'nin hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon kinetiğini engelleyen üç faktör vardır. İlk faktör, Mg yüzeyinin oksidasyonundan kaynaklanan bir magnezyum oksit (MgO) tabakasının oluşmasıdır. Bu tabaka, hidrojenin geçemeyeceği bir bariyer oluşturur. Bununla birlikte, MgO tabakası, hem vakum hem de hidrojen ortamlarında bir ısıl işlem şekli olan $\sim 673 \text{ K}$ 'da birkaç tavlama döngüsü gerçekleştirilerek parçalanabilir. İkinci faktör, hidrojen moleküllerinin Mg yüzeyindeki sınırlı ayrışma hızıdır. Ayrışma hızı, az miktarda katalizör ilave edilerek geliştirilebilir. Üçüncü faktör, magnezyum hidrür (MgH_2) fazının düşük hidrojen hareketliliğidir. Bu durumda, katalize edilen Mg, hidrojeni absorplamaya başladığında daha fazla hidrojen emilimini engeller. Hidrojenasyon özelliklerini geliştirmek ve MgH_2 'den daha yüksek tersinir hidrojen depolama kapasitelerine ve daha düşük stabiliteye sahip Mg esaslı alaşımları sentezlemek için çok çaba sarf edilmiştir. Bu amaca ulaşmak için; alaşımlama, yüzey modifikasyonları, malzemelere katalizörlerle katılama, nanokristal ve amorf Mg esaslı alaşımların geliştirilmesini içeren bir dizi teknik geliştirilmiştir.

b) İntermetalik Hidrürler

İntermetalik (metaller arası) bileşikler, hidrojen emen metal alaşımlarının geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaları nedeniyle son yıllarda önem kazanmıştır. Hidrojen depolama sistemleri, nikel metal hidrür (Ni-MH) batarya elektrotları, hidrojen arıtma sistemleri, hidrojen sensörleri ve katalizörleri, ısı pompaları ve soğutma sistemlerini içeren çeşitli uygulamalarda intermetalik bileşiklerin uygulamaları çoktur. İntermetalik bileşikler, büyük miktarlarda hidrojeni absorbe edebildikleri için metal hidrürlerin gelişimi açısından önemlidir. Ayrıca, bol miktarda ve çeşitli bileşimlerde bulunurlar. Genel olarak hidrojen, hidrür oluşturmak için kristalli veya amorf katı hidrojen çözeltileri üreten intermetalik bileşiklerle reaksiyona girer. Ortaya çıkan hidrürlere intermetalik hidrürler denir.

İntermetalik hidrürler için ortak formül $A_mB_nH_x$ 'dir. İntermetalik bileşiklerin özellikleri, arayer hidrojen atomları ile metal atomları arasındaki etkileşim tarafından belirlenir ve bu nedenle büyük ölçüde bileşiklerin kristal yapısına bağlıdırlar. AB_5 (CaCu₅ yapısı), AB_2 (Laves fazı), AB (CsCl yapısı) ve A_2B (AlB_2 yapısı) alaşımları önemli intermetalik bileşik türleri arasındadır. AB_5 , AB_2 ve A_2B tipi alaşımların mükemmel hidrojen absorpsiyon özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir.

1.10. İntermetalik Hidrürlerin Sınıflandırılması

Hidrojen depolama ve uygulama alanları için temelde yedi hidrür sınıfı bulunmaktadır. Her grup farklı kristal yapıyı temsil etmektedir. Aslında son 30 yıldan günümüze hidrojen depolama ve bu alanla ilgili uygulamalar için intermetalik hidrür sayısı artmıştır. Kristal yapıların farklılığına bakılmaksızın intermetalik hidrürler 9 farklı kategoride incelenmiştir. Bunlar, AB , AB_2 , AB_5 , A_2B , AB_3 , A_2B_7 , A_5B_{19} , AB_4 ve A_6B_{23} 'tür (Tablo 1). A elementi genellikle nadir toprak ve alkali elementlerinden oluşurken, B elementi geçiş metallerinden oluşmaktadır. A elementi, hidrojene yüksek afinitesi (çekimi) nedeniyle kararlı hidrürlerden oluşurken, B elementinin eklenmesi hidrürün kararlılığını azaltırken kinetiğini arttırmaktadır (V. K. Sharma ve Kumar, 2017).

Tablo 1. İntermetalik hidrürlerin sınıflandırılması.

İntermetalik Hidrürler		Örnek	Örnek Hidrürler
A ₂ B		Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄
AB		TiFe	TiFeH ₂
AB ₂		ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}
AB ₅		LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆
Diğer intermetalik hidrürler	AB ₃	CeNi ₃	CeNi ₃ H ₄
	A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃
	A ₅ B ₁₉	La ₅ Ni ₁₉	La ₅ Ni ₁₉ H, La ₅ Ni ₁₉ R
	AB ₄	La ₅ MgNi ₂₄	La ₅ MgNi ₂₄
	A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃ H ₁₂

1.10.1. A₂B Tipi Hidrürler

A₂B-tipi alaşımlar, A elementi olarak toprak alkali metalleri, B elementi olarak geçiş metallerinden oluşmaktadır. Bu bileşiklerde, A elementi tipik olarak, Mg, Ti, Zr veya Hf gibi elementidir ve B elementi genellikle Ni olmak üzere bir geçiş metalidir. Mg₂Ni ve Ti₂Ni alaşımları, arzu edilen yapısal, manyetik ve hidrojen depolama özelliklerinden dolayı, tüm A₂B tipi alaşımlar arasında bilim insanları ve araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Ti₂Ni alaşımlarında Ti'nin yerine Zr'nin kısmi ikamesi, hidrojen desorpsiyon kapasitesini ve döngüsel kabiliyetini arttırmaktadır (Rusman ve Dahari, 2016). Bu grupta sınıflandırılan tüm alaşımların kristal yapıları aynı değildir ve oluşan hidrürler farklı yapılara sahiptir. Bununla birlikte, bu gruptaki çoğu alaşımlar Mg içerir ve hidrojenasyon özellikleri çok benzerdir. A₂B-tipi alaşımlar nispeten daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Ancak, hidrürün kararlılığı o kadar yüksektir ki, hidrojen ancak daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında desorbe edilebilir. A₂B tipi alaşımın tipik bir örneği Mg₂Ni'dir. Hidrojen kapasitesinin yanı sıra ucuz hammaddelere sahip olması nedeniyle hem temel hem de uygulama açısından kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve araştırılmaya devam edilmektedir.

1.10.1.1.Mg₂Ni Hidrürler

Mg esaslı hidrojen depolayan malzemeler genel olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. İlki saf Mg, ikincisi Mg-esaslı alaşımlar, üçüncüsü ise Mg esaslı kompozitlerdir (L. Z. Ouyang vd., 2020). Magnezyum esaslı alaşımlar, aşağıdaki nedenlerden dolayı hidrojen depolama malzemeleri olarak kullanım için son 30 yılda kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve incelenmeye devam edilmektedir:

- Mg ucuzdur ve yer kabuğunda bol miktarda bulunur.
- Mg esaslı alaşımlar, uygun hidrojenasyon özelliklerine sahiptir.
- Mg esaslı alaşımlar, katı hal hidrojen depolama uygulamaları için oldukça hafif malzemelerdir.
- Mg esaslı alaşımlar, iyi kinetiklerin yanı sıra ağırlıkça %7,6'ya kadar yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahiptir.
- Mg esaslı alaşımlar, mükemmel ısı direncine, iyi geri dönüştürülebilirliğe sahiptir.
- Mg esaslı alaşımlar, denge durumlarında diğer elementlerle katı çözeltiler ve bileşikler oluşturabilirler.

Mg ve Ni, Fe ve Co gibi bir geçiş metali ile olan bağı neticesinde, intermetalik hidrürler oluşur. Bu bağda metal ve hidrojen arasında ayarlanabilen hidrojenasyon/dehidrojenasyon sürecini kolaylaştıran karışık iyonik-kovalent bağ içerir. Magnezyumun Co veya Fe ile olan bağları neticesinde oluşan Mg₂Fe ve Mg₂Co alaşımları kararlı olmadığından bu alaşımlara karşılık gelen hidrürlerde daha yüksek basınç ve sıcaklık gerekmektedir. Dolayısıyla, bu tür davranışlar neticesinde Mg₂Ni alaşımının kararlı olması, Mg-Ni esaslı alaşımları ön plana çıkarmaktadır.

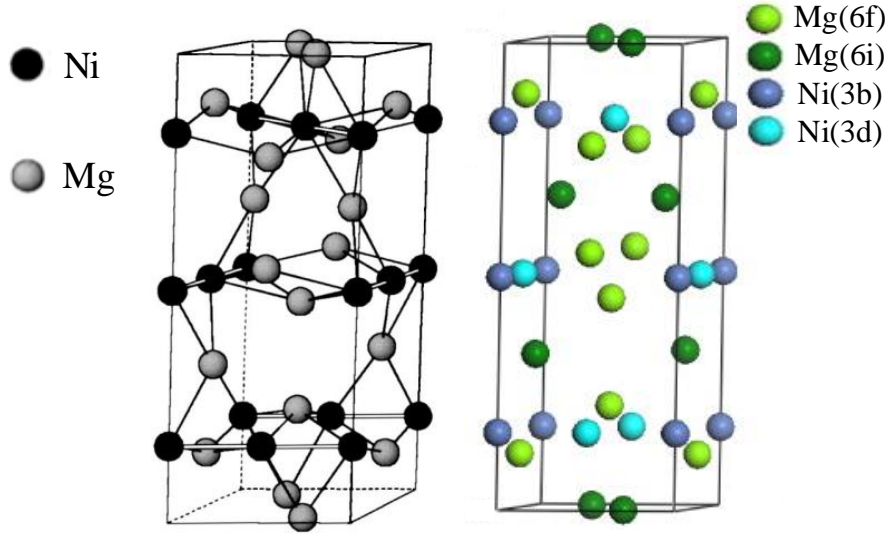
Reilly ve Wiswall (Reilly ve Wiswall, 1968), hidrojenin Mg₂Ni ile reaksiyonunu inceleyen ilk kişilerdi. Mg ile Ni'nin iki intermetalik bileşiği gaz fazında hidrojen depolama kapasiteleri açısından araştırılmıştır. 350°C ve 400 psi basınçta MgNi₂'nin hidrojen ile reaksiyona girmediği, Mg₂Ni'nin ise 325°C sıcaklıkta reaksiyona girdiği bulunmuştur. Mg₂Ni'nin hidrojen ile reaksiyon sıcaklığı, daha fazla döngü ile 200°C'ye, basınç ise 200 psi'ye kadar düşürülmüştür. Ayrıca deneysel çalışmalar, Mg₂Ni'nin hidrojeni 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda %2,01'e kadar absorbe ve desorbe edebildiğini göstermiştir.

Mg-Ni esaslı alaşımların en beğenileni, hidrojenasyon ile Mg₂NiH₄ hidrür üreten Mg₂Ni'dir. Yüksek bir hidrojen desorpsiyon entalpisine sahiptir [$\Delta H = 64,5 \text{ kJ (mol}^{-1} \text{ H}_2\text{)}$]. Mg esaslı hidrojen depolayan malzemeleri ilk olarak Reilly ve Wiswall'ın (Reilly Jr ve

Wiswall Jr, 1968) Mg_2Ni 'yi Ar altında bir indüksiyon fırınında hazırladığı ve yüksek sıcaklık ve basınçlarda hidrojen ile reaksiyonunu başlattığı Brookhaven Ulusal Laboratuvarı'nda keşfedilmiştir. Mg_2Ni alaşımının hidrojen ile kolaylıkla reaksiyona girebildiği, 300 °C'de 2 MPa basınç altında Mg_2NiH_4 oluşturabildiği ve ağırlıkça %3,6'lık bir depolama kapasitesiyle ortaya çıkmıştır. Diğer intermetalik alaşımlardan farklı olarak Mg_2Ni , hidrojene maruz kaldığında bir geçiş metali kompleksine dönüşür. Bu reaksiyon sırasında, dört hidrojen atomu bir Ni atomu ile bağlanır ve iki Mg atomu, bağı stabilize etmek için elektronlar vererek Mg_2NiH_4 'ü oluşturur. Bu olay, diğer alaşım sistemlerinden önemli ölçüde daha yüksek, ağırlıkça %3,6 oranında hidrojen içeren tersinir bir kapasite ile sonuçlanır. Ne yazık ki, Mg_2NiH_4 kompleksindeki bağın yüksek stabilitesi nedeniyle, hidrür bozunma entalpisi çok yüksektir (64,5 kJ/mol H_2). Entalpinin yüksek olması, desorpsiyon için 300 °C'ye kadar sıcaklıklar gerektirir.

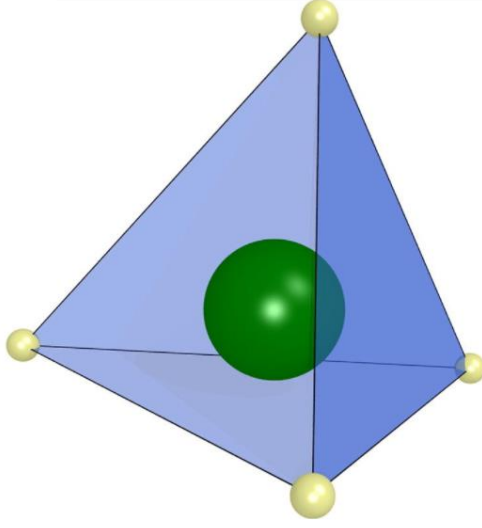
1.10.1.2. Mg_2Ni ve Mg_2NiH_4 Hidrürlerin Kristal Yapısı

Mg_2Ni alaşımının kristal yapısı hekzagonal şeklindedir. Bu yapıda her birim hücrede, 12 Mg atomu ve 6 Ni atomu bulunmaktadır. Şekil 19'da Mg_2Ni alaşımının kristal kafes yapısı verilmiştir. Birim hücre başına xy düzlemine paralel altı katman vardır. Her katman, P622 uzay grubunun sabit 3b ve 3d kafes bölgelerini işgal eden ve güçlü bir şekilde bağlanmış Ni atomlarını içerir. Mg atomları, konumları sırasıyla x ve z serbest parametreleri tarafından belirlenen 6i ve 6f kafes bölgelerini işgal eder. Mg_2Ni ve Mg_2NiH_4 'ün kristal sistemleri Tablo 2'de verilmiştir.

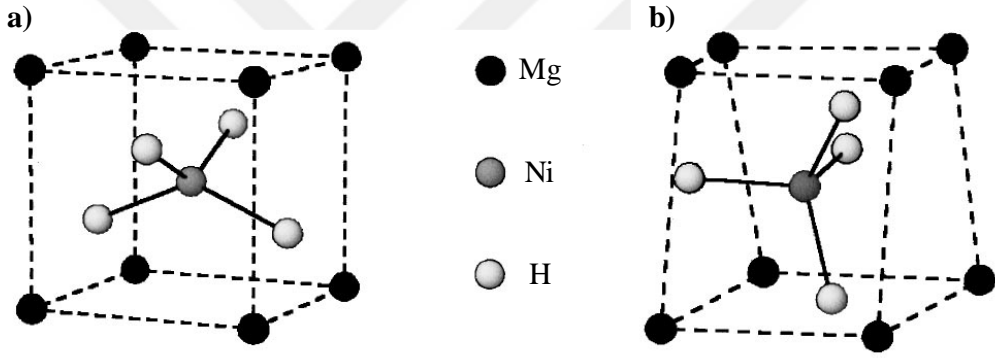


Şekil 19. Mg₂Ni'nin kristal yapısı

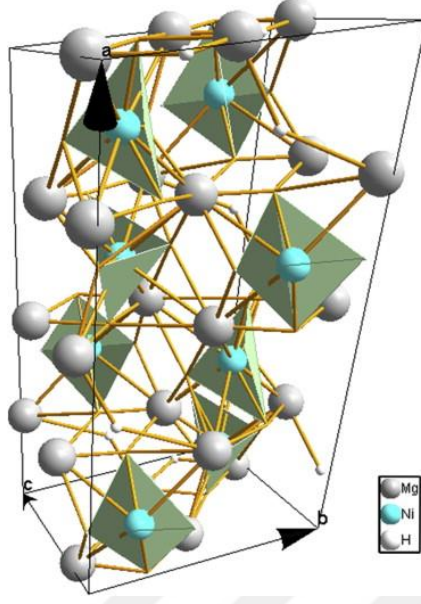
Diğer intermetalik alaşımlardan farklı olarak Mg₂Ni, hidrojene maruz kaldığında bir geçiş metali kompleksine dönüşür. Bu reaksiyon sırasında, dört H atomu bir Ni atomu ile kovalent olarak bağlanır ve tetrahedral (dört yüzlü) [NiH₄]²⁻ anyonu oluşur (Şekil 20). Oluşan tetrahedral ligand geometriye sahip anyon ve iki Mg atomu ile Mg²⁺ katyonuna iyonik olarak bağlanır. Oluşan bağ kararlı hale geldikten sonra Mg₂NiH₄'ü oluşturur. Literatür taraması, Mg₂NiH₄'ün iki farklı kristalografik biçiminin var olduğunu göstermiştir. Düşük sıcaklık (LT) fazı monoklinik yapıda ve yüksek sıcaklık (HT) fazı kübik yapıda kristalleşmektedir (Şekil 21). HT-Mg₂NiH₄ düzlemsel bir yapıya daha yakın olan düzleştirilmiş bir tetrahedrale karşılık gelmektedir (Şekil 21.a). LT-Mg₂NiH₄'de atom düzenleri çarpılmaya uğrayarak bağ uzunlukları değişmektedir. Bu şekilde oluşan NiH₄ birimi düzenli bir tetrahedral şeklini almaktadır (Şekil 21.b). Mg₂NiH₄'ün kristal yapısında, her birim hücredeki sekiz NiH₄ kompleksi kristalografik olarak eşdeğerdir. Ancak, buldukları konumlara göre dört farklı yönelime sahiptirler (Şekil 22).



Şekil 20. Tetrahedral NH_4 kompleksinin ligand geometrisi



Şekil 21. a) Kübik HT- Mg_2NiH_4 ve b) monoklinik LT- Mg_2NiH_4 'ün atomik yapıları



Şekil 22. Monoklinik Mg_2NiH_4 'ün kristal yapısı

Tablo 2. Mg_2Ni ve Mg_2NiH_4 'ün kristal sistemleri

	Mg_2Ni	Mg_2NiH_4
Kristal Yapısı	Hekzagonal	Monoklinik
Uzay grubu	$P6_222$, No. 180	$C2/c$, No. 15
a	5,2	14,3
b	5,2	6,4
c	13,2	6,5
α	90°	90°
β	90°	$113,5^\circ$
γ	120°	90°
Referanslar	Scheffer (1980)	Zolliker (1986)

1.10.2. AB Tipi Hidrürler

AB tipi intermetalik bileşikler, CsCl basit kübik yapısı sergilemektedirler. A elementi genellikle Ti ve Zr'dan oluşurken B elementi, Fe, Mn, Ni, Al ve diğer geçiş metallereinden oluşabilmektedir. ZrNi, 1958 yılında keşfedilen ve tersinir bir şekilde hidrojen absorplayan ilk AB-tipi intermetalik bileşiktir (Libowitz vd., 1958). Diğer AB tipi bileşikler arasında

TiFe, TiCo, TiNi ve ZrCo bulunmaktadır (Chao ve Klebanoff, 2012). TiFe bileşiği AB grubun en çok tanınan ve çalışılan türüdür. Bu grubun en büyük avantajı oda sıcaklığında ve koşullarında hidrojeni absorp ve desorp yapabilmesidir. Tamamen aktive edilmiş stokiometrik oranlara sahip bir TiFe malzemesi yaklaşık olarak ağırlık %1,5 hidrojen kapasitesine ulaşabilmektedir. Diğer bir ifade ile, 105,7 g TiFeH₂ (1 mol) 1,58 g H içermektedir. TiFeH₂ bileşiği iyi bir hidrojen molar oranına sahip olmasına rağmen, düşük hidrojen depolama kapasitesi ve nispeten ağır Ti ve Fe elementlerine sahip olmasından dolayı dezavantajlara sahiptir (Chao ve Klebanoff, 2012). Ayrıca, TiFe alaşımları LaNi₅ alaşımına göre nispeten ucuzdur. TiFe alaşımlarında Fe' nin Mn, Ni, Cr ve V ile kısmi yer değiştirmesinin aktivasyonu kolaylaştırdığı ve desorpsiyon basıncını düşürdüğü daha önce yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Rusman ve Dahari, 2016).

1.10.3. AB₂ Tipi Hidrürler

AB₂ tipi hidrojen depolayan alaşımlar, Ni-MH bataryalar için ikinci nesil elektrotlar olarak düşünülmektedir. A elementi genellikle Mg, Ti, Zr veya Hf; B elementi ise V, Cr, Fe veya Mn'den oluşmaktadır. Laves fazlarından hegzagonal C14 (ZrMn₂ ve TiMn₂ gibi) ve kübik C15 olanları (ZrV₂ gibi) iyi hidrojen absorplarken, hegzagonal C36 fazı (MgNi₂ gibi) kötü hidrojen absorplamaktadır. Hidrürlerinin yüksek stabiletelerinden dolayı, ikili AB₂ tipi bileşikler, alkalın elektrolitlerde zayıf elektrokimyasal özellikler göstermektedirler. AB₂ tipi bileşiklerde Ni ilavesi, redoks reaksiyonunun katalitik aktivitesini geliştirebilir. Çok elementli AB₂-tipi alaşımların deşarj kapasitesi 370 ila 450 mAh/g aralığında değişmektedir, ki bu değer AB₅-tipi alaşımlardan çok daha yüksektir. Ancak, yavaş aktivasyona ve zayıf çevrim ömrüne sahiptir. Bu dezavantajlar, şarj/deşarj döngüsü sırasında yüzeyde çok yoğun bir metal oksit tabakası oluşturmakta olup, bu durum elektrokimyasal reaksiyonu ve hidrojen difüzyonunu bloke eden ve elektrik direncini artıran yüzey pasivasyonundan kaynaklanmaktadır (Chao ve Klebanoff, 2012; Ouyang vd., 2017).

1.10.4. AB₅ Tipi Hidrürler

AB₅-tipi bileşiklerde, A ve B bölgelerindeki elementlerin ikamesi nispeten kolay olduğu için çok çeşitli AB₅ bileşikleri sentezlenebilmektedir. A grubu elementi genellikle

lantanitler (La), Y, Ca ve Zr elementlerinden biri olmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda ise genellikle mishmetal olarak bilinen doğal olarak oluşan nadir toprak elementleri karışımının bir alaşımı kullanılmaktadır. Tipik mishmetal oranı ise %45 Ce, %50 La ve küçük miktarlarda Nd ve Pr içermektedir. B grubu elementi ise genellikle Ni olmakla birlikte Sn, Si, Ti, Al ve çeşitli geçiş elementlerinden oluşmaktadır (Hirose, 2010). AB₅ tipi hidrojen depolayan alaşımların tipik olanı LaNi₅'dir. LaNi₅ alaşımı tipik olarak CaCu₅ tipi hegzagonal yapıya ve P6/mmm uzay grubuna sahiptir. LaNi₅ birim hücresi LaNi₅H₆ oluşturmak için 6 hidrojen atomu absorbe etmektedir. AB₅ tipi alaşımların Ni-MH bataryaları için kapasitesi 250-350 mAh/g aralığında değişmektedir. LaNi₅'e kısmi ikame ve substitüsyon (ikame) yapılması, LaNi₅ ana bileşiğinden daha büyük tersinir elektrokimyasal kapasite ve daha iyi kinetiklerin elde edilebilmesini sağlamaktadır. Pr ve Nd içeren ticari AB₅ tipi alaşımlar 340 mAh/g maksimum deşarj kapasitesine sahiptir (Young vd., 2014). LaNi₅ metal hidrür malzemesi, oda sıcaklığında ve 2 bar basınç altında, tersinir olarak yaklaşık % ağırlıkta 1,4 hidrojen kapasitesine sahiptir. LaNi₅ alaşımı en yaygın olmakla birlikte CaNi₅, CeNi₅ gibi alaşımlar da çalışılmaktadır (W. Liu vd., 2016).

1.10.5. Diğer İntermetalik Hidrürler

AB₅-tipi alaşımlar Ni-MH pil olarak ticari bir şekilde kullanılmaktadır. Her ne kadar ticari olarak kullanılsa da hidrojen depolama kapasitesi Mg esaslı alaşımlara nazaran hala oldukça düşüktür. AB₅-tipi alaşımların Ni-MH pillerde bir elektrot olarak kullanılmasından dolayı, yapılan tüm çalışmalar bu alaşımların çevrim kararlılığı ve kapasitelerini arttırmaya yönelik olmaktadır. Magnezyumun yüksek hidrojen depolama kapasitesi, geleneksel AB₅-tipi alaşımlarla birleşme düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Mg içeren nadir toprak esaslı metal hidrürler (RE-Mg-Ni) diğer intermetalik hidrürleri oluşturmaktadır. RE-Mg esaslı alaşımlar için en önemli nokta, hidrojenin absorplanıp desorplandığı kristal yapısıdır. Bu tip intermetalik hidrürler özellikle La-Mg-Ni üçlüsünden oluşmaktadır. Aslında bu yapı AB_x modeline uygun olarak Mg ikamesi gerçekleştirilen AB₅-tipi alaşımlardır (Cuevas vd., 2001; J. Liu vd., 2020; H. Zhang vd., 2017).

Nötron difraksiyonunda kullanılan döteryumun daha düşük karmaşık saçılmasından dolayı birçok çalışma metalik hidrür ve döterürlerin yapısal karakterizasyonuna adanmıştır. Genel olarak intermetalik yapıların hidrojenleşmeyi koruduğu gözlemlenmektedir. Bununla

birlikte, hidrür fazının oluşumu (örneğin $\text{LaNi}_5\text{D}_{6,7}$ için %25), hücre hacminde önemli bir artış içermektedir (Cuevas vd., 2001). Hücre hacminin artışıdaki bir diğer sebep ise AB_2 (Laves) ve AB_5 (Hauck) tipi alaşımların c eksenine boyunca istiflenmesinden kaynaklanmaktadır. İzotropik ve anizotropik hidrürlerin yapılarında metal atomları ile hidrojenin 8 farklı koordinasyon çeşidi bulunmaktadır (Yartys vd., 2008). Hidrojen, atomların Waykoff konumlarına göre; trigonal (üç köşeli) bipiramit, tetrahedral, oktahedral şeklinde tercihli olarak yerleştirilebilmektedir. Hidrürler bu konumlara göre farklı AB_x yapısal modeline dönüşebilmektedir. Bu konumlardan en önemlileri, arayer tetrahedral konumlara yerleştirilen 3f (A_2B_4) [oktahedral] (Latroche vd., 1995), 4h (B_4), 6m (A_2B_2), 12n (AB_3) ve 12o (AB_3) [tetrahedral] (Cuevas vd., 2001; Hauck, 1986; Joubert vd., 2002)'dur. Bunlar, AB_2 -tipi alaşımların alt birimleri olup, AB_5 -tipi alaşımların alt birimleri ile c eksenine üst üste istiflenmesi sonucu oluşmaktadır. Döteryumun yukarıda bahsedilen alt birimlerden A_2B_2 ve AB_3 bölgelerini işgali, sırasıyla %33 ve %22 doluluk faktörlerine sahiptir. Yapılan çalışmada (Latroche vd., 1995) A_2B_4 alt biriminin dolu olduğuna dair herhangi bir kanıt bulunamadığı için, AB_2 ve AB_5 tipi alaşımların birleşimi, AB_5 ve A_2B_4 alt birimlerinin istiflenmesi üzerine kurulmuştur. Bu istiflenme sayesinde, AB_x -tipi faz yapıları $x = (5m+4)/(m+2)$ formülü ile hesaplanabilmektedir (L. Zhang vd., 2014). Burada; m bir tam sayı, A; La, Mg veya nadir toprak metali ve B ise Ni veya geçiş elementlerinden oluşmaktadır. Bu formüle dayanarak, m=1 olması durumunda ($[\text{A}_2\text{B}_4]:[\text{AB}_5]=1:1$) oranı ile AB_3 -tipi; m=2 olması durumunda ($[\text{A}_2\text{B}_4]:[\text{AB}_5]=1:2$) oranı ile A_2B_7 -tipi; m=3 olması durumunda ($[\text{A}_2\text{B}_4]:[\text{AB}_5]=1:3$) oranı ile A_5B_{19} -tipi ve m=4 olması durumunda ($[\text{A}_2\text{B}_4]:[\text{AB}_5]=1:4$) oranı ile AB_4 tipi alaşımlar oluşmaktadır (Nakamura vd., 2009; W. Wang vd., 2019; H. Zhang vd., 2017). AB_3 -tipi alaşıma (La,Mg) Ni_3 veya La_2MgNi_9 ; A_2B_7 -tipi alaşıma (La,Mg) $_2\text{Ni}_7$ veya $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$; A_5B_{19} -tipi alaşıma (La,Mg) $_5\text{Ni}_{19}$ veya $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ ve AB_4 -tipi alaşıma (La,Mg) Ni_4 örnek verilebilir. Tüm bu farklı tipteki alaşımlar ve bileşiklerin oluşmasındaki en büyük etken kristal yapıdaki farktır. Kristal yapı, alaşımların elektrokimyasal performansları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Deng vd., 2011).

1.10.5.1. AB_3 Tipi Hidrürler

AB_3 -tipi alaşımlar, AB_5 ve AB_2 türlerinin en iyi özelliklerinin kombinasyonu ile ortaya çıkmış ve sabit gaz halindeki hidrojen depolama uygulamaları için potansiyel olarak iyi aday

olarak gösterilmektedir. Ayrıca, AB₃-tipi alaşımlar, elektrokimyasal uygulamalar için potansiyel hidrojen depolayan malzemeler olarak çalışılmıştır. Takeshita vd. (Takeshita vd., 1974) ve Oesterreicher vd. (Oesterreicher vd., 1976) AB₃-tipi alaşımların 1970'lerde LaNi₅'ten önemli ölçüde daha fazla hidrojen depoladığını bulmuşlardır. Ancak yine de AB₃-tipi alaşımların hidrojen depolama kapasitesi genel anlamda düşüktür. AB₃ tipi alaşımlara örnek olarak LaNi₃ ve CaNi₃ verilebilir (Rusman ve Dahari, 2016). Ayrıca, nadir toprak metali ve toprak alkali metalleri ile oluşturulmuş AB₃-tipi alaşımlar bulunmaktadır. RMg₂Ni₉ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) ve (Y_{0,5}Ca_{0,5})(MgCa)Ni₉ bileşikleri bu alaşım tiplerinde çalışılmıştır (W. Liu vd., 2016). Chen vd.'nin LaNi₃ ve CaNi₃ alaşımlarının hidrürleşmesi üzerine yapmış oldukları çalışmada, ağırlık % 1,8 hidrojen absorplayip desorpladığını ortaya koymuşlardır (J. Chen vd., 2000). Ayrıca, nadir toprak metali ve Mg esaslı hidrojen depolayan alaşımlarda AB₃-tipi için; RMg₂Ni₉ serisi PrNi₃ yapısı (R-3m uzay grubu) ve RMg₂Cu₉ serisi CeNi₃ yapısı (P63/mmc uzay grubu) ile en yaygın olanlarıdır. Daha yüksek kapasite için Y, Ca, Mn, Al gibi element ikameleri gerçekleştirilmektedir (H. Zhang vd., 2017).

1.10.5.2. A₂B₇ Tipi Hidrürler

Mg esaslı bileşiklerin hidrojen depolama alanındaki uygulamalar için yavaş kinetik göstermesi ve nispeten yüksek çalışma sıcaklıkları, alternatif bileşiklere yönelme ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. İlk olarak La₂Ni₇ ve Ce₂Ni₇ gibi alaşımlar hidrür ve döterür olarak incelenmiştir. Ardından Y₂Ni₇, Gd₂Co₇, Nd₂Ni₇ ve Sm₂Co₇ gibi alaşımların hidrojen ve döteryum depolama kapasiteleri, plato basınçları ve entalpileri araştırılmıştır (H. Zhang vd., 2017). Bu alaşımların kapasitelerindeki yetersizlik nedeniyle Mg elementi ile alaşımlandırılmaya başlanmıştır. Bu doğrultuda RE-Mg-Ni esaslı hidrojen depolayan alaşımlar ön plana çıkmış ve yeni nesil Ni-MH piller için elektrot malzemesi olarak ilgi çekmeye başlamıştır. RE olarak genelde La elementi tercih edilmekte olup yüksek enerji yoğunluğu ortaya çıkarmaktadır (Jurczyk, 2017). Yaklaşık ağırlık %1,4 hidrojen depolayan (La_{1,5}Mg_{0,5})Ni₇ alaşımı ile başlayan alaşımlama işlemi dördü ve beşli farklı elementler ile sürmektedir. Ayrıca, A₂B₇-tipi alaşımlar 400 mAh/g'a kadar ulaşabilmektedir. Ancak, uygulama aşamasında daha düşük çevrim sayısına sahiptir. A₂B₇ tip La-Mg-Ni bileşikleri yeni nesil Ni-MH bataryalarda kullanılmaktadır. Deşarj kapasitesi nispeten yüksek olup

üretim maliyeti daha düşüktür. Ayrıca, oda sıcaklığında ve nispeten düşük basınçlarda hidrojen absorplayıp desorplayabilmektedir (Jurczyk, 2017).

1.10.5.3.A₅B₁₉ Tipi Hidrürler

A₅B₁₉-tipi alaşım, ilk olarak 1997 yılında La-Ni ikili faz diyagramı sisteminde La₅Ni₁₉ alaşımı ile Yamamoto tarafından bulunmuştur. La₅Ni₁₉ fazı yarı kararlı bir faz olup 900 °C üzerinde görülmektedir. R-Mg-Ni hidrojen depolayan alaşımlar, Ni-MH piller için geleneksel AB₅-tipi alaşımlarının yerine negatif elektrot olarak çalışılmaktadır (H. Yan vd., 2017). La-Mg-Ni üçlü alaşım sistemlerinde Mg'un ergime ve buharlaşma sıcaklığının düşük olması sebebiyle istenilen oranlarda elde edilmesi güç olmaktadır. Üretilmesi zor olmasına rağmen Mg'un yüksek depolama kapasitesi nedeniyle tercih edilebilirliği artmaktadır. Genellikle La-Mg-Ni üçlü alaşımları tercih edilen bu sistemde La-Y-Ni alaşımları da kullanılmaktadır. La-Y-Ni alaşım sistemi genellikle yüksek sıcaklık ergitme yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır.

1.10.5.4. AB₄ Tipi Hidrürler

AB₄-tipi yapısal alaşımların çevrimsel kararlılıkları, kafes yapıları ile ilişkilidir. AB₄-tipinin yapısındaki alt birimlerin uyumsuzluğu, AB₃-tipi veya A₂B₇-tipi yapılarıdakinden daha karmaşıktır. Alt birimlerin farklı elastik deformasyonu, alaşımların çevrim kararlılığının iyileştirilmesi bakımından faydalı olabilecek kristal bozulmayı tolere etme yeteneği kazandırmaktadır. Bu nedenle, iç alt birimler arasındaki etkileşim ve bunun AB₄-tipi hidrojen depolama alaşımlarının üzerindeki etkileri sürekli olarak incelenmeye devam edilmektedir. AB₄ tipi alaşımlarda farklı elementler sürekli olarak değişik miktarlarda denenmektedir. Kristal yapısı ve oluşum mekanizması henüz çözülememiştir. Dolayısıyla belirgin bir örneği bulunmamaktadır.

1.10.5.5.A₆B₂₃ Tipi Hidrürler

A₆B₂₃ bileşikleri 1970'lerde ortaya çıkmıştır. İlk ortaya çıkanlar Y₆Mn₂₃ ve Th₆Mn₂₃'tür (Jacob, 1981; Malik vd., 1977; Van Essen ve Buschow, 1980; Westlake, 1982).

Bu tip bileşiklerde hidrür oluşumu, küçük hidrojen atomlarının tetrahedral ve oktahedral bölgelere yerleşmesi ile nötron difraksiyonu yardımıyla belirlenmiştir. Atomlardaki uygun Waykoff pozisyonları doldurularak döteryum depolaması $Y_6Mn_{23}D_{18}$ ve $Th_6Mn_{23}D_{16}$ bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir (Westlake, 1982). Metal hidrürler arasında çok fazla çalışılan ve rağbet gören bileşikler değildir. Bunların dışında Y_6Fe_{23} bileşiği de çalışılmıştır (Van Essen ve Buschow, 1980). $Y_6Fe_{23}H_{21,5}$ şeklinde hidrür oluşumu oldukça düşük hidrojen basınçlarında gerçekleşmiştir. Ancak, yapılan çalışmadaki basınç aralıklarında herhangi bir hidrojen depolama plato basıncı gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla günümüzde çalışılması çok nadirdir.

1.11. Metal Hidrürlerin Kullanım Alanları

Metal hidrürler, farklı hidrojen depolama özellikleri ile çeşitli hidrojen depolama uygulamalarında kullanılmaktadır. Çeşitli hidrojen depolama ve hidrojen basınç uygulamaları, hidrojen kompresörü, hidrojen ayırma ve saflaştırma, soğutucu (dondurucu), ısı depolama ve dedektörleri, bataryalar, yakıt hücreleri, nötron yavaşlatıcı ve dönüşümü gibi kullanım alanları mevcuttur. Metal hidrojen etkileşimi ile ortaya çıkan bu tür uygulamalar çeşitli alanlarda sınıflandırılabilir.

Metal hidrür oluşumu genellikle ekzotermik bir reaksiyon iken, bozulması endotermik bir reaksiyondur. Ancak metalin cinsine göre ekzotermik veya endotermik olması değişkenlik göstermektedir. Bu reaksiyonlar sırasında çok miktarda ısı absorpsiyonu ve desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bu ısı etkileşimlerinden dolayı metal hidrürler, hidrojen depolamada kullanıldığı kadar hidrojen depolama dışında da çeşitli kullanım alanı oluşturmaktadır. Böyle bir ısı alışverişi, ısı pompaları, klimalar, ısı transformatörleri ve enerji depolama sistemleri gibi metal hidrür esaslı termodinamik cihazların geliştirilmesine neden olmaktadır (Vinod Kumar Sharma ve Anil Kumar, 2017). Metal hidrürler hidrojen depolamaya ek olarak, ısı depolama uygulamalarında, ayırma zarı, hidrojen algılama sensörleri ve akıllı pencere uygulamalarında kullanılmaktadır (Yoshimura vd., 2013).

Herhangi bir uygulama için uygun bir metal hidrür alaşımlarının seçimi son derece önem arz etmektedir. Farklı uygulamalar, farklı termo-fiziksel özelliklere sahip farklı metal hidrür sınıflarına ihtiyaç duymaktadır. Metal hidrür sistemleri kompleks hidrürleri ve intermetalik hidrürleri içerir. Yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama

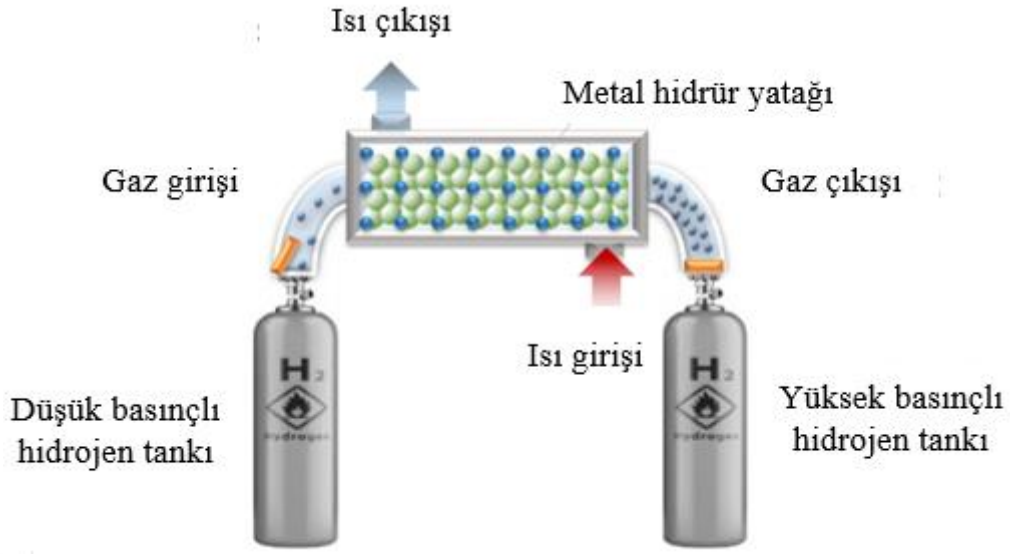
yoğunluklarına sahip metal hidrür grubu kompleks hidrürlerdir. Mg esaslı metal hidrürler yüksek sıcaklıkta yüksek hidrojen depolama kapasiteleri nedeniyle yerleşik uygulamalar için umut verici adaylardır (Muthukumar vd., 2018).

- Ni-MH Bataryalar: Ni-MH bataryalar, çeşitli elektronik aletler için etkili ve uzun ömürlü DC güç kaynağı olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Ni-MH bataryaların şarj edilebilir olması; kameralardan hibrit araçlara kadar değişen birçok uygulamada ticari olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bu tür bataryalar, NiCd bataryalarla benzer bir bileşime sahip olduğu için yüz yılı aşkın süredir çok iyi bilinen bir elektrot malzemesi olan nikel hidroksitten yapılmış pozitif elektrotta sahiptir. Negatif elektrot için aktif malzeme; hidrojen depolayabilen elementler ve intermetalik alaşımlardır. Bataryaların çoğunda, A_2B , AB_2 ve AB_5 tipi metal hidrür alaşımları kullanılır (Bhuiya vd., 2015).

- Yakıt Pili: Yakıt pili; hidrojen, metan, alkol veya oksidan gibi bir yakıttan doğrudan elektrik üreten elektrokimyasal bir cihaz olarak tanımlanabilir. Yakıt pilleri; depolanan kimyasal enerjiyi yan ürün olarak su ve ısı ile kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Hidrojen bazlı yakıt pilleri için kimyasal enerji, metal hidrürlerde depolanan hidrojen yakıtından gelir. Elektrokimyasal bir işlemle elektrik üretmek için oksijenle reaksiyona girer (Bhuiya vd., 2015). Çalışma sırasında elektrolit, anot ve katodun karşıt taraflarında eşzamanlı katalitik reaksiyonlar meydana gelir. Reaksiyonlar, elektrolit ve yakıtın türüne bağlıdır. Günümüzde mevcut birkaç tür yakıt pili vardır. Tipik olarak hem çalışma sıcaklıklarına hem de kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılırlar. Uygun bir yakıt pilinin seçimi, büyük ölçüde nihai kullanıma bağlıdır. Alkalın yakıt pili, borhidrür yakıt pili, proton değişim membran (polimer elektrolit membran, PEM) yakıt pili, fosforik asit yakıt pili, ergimiş karbonat yakıt pili, katı oksit yakıt pili gibi çeşitleri bulunmaktadır. Genel olarak metal hidrürler yakıt pili sistemlerinde gaz halindeki hidrojeni depolamak için bir ortam olarak kullanılır. Diğer taraftan, yakıtın hidrojen olmadığı, $NaBH_4$ esaslı bir kompleks hidrür olan borhidrürlerde, metal hidrürler bazen anot bazen katot katalizör malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, yakıt pili gibi enerji depolama sistemleri, bağımsız güç veya elektrik uygulamaları için potansiyel uygulama alanıdır. Elektrolizör ve yakıt hücresi de dâhil olmak üzere, bir metal hidrür depolama sisteminin kapladığı alan, en iyi Li-iyon pillerinkinden önemli ölçüde daha küçük olabilir (Lototskyy vd., 2014).

- Kompresörler: Metal hidrür kompresörler, katı veya sıvı pistonlar veya diyaframlar gibi hareketli parçalar olmadan verimli hidrojen sıkıştırması sağlar. Reaksiyon sisteminde basitçe ısı ve kütle transferi yoluyla hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon yapmak

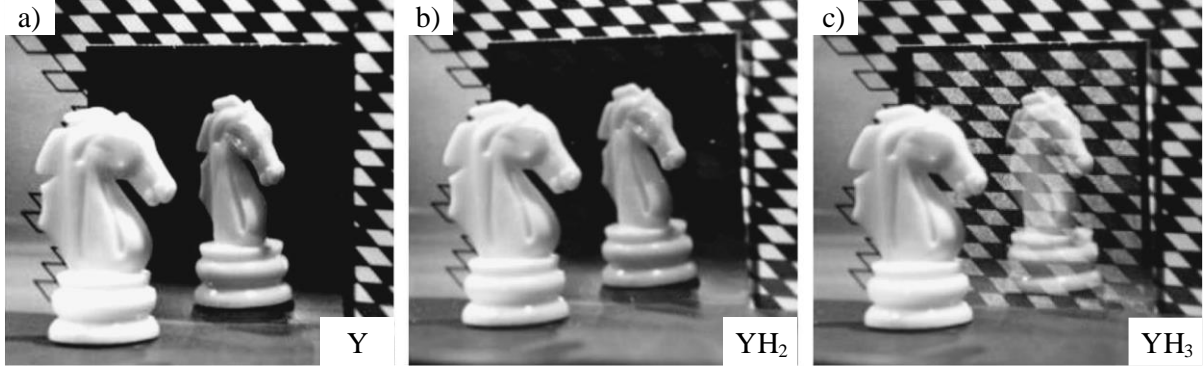
için metal hidrürler kullanılmaktadır. Son yıllarda, sıkıştırma, depolama, kriyojenik ve aktüatörler gibi farklı hidrojen uygulamaları için kullanılmaktadır. Bir metal hidrürden oluşan hidrojen kompresörü, metal hidrür ve ısı kaynağı içeren paslanmaz çelik tanktan oluşmaktadır (Şekil 23). Bu tankın geliştirilmesinin ardından farklı tank tasarımları geliştirilmiş ve derinlemesine çalışmalar yapılmıştır. Kütle ve ısı transferini kolaylaştırdığı için boru şeklindeki kurulum en yaygın kullanılanlarıdır. Hidrojeni reaktör içinde dağıtmak için metal hidrürün sıkıştırıldığı tank ve borular arasında boşluk oluşmaktadır. Düşük basınçlı hidrojen, merkezi borular yardımıyla metal hidrür tankına verildiğinde, metal hidrür yatağında yayılır ve ekzotermik olarak hidrojen absorpsiyonu meydana gelir. Absorpsiyon düşük sıcaklıkta başlar ve denge basıncı, besleme basıncına eşit olana kadar devam eder. Denge basıncının belirlenmesi için hidrür oluşturan malzemeye bağlı olarak basınç-bileşim izotermine bakılır. Denge basıncına ulaştığında, metal hidrürü parçalamak için ısı sağlanarak hidrojen desorpsiyonu gerçekleştirilebilir. Desorpsiyon, hidrojen basıncında bir artış sağlar ve yeni bir basınç-bileşim izotermine ulaşılmasını sağlar. Kısacası; hidrojen sıkıştırılması, metal hidrür yapılarının sıralı olarak soğutulması ve ısıtılmasının bir sonucudur ve neredeyse tamamen ısı transferi ile kontrol edilebilmektedir (Sdanghi vd., 2019). Metal hidrür kompresörlerin gerçek avantajı, sistemin elektrik veya güneş enerjisi gibi yenilenebilir bir enerji kaynağı yerine atık endüstriyel ısı kullanılarak çalıştırılabilmesidir. Bu özellikler, elektriğin daha pahalı olmasından dolayı mekanik kompresörlere kıyasla sistem maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilir. Yüksek hacimsel depolama kapasiteleri, çevre dostu olmaları ve diğer kompresör türlerine göre daha kompakt olmaları nedeniyle uygundur.



Şekil 23. Tek aşamalı bir metal hidrür kompresörünün şeması

- Akıllı, dinamik pencereler: Akıllı pencereler, otomotiv ve bina sektörlerinde, güç tüketimini azaltmak için önemli bir teknoloji olarak görülmektedir (Yoshimura vd., 2013). Hava koşullarına göre özellikleri değişebilen akıllı pencereler, özellikle ilgi çekicidir. Bu pencereler aynı zamanda “ayarlanabilir” veya “akıllı” pencereler olarak da adlandırılmaktadır. Elektrokromik, termokromik, termotropik ve iki tür polimer içeren lamine cam olmak üzere çeşitli akıllı pencere türleri bulunmaktadır. Tüm akıllı pencereler arasında, elektrokromik pencereler en iyi özelliklere sahiptir, özellikle görünür ışık ve yakın kızılötesi radyasyonun ayrı ayrı iletimini kontrol eder (Maiorov, 2020). 1996 yılında bir grup Hollandalı araştırmacı, metal-metal olmayan (veya iletken-yalıtkan) faz geçişi sırasında, nadir toprak metalleri olan itriyum ve lantan ince filmlerinin optik özelliklerinde değişim olgusunu keşfettiler (Huiberts vd., 1996). Bu metallerin dihidrürleri (YH_2 ve LaH_2), metalik ayna özelliklerine sahipken, bunların trihidrürleri (YH_3 ve LaH_3) yarı iletken olup optik spektrumun görünür kısmında şeffaftır (Şekil 24). Ayna durumundan şeffaf duruma bu geçiş tersine çevrilebilir ve oda sıcaklığında gazlı ortamdaki hidrojen basıncının değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. İtiryum hidrür için bu geçiş $YH_{2.86}$ 'ya yakın bir bileşimde gerçekleşir. Şeffaf durumda bu malzemelerin ayırt edici karakteristik renkleri vardır. YH_3 sarımsı renkte iken, LaH_3 kırmızı renktedir (Maiorov, 2020). Geleneksel akıllı pencereler, şeffaf ve koyu mavi renk arasında bir geçiş yaparken, metal hidrürden yapılmış akıllı pencereler, hidrojen

içeriğine bağlı olarak şeffaf ve yansıtıcı ayna durumu arasında değişmektedir (Yoshimura vd., 2013).



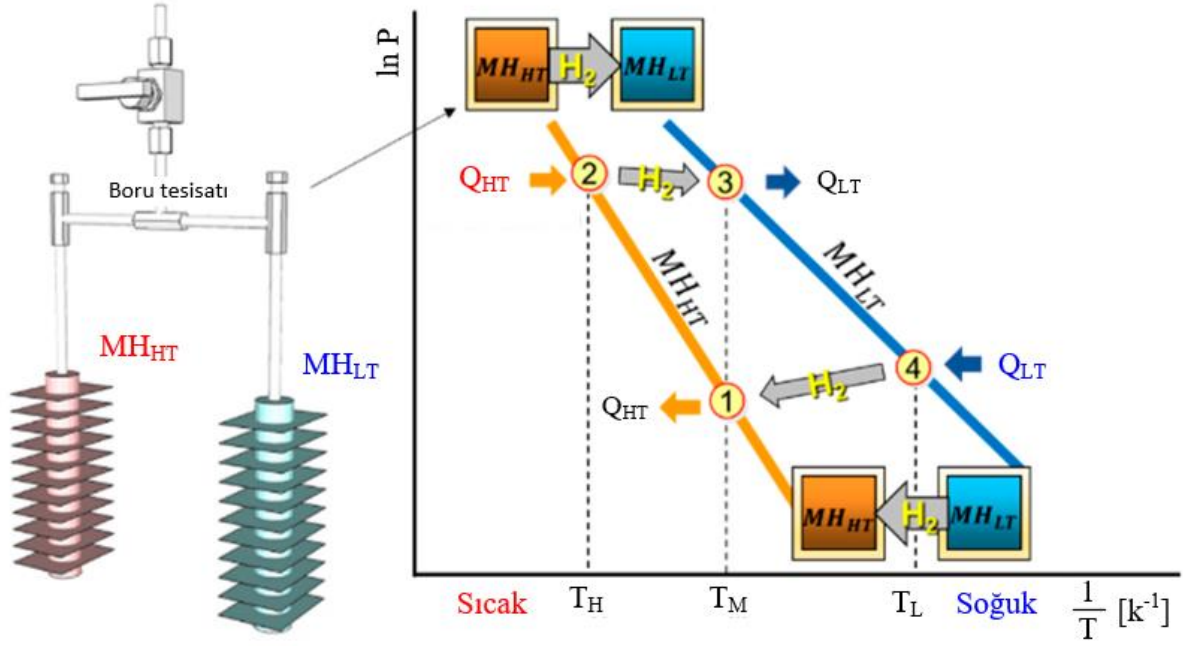
Şekil 24. Farklı faz durumlarında itriyum filmlideki bir satranç taşı (at) görüntüleri.

İkinci nesil ayarlanabilir aynalar, Mg ve nadir toprak metallerini içeren alaşımların keşfini içermektedir. Ni, Co, Mn, Fe ve Ti gibi geçiş metalleri içeren Mg alaşımları ise ayarlanabilir aynaların üçüncü neslidir. Tüm alaşımların optik özellikleri, içerikleri arasındaki orana bağlıdır ve ışık geçirgenliğinin (iletiminin) en büyük değere sahip olduğu bir dizi kompozisyon (bileşim) vardır. Aynı zamanda, üçüncü neslin malzemeleri, önceki nesillerin malzemelerinden daha yüksek ışık geçirgenlik özelliklerine sahiptir. Mg-Ni alaşımlarında $MgNi_x$ ($0,1 < x < 0,3$) alaşımları, üçüncü nesil malzemeler arasında en iyi optik özelliklere sahiptir. $MgNi_x$ ($0,1 < x < 0,3$) alaşımların rengi soluk sarı iken, Mg_2Ni alaşımının rengi koyu kahverengidir. Mg saflaştıkça ışık iletimi azalarak renk koyu gri renge dönüşmektedir (Maiorov, 2020; Yoshimura vd., 2002).

- Sensörler: Ucuz ve güvenilir olan hidrojen sensörleri, bir yakıt veya depolama ortamı olarak hidrojenin büyük ölçekli girişi ve çıkışı için önemli bir olanak sağlayan teknoloji olarak tanımlanmaktadır. Örneğin hidrojenle çalışan bir arabada 10'dan fazla sensör planlanmaktadır. Hidrojen tespiti esas olarak katalitik direnç dedektörleri veya elektrokimyasal cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sensörlerin kullanılacağı teknolojinin tek dezavantajı, algılama noktalarında kıvılcımlara neden olabilen elektrik kablolarının kullanılmasıdır. Dahası, bu sistemler oldukça büyük ve pahalıdır. Düzenli olarak kalibre edilmeleri gerekir. Metal hidrürlerdeki optik değişimler, optik fiber sensörlerin geliştirilmesine izin verir. Hidrojenin optik olarak tespiti oldukça ilgi çekicidir. Çünkü herhangi bir akım ucu içermemekte ve bu nedenle emniyetlidir. Metal hidrür

sensörlerin daha güvenli olmasının sebebi, ışık kaynağındaki dalgalanmalara karşı duyarsız olmasıdır. Magnezyum esaslı ince filmler kullanılarak çok daha büyük optik kontrastlar elde edilebilmektedir (Yoshimura vd., 2013).

- Soğutucu, klimalar ve ısı pompaları: Hidrojenin absorpsiyonu sırasındaki ekzotermik reaksiyon ısı pompalarında kullanılabilirken, desorpsiyon sonucu ortaya çıkan endotermik reaksiyon sırasındaki ısının absorpsiyonu soğutma için kullanılabilir. Yani, metal hidrür soğutucuları ve ısı pompaları, hidrojenin depolanması sonucu ortaya çıkan ısıyı kullanarak reaktör yataklarında kullanılmaktadır. Isıtma ve soğutma uygulamaları için, metal hidrür entegre cihazları genellikle hidrojene karşı farklı afiniteye sahip aynı tip depolama malzemeleri ile doldurulmuş iki reaksiyon yatağına sahiptir. Aynı tipte malzemelerin kullanılması, ısıtma ve soğutma için çevrim koordinasyonunu basitleştirir. Başlangıçta yataklardan biri hidrojen ile yüklüken diğeri hidrojenden yoksundur. Tipik bir metal hidrür ısı pompası bir çift hidrürden oluşur: İlki, düşük sıcaklıklı metal hidrür (MH_{LT}), ikincisi, yüksek sıcaklıklı metal hidrür (MH_{HT})'dür (Bhuiya vd., 2015). Farklı iki metal hidrür alaşımı ile doldurulmuş iki reaktör (MH_{LT} ve MH_{HT}) ve reaktör çifti arasındaki boru bağlantı parçaları aracılığıyla döngüsel hidrojen değişimine izin verir. Bir metal hidrür ısı pompasının çalışması (Şekil 25) iki döngüden oluşmaktadır. Bir metal hidrür ısı pompasının nasıl çalıştığı Şekil 25'teki sıcaklık ve basınç diyagramı ile birlikte detaylı açıklanmıştır: İlk döngü, yüksek sıcaklıkta (T_H), Q_{HT} ısını alarak yüksek basınçta (P_H) hidrojeni desorbe eder (2). Ortaya çıkan ısı (Q_{LT}) T_M sıcaklığında ortama salınır (3). Bu sırada MH_{LT} ortaya çıkan hidrojeni absorbe eder. Ardından, MH_{HT} 'nin sıcaklığı T_H 'den T_M 'ye, MH_{LT} 'nin sıcaklığı T_M 'den T_L 'ye yavaşça düşer. Bu olay, ilk döngünün tamamlandığını gösterir. İkinci döngü, MH_{LT} 'nin düşük bir sıcaklıkta, ortaya çıkan Q_{LT} 'yi alarak düşük bir basınçta (P_L) hidrojeni desorbe eder (4). Desorbe edilen hidrojen, T_M sıcaklığındaki MH_{HT} tarafından emilir (1). Bu durum, ikinci döngünün tamamlandığını gösterir. Böylece ısı pompası, bu döngüler çerçevesinde çalışmaya devam eder (Bhuiya vd., 2015; Choudhari vd., 2021; Ham vd., 2020).

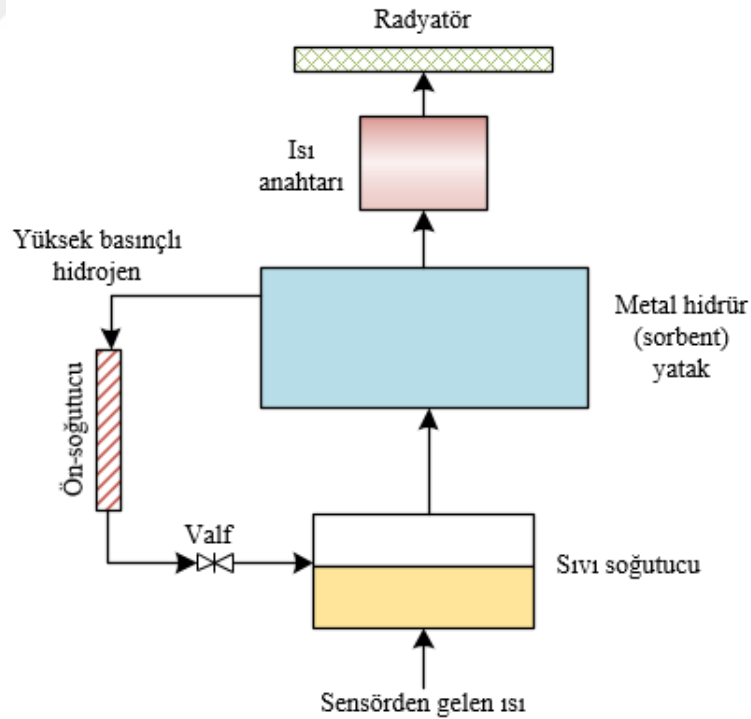


Şekil 25. Bir deney düzeneğinde kullanılan metal hidrür reaktör çifti ve Van't Hoff grafiğinde gösterilen termodinamik döngü diyagramı (Ham vd., 2020).

- Isı depolama: Metal hidrürlerde absorpsiyon ve desorpsiyon işlemi sırasında termal olarak meydana gelen hidrojen taşıma olayı, bu malzemelerin tersinir kimyasal ısı depolama sistemleri olarak kullanılmasını sağlar. Literatürde yapılan birkaç çalışma (Bogdanović vd., 1995; Reiser vd., 2000), magnezyum esaslı hafif termal depolama alaşımlarını (Mg-Ni, Mg-Fe, Mg-Co) kullanarak yüksek sıcaklıkta termokimyasal ısı depolamayı ortaya koymuştur. Konsept, öncelikle yüksek dereceli endüstriyel atık ısının depolanması için tasarlanmış bir buhar jeneratörünün prototipine uygulanmıştır. Metal hidrürlerin kullanıldığı termokimyasal ısı depolamanın arkasındaki prensip; ısı kaynağının endotermik kimyasal reaksiyon ile uyarılması sonucu depolama malzemesinde ısının depolanmasını ve reaksiyonu tersine çevirerek ısının geri kazanılmasından oluşur. Bu işlemde ulaşılabilen enerji yoğunluğu çok yüksektir ve depolama süresi istenildiği kadar uzun olabilir. Isı depolama amacıyla Mg esaslı hafif alaşımlar; yüksek sıcaklıkta ısı depolama, yüksek ısı depolama kapasitesi, düşük malzeme maliyeti ve mükemmel çevrim ömrü nedeniyle araştırmacılar tarafından ciddi şekilde araştırılmaktadır (Arteconi vd., 2012; Bhuiya vd., 2015).

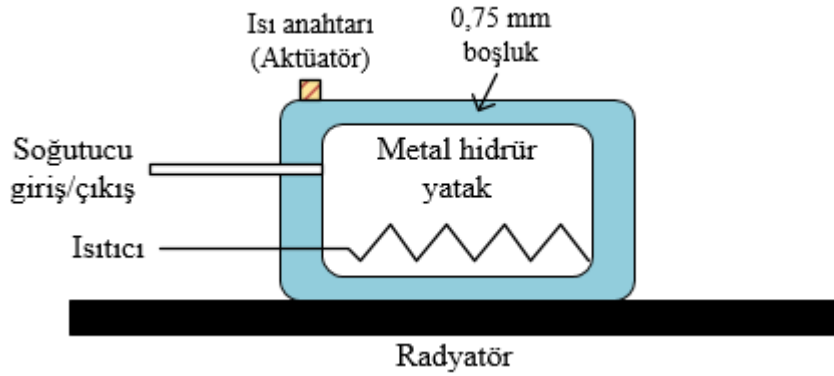
- Kriyosoğutucular: Metal hidrürler, uzay uygulamalarında teleskopların soğutulması için kriyosoğutucularda başarıyla kullanılmıştır. Uzay uçuşundaki bir teleskop;

sinyal-gürültü oranını azaltmak için kriyojenik sıcaklıklara soğutulması gereken yüksek frekanslı ve düşük frekanslı parçaları içermektedir. Kriyosoğutucu, hareketli parçası olmayan titreşimsiz bir soğutma sistemidir. Hareketli parça olarak sadece valf bulunmakta ve çok yavaş açılıp kapandığı için ihmal edilebilir bir kuvvet olarak sayılabilir. Bir kriyosoğutucuda metal hidrür, kompresör elemanı olarak görev alır. Genellikle LaNi_5 esaslı metal hidrür tercih edilir. Oda sıcaklığında nispeten düşük basınçlarda büyük miktarlarda hidrojen gazı absorbe edebilir. Sınırlı bir hacim içinde ısıtıldığında hidrojeni desorbe eder (salar) ve yüksek basınçlı bir hidrojen gazı üretir. Hidrojen gazı bir valften (Joule-Thomson) geçirilir ve sıvılaştırılması sağlanır. Soğutma işlemi, sıvı hidrojenin sensörlerden gelen ısı ile kaynatılması sonucu gerçekleşir. Şekil 26, bir kriyosoğutucunun basitleştirilmiş çalışma prensibini göstermektedir. Gerçek sistem, bağımsız olarak ısıtılabilen veya soğutulabilen birkaç metal hidrür (sorbent) yatağından oluşur. Metal hidrür yataklarından biri desorbe olurken diğeri ısıtmayı sağlar; hidrojen gazı absorbe edilirken ise sürekli soğutma sağlanır (Bhuiya vd., 2015; Bowman, 2003; Lototsky vd., 2014).



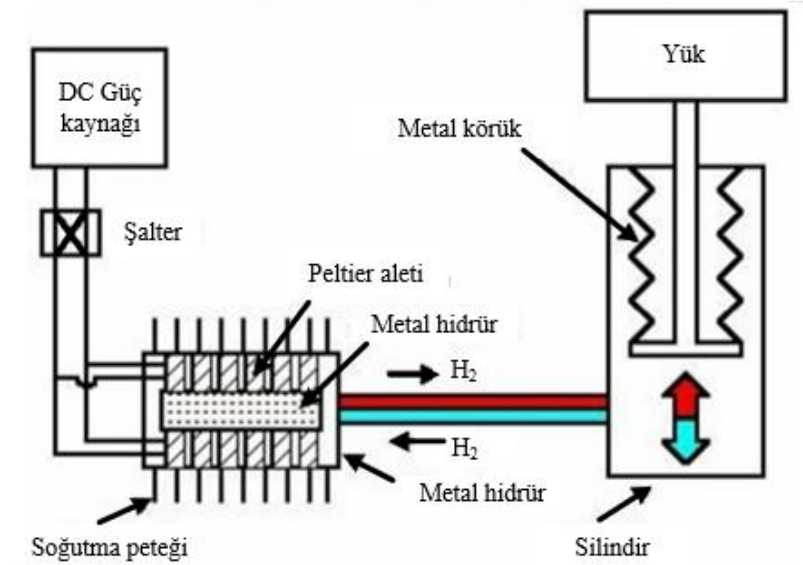
Şekil 26. Kriyosoğutucunun şematik görünümü.

- **Gaz Boşluğu Isı Anahtarı:** Kapalı bir sistemde, içindeki gaz basıncının değiştirilmesi ile iki nesne arasında ısının iletilmesini sağlayan bir cihazdır. İki yüzey arasındaki boşluk, iletken bir gazla doldurulduğunda en yüksek iletkenlik durumuna ulaşır. Yüzey ne kadar geniş ve boşluk ne kadar ince olursa iletkenlik o kadar yüksek olur. Hidrojen tüm gazlar arasında en yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğundan ideal gaz olarak kullanılmaktadır. Tipik gaz boşluğu ısı anahtarları olarak ZrNi ve ZrVFe gibi alaşımlar kullanılır. Metal hidrür yatak (LaNi₅ esaslı) ve gaz boşluğu ısı anahtarı (ZrNi) arasında 0,75 mm'lik bir boşluk sağlanır. Metal hidrür yatağının elektrikle ısıtılması yüksek basınçlı hidrojenin hızlı bir şekilde desorbe olmasını sağlar. Soğutma ise, 0,75 mm'lik gaz boşluklu ısı anahtarı ile konteynerin dışına termal olarak bağlanan soğuk bir radyatör tarafından sağlanır (Lototsky vd., 2014) (Şekil 27). Termal iletkenlik, metal hidrür yatağından ısı anahtarına hidrojen molekülleri aracılığıyla ısı transfer edildiğinde gerçekleşir. Düşük basınçta çok az hidrojen molekülü vardır ve çoğunlukla malzemelerin yüzeylerine çarparlar. Gaz moleküllerinin sayısı az olduğu için, yüzeyler arasında çok az miktarda ısı transfer edilir. Diğer taraftan, yüksek basınçlarda hidrojen molekülleri sıklıkla birbirleriyle çarpışır. Isı transferi için çok sayıda gaz moleküllerinin varlığından dolayı, ısı yüzeyler arasında verimli bir şekilde aktarılır (Bhuiya vd., 2015). Gaz boşluğu ısı anahtarı olarak kullanılan malzeme bir metal hidrürdür. Gaz boşluğu ısı anahtarları, yüksek sıcaklık bataryalarında, kriyosoğutucularda ve kriyojenik termal enerji depolama ünitelerinde kullanılmaktadır. Gaz boşluğu ısı anahtarları, karmaşık mekanizmalar kaçınarak hareketli parçalara ihtiyaç duymamaktadır. Bu avantajları sayesinde, uydu gibi bakım gerektirmeyen uzun ömürlü kriyojenik sistemler için çok uygundur (Barreto vd., 2021).



Şekil 27. Bir kriyosoğutucuda bulunan ve metal hidrürden yapılmış gaz boşluğu ısı anahtarı

- Aktüatör: Hidrojen depolayan alaşımlar, sıvı ve gaz halindeki hidrojene göre birim hacim başına önemli ölçüde daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Bu yüzden, bir hidrojen depolayan alaşım tarafından tahrik edilen bir mikro metal hidrür aktüatör geliştirilmiştir (Kim vd., 2018). Temel çalışma prensibi, desorbe edilen basınçlı gazın itici güç ortaya koymasına dayanmaktadır. Sistemdeki kompakt depolama ortamı; piston-silindir tertibatı, metal körüklü silindir ve yapay kaslardan oluşmakta olup, yüksek sıcaklıkta muazzam miktarda hidrojen desorbe eder. Döngüsel olarak ısıtma ve soğutma için bir Peltier aleti kullanılmaktadır. Peltier aletine giden elektrik gücünün değişmesi ile hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonu sayesinde ısıtma ve soğuma gerçekleşir. Aktüatör sisteminin şematik gösterimi Şekil 28’de verilmektedir. Aktüatörlerin ileri ve geri hızları sırasıyla 2,3 mm/s ve 1,6 mm/s’dir (Bhuiya vd., 2015). Sistem verimliliği ise %1’den daha azdır. Bir aktüatörü tahrik etmek için ısı kaynağı gerekli olsa da bir Peltier cihazı en uygun olanıdır. Peltier cihazı, doğru akımın polaritesini değiştirerek hem ısıtılabilir hem de soğutulabilir bir alettir. Böylece metal hidrürün sıcaklık kontrolü daha kolaydır. Metal hidrür ısıtıldığında hidrojen gazı açığa çıkar (desorbe edilir) ve piston yukarı itilir. Metal hidrür soğutulduğunda ise, hidrojen gazı emilir (absorbe edilir) ve iç basınç düşerek piston aşağı iner. Isı ile çalıştırılan aktüatörün verimliliği, elektrik gücü kullanan bir aktüatörünkünden daha azdır. Ancak ağırlık başına güç çıkışı büyüktür ve gürültüsüz ve düzgün hareket etme özellikleri ile tıbbi ve rehabilitasyon amaçlı kullanım için uygundur. Metal hidrür aktüatörün diğer bir özelliği de insan vücudu ile uyumlu olmasıdır (Itoh vd., 2009).



Şekil 28. Metal hidrür aktüatörünün şematik diyagramı

- Arıtma (Saflaştırma): Metal hidrürdeki bir gaz karışımından hidrojeni absorplayip istenmeyen gazları dışarı atarak saflaştırılmış hidrojen dolu bir konteynıra basınçlandırmak, hidrojenin saflaştırılması için yaygın bir tekniktir. Metal hidrürlerin uygulamaları arasında, hidrojen soğutmalı güç jeneratörleri için hidrojenin ayrılması ve saflaştırılması bulunmaktadır. Saflaştırmanın ilk aşamasında, zehirli gaz, özel karbon monoksit emici eklenerek uzaklaştırılır. Daha sonra gaz karışımı, yalnızca hidrojenin emildiği ve ileride kullanılmak üzere depolandığı metal hidrüre verilir (Bhuiya vd., 2015). Bu şekilde % 99,9 hidrojen saflığı elde edilebilmektedir.

1.12. Hidrojenin Taşınması ve Aktarılması

Hidrojenin taşınmasında belirleyici faktör, hidrojenin üretim yöntemi, teknolojisi, miktarı ve depolama şeklidir. Bu faktörlerin etkisi ile hidrojen yakıt istasyonlarının konumu, taşınacak hidrojen miktarı göz önünde bulundurularak tasarlanmaktadır. Kurulacak istasyonlar ise “Yerinde hidrojen üretimi” ve “Tesis dışı (yerinde olmayan) hidrojen üretimi” şekillerine göre sınıflandırılabilir. Yerinde hidrojen üretimi yapılan tesislerde hidrojen istasyonları aynı tesisin içerisinde olduğu için taşınmasını gerektiren bir sisteme ihtiyaç duyulmamaktadır. Sadece üretilen hidrojen genellikle düşük basınçlarda elde edildiği için basınçlı olarak depolanması ve eğer safsızlık içeriyorsa saflaştırma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Tesis dışı hidrojen üretimi yapılıyorsa, üretilen hidrojenin istasyonlara taşınması ve aktarılması gerekmektedir (Apostolou ve Xydis, 2019). Hidrojenin taşınma şeklini belirleyen en önemli unsurlar, taşınacak yerin coğrafyası (ulaşım), hedef kullanıcıların pazar karakteristikleri, tüketici alışkanlıkları (ne kadar sık kullanıldığı), mevcut hidrojen istasyon sayısı, taşınacak mesafe, miktar ve maliyet olarak sıralanabilir (Moradi ve Groth, 2019).

Hidrojenin taşınması ve aktarılması; depolama şekline ve taşınacak miktara göre iki ayrı kategoride sınıflandırılabilir. Depolama şekli göz önünde bulundurulduğunda; katı, sıvı ve gaz halinde taşınması ve aktarılması mümkündür. Bu kapsamda, herhangi bir şekilde depolanmış hidrojen; kara yolu, demir yolu, deniz yolu, hava yolu ve boru hatları ile taşınabilmektedir.

Hidrojenin taşınması, hidrojen ekonomisinde ve pratik kullanımında oldukça önemlidir. Ulaşım ya da taşıma şeklini seçmek için maliyet, güvenilirlik, çevresel etkiler,

güvenlik ve sosyal çıkarımlar gibi birkaç teknik faktör dikkate alınmalıdır. Ayrıca, hidrojenin üretim fabrikalarından kullanım yerlerine (yakıt istasyonlarına) taşınması için bir altyapı gerekmektedir (Sinigaglia vd., 2017). Hidrojenin taşınması doğrudan hidrojen depolama yöntemleriyle ilgilidir. Hidrojen, kara yolu, demir yolu, deniz yolu, hava yolu ve botu hatları ile taşınabilmektedir.

1.13. Literatür Özeti

Bu çalışmada, Mg_2Ni ikili ve $Mg_{2-x}NiAg_x$, $Mg_{2-x}NiFe_x$ ve $Mg_{2-x}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) üçlü alaşımların melt spinning yöntemiyle şerit formunda üretilmesi ve hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, Mg-Ni esaslı alaşımların hidrojen depolama özellikleri üzerine yapılan çalışmaları kapsayan literatür özeti aşağıda verilmiştir.

1.13.1. Mg-Ni İkili Alaşımlar

Ding vd., ötektik üstü Mg-Ni alaşımının hidrojen depolama performansını etkileyen fazların morfolojilerini, boyutlarını ve dağılımı üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Belirlenen alaşım döküm yöntemiyle üretilmiş ve ilave olarak ultrasonik işlem uygulanarak hidrojen depolama özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ultrasonik işlem nedeniyle, döküm alaşımının mikroyapısı önemli ölçüde homojenleşmiştir. Artan ötektik sınır ve azalan taneler arası mesafe sayesinde, hidrojen atomlarının difüzyonu kolaylaştığı için hidrojen alım kapasitesi düşük sıcaklıkta iyileşmiştir. 150 dakikalık hidrojen adsorpsiyonu sonunda, ultrasonik işleme tabi tutulmamış döküm alaşımında $ağ.\%5,57 H_2$, dökülmüş ve ultrasonik işleme tabi tutulmuş alaşımda ise $ağ.\%5,80 H_2$ oranında hidrojen depolanmıştır (Ding vd., 2021).

Yim vd., $\% ağ. Mg-13,5 Ni$, $Mg-23,5 Ni$ ve $Mg-33,5 Ni$ alaşımlarını döküm ve melt spinning (şerit üretimi) yöntemleriyle üretmişler ve nikelin magnezyumun hidrojen depolama özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Döküm yöntemiyle yapılan üretimde en iyi hidrojen absorplama, ötektik nokta olan $\%ağ. Mg-23,5 Ni$ 'de, yaklaşık $\%5$ ile gerçekleşirken; şeritlerde ise $\% ağ. Mg-13,5Ni$ 'de, yaklaşık $\%5,5$ ile gerçekleşmiştir. Tüm

% ağırlıkta Mg-xNi alaşımları için 15 dakikalık absorplama süresinde maksimum hidrojen absorpsiyon kapasitesinin %90'ına ulaşılmıştır (Yim vd., 2007).

Bendersky vd., Mg_{100-x}Ni_x (x = % at. 0,5, 1, 2 ve 5) alaşımlarını, Mg içerisinde nikelin katı çözünürlüğünü elde etmek için hızlı katılaştırmayla (melt spinning) üretmişlerdir. Mg_{99,5}Ni_{0,5} alaşımında Mg ve yarı kararlı Mg₆Ni fazı elde edilirken, Mg₉₅Ni₅ alaşımında ise Mg, Mg₂Ni ve yarı kararlı Mg₆Ni fazları elde edilmiştir. Bu fazlardan dolayı Mg_{99,5}Ni_{0,5} alaşımının hidrojen ölçümlerinde, PCT diyagramında sadece MgH₂ platosu elde edilirken, Mg₉₅Ni₅ alaşımında MgH₂ ve Mg₂NiH₄ platoları elde edilmiştir. Hidrojen depolama kapasiteleri ise her iki alaşım için ağırlıkça % 6'nın üzerinde bulunmuştur (Bendersky vd., 2011).

Friedlmeier vd., yapmış oldukları çalışmada 5 farklı Mg-Ni alaşımı denemişler ve bu alaşımların hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. Mg_{0,84}Ni_{0,16} ve Mg_{0,87}Ni_{0,13} alaşımları metalik camı yapı sergilerken; Mg_{0,74}Ni_{0,26} alaşımı nanokristalli olarak ve Mg ve Mg₂Ni alaşımlarının ise kristalli yapıda olduğu yapılan analizlerden anlaşılmıştır. Mg_{0,87}Ni_{0,13} alaşımı üzerine yoğunlaştıkları çalışmada, bu alaşımın yaklaşık ağırlıkça %6 H₂ depoladığını bulmuşlardır (Friedlmeier vd., 1999).

Kalinichenka vd., melt spinning yöntemiyle ürettikleri Mg₉₀Ni₁₀ ve Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ şeritlerinde, aktivasyondan sonra 300°C sıcaklık ve 20 bar basınç şartlarında yaklaşık ağırlıkça %5,1 H₂ absorpsiyonu elde etmişlerdir (Kalinichenka vd., 2010).

Knotek vd., mekanik alaşımlama, döküm ve melt spinning yöntemleriyle MgNi₂₆ alaşımı hazırlamışlardır. Mekanik alaşımlama ile üretilen alaşımında Mg ve Mg₂Ni fazları oluşurken, melt spinning yöntemiyle üretilen alaşımında Mg ve Mg₆Ni (yarı kararlı) fazları gözlenmiştir. Mekanik alaşımlama ile üretilen alaşım ağırlıkça %1,3 hidrojen depolarken, melt spinning yöntemiyle üretilen alaşım ağırlıkça %0,1 hidrojen depolamıştır (Knotek vd., 2016).

Pohlmann vd., melt spinning yöntemiyle Mg₉₀Ni₁₀ alaşımını pulsu formda üretmişlerdir. Üretilen Mg₉₀Ni₁₀ pullarına %10 grafit eklenmiştir. Elde edilen kompozit pulsu malzemeler 300 °C'de 20 bar basınç altında yaklaşık ağırlıkça %4 H₂ depolamıştır. Eklenen grafit ile hidrojen depolama hızının arttığı belirtilmiştir (Pohlmann vd., 2011).

1.13.2. Mg-Ni-GM (Geçiş Metali) Üçlü Alaşımlar

Yamaura vd., Mg–Ni–M (M=Ca, La veya Pd) üçlü alaşımlarını melt spinning yöntemi ile sentezlemişlerdir. Melt spinning yöntemiyle, Mg₆₇Ni₃₃ ikili alaşıma üçüncü elementin eklenmesiyle amorf faza sahip alaşım elde edilmiştir. Farklı miktarlarda eklenen üçüncü element ile üretilen amorf alaşımların termal kararlılığı ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Amorf alaşımların kristalleşme sıcaklığı, artan M (Ca, La veya Pd) içeriği ile artmıştır. Bu çalışmada incelenen Mg₆₇Ni₂₈Pd₅ dışındaki tüm alaşımlar, Mg–Ni–Ca ve Mg–Ni–Pd için 373 K’de ve Mg–Ni–La için 423 K’de hidrojen absorpsiyonundan sonra bile amorf yapı korunmuştur. Kristalleşme sıcaklığı, hidrojen absorpsiyonu ile artarken, bu durum alaşımların hidrojen depolamasıyla termal olarak stabilize olduklarına göstermiştir. Beş çevrime kadar yapılan elektrokimyasal ölçümlerde, Mg–Ni–Pd amorf alaşımları, diğer üçlü alaşımlara göre 100 ila 400 mAhg⁻¹ arasında değişen yüksek deşarj kapasitelerine ulaşmıştır. Mg–Ni–La amorf alaşımlar ise 10–50 mAhg⁻¹’lık deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bu nedenle, uygun bileşimlere sahip Mg esaslı alaşımlara melt spinning tekniğinin uygulanmasıyla amorf yapıya hidrojen depolama alaşımlarının iyi döngüsel özellikler sergilediği belirtilmiştir.

Zhigang vd., Mg esaslı hidrojen depolama alaşımlarını Mg_{67-x}Ca_xNi₃₃ (at.% x=0, 5, 10, 15, 20), indüksiyon eritme, melt spinning ve bilyeli öğütme yoluyla hazırlamışlardır. Ca miktarı ve farklı üretim yöntemlerinin faz bileşimi ve hidrojen depolama özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, farklı üretim yöntemlerinin (döküm, döküm + bilyeli öğütme ve döküm + melt spinning + bilyeli öğütme) faz bileşimi üzerinde çok az etkisi olduğunu göstermiştir. Ca içeren alaşımlar, melt spinning işleminden sonra amorf hale gelmiştir. Mg₆₇Ni₃₃ alaşımı esas olarak Mg₂Ni ve az miktarda Mg’den oluşmuştur. Mg_{67-x}Ca_xNi₃₃ alaşımlarında Ca miktarının artmasıyla Mg₂Ni fazı azalırken, MgNi₂ ve Mg₂Ca fazları artmıştır. Ca miktarı at.%20’ye ulaştığında, Mg₄₇Ca₂₀Ni₃₃ alaşımı sadece MgNi₂ ve Mg₂Ca fazlarından oluşmuştur. Mg_{67-x}Ca_xNi₃₃ alaşımlarının maksimum hidrojen depolama kapasitesi, Mg₂Ni fazının azalmasından dolayı, Ca miktarı arttıkça azalmıştır. Hidrojen absorpsiyonundan sonra Mg₆₇Ni₃₃ alaşımında, Mg₂NiH₄ fazı oluşurken, Mg_{67-x}Ca_xNi₃₃ alaşımlarında Mg₂NiH₄, CaH₂ ve MgNi₂ fazları oluşmuştur (Zhigang vd., 2012).

Li vd., amorf Ti_{2-x}Mg_xNi (x=0–0.3) alaşımlarını mekanik öğütme ile hazırlamışlar ve ısı işleme tabi tutmuşlardır. Alaşımların ısı işlem öncesi ve sonrası elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini araştırmak için şarj-deşarj ve potansiyel ölçümleri

yapılmıştır. Sonuçlar; ısıl işlem görmüş $Ti_{2-x}Mg_xNi$ alaşımlarının maksimum deşarj kapasitelerinin ($275,3 \text{ mAhg}^{-1}$), amorf $Ti_{2-x}Mg_xNi$ alaşımlarından ($180,6 \text{ mAhg}^{-1}$) daha yüksek olduğunu göstermiştir. Isıl işlem görmüş $Ti_{1,9}Mg_{0,1}Ni$ alaşımı, 30 çevrimden sonra 210 mAhg^{-1} 'lık yüksek deşarj kapasitesiyle en iyi çevrim kararlılığını sunmuştur (J.-j. Li vd., 2015).

Palade vd.'nin yapmış oldukları çalışmada, Mg açısından zengin Mg–Ni–Fe intermetalik bileşikleri iki farklı yolla hazırlanmıştır. İlki, melt spinning yöntemiyle elde edilen şeritlerin kısa süreli bilyeli öğütülmesidir. İkincisi ise, MgH_2 , Ni ve Fe tozlarından oluşan bir karışımın uzun süreli bilyeli öğütülmesidir. İlk yöntemle üretilen numuneler, ikincisinden daha iyi bir hidrojen depolama kinetiği sergilemiştir. MgH_2 ve Mg_2NiH_4 gibi iki tip hidrürün oluşumu, XRD analizi ile doğrulanmıştır. Mössbauer spektroskopisi, melt spinning ile üretilmiş numunelerde demirin yapıya yerleştiğini ve hidrojenasyondan sonra ayrıştığını; direkt öğütme ile hazırlanmış tozlarda ise demirin hem hidrojenasyon öncesi ve hem de sonrasında ayrı bir faz olarak kaldığını göstermiştir. Hidrojen depolama kapasiteleri ise birbirlerine yakın olup yaklaşık $\text{ağ.}\%5$ 'tir (Palade vd., 2006b).

Chen vd., Mg esaslı alaşımların hidrojen depolama özelliklerine ötektik yapının etkilerini incelemek için, (at. %) Mg-9Ni, Mg-12Cu ve Mg-6Ni-3Cu alaşımları hazırlamışlardır. Mg_2Ni ve Mg_2Cu alaşımları Mg ile ötektik bir yapı oluşturmuştur. Mg-6Ni-3Cu alaşımının mükemmel aktivasyon performansı ve hızlı absorpsiyon hızları göstererek $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 3 MPa basınç altında maksimum ağırlıkça $\%6,5 \text{ H}_2$ kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur (R. Chen vd., 2018).

Zhang vd., Ti, V, Fe ve Si ile bağımsız olarak alaşımlanmış Mg_2Ni tipi bileşikleri; öğütme ve ardından sinterleme yoluyla başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Alaşımlı Mg_2Ni tipi bileşikleri, saf Mg_2Ni ile benzer bir hidrojen depolama özelliği göstermediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, Ti, V veya Fe'in Mg_2NiH_4 kafesinde çözünmesi, önemli bir katalitik etki oluşturmuştur. $Mg_2Ni_{0,92}M_{0,08}$ (M = Ti, V, Fe or Si) şeklinde üretilen alaşımlardan, Si eklenmiş olanı $\%3,3 \text{ H}_2$ desorpsiyon ederken, diğerleri yaklaşık $\%4 \text{ H}_2$ desorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Y. Zhang vd., 2018).

Shao vd.'nin yapmış oldukları çalışmada, Mg, Ni ve Cu nano parçacıklarından ve mikron boyutta Ni parçacıklarından üç farklı Mg_2Ni esaslı numune (mikro- Mg_2Ni , nano- Mg_2Ni ve nano- $Mg_2Ni_{0,75}Cu_{0,25}$) sentezlemişlerdir. Tüm nanoparçacıklar, hidrojen plazma metal reaksiyon tekniği ile üretilmiştir. Üç alaşımın yapısı ve morfolojisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu numunelerin gaz halinde hidrojen absorpsiyonu ve elektrokimyasal

özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu üç numune arasında, nano-Mg₂Ni numunesi, 623 K'da 4 MPa basınç altında 1 dakikalık adsorbsiyon süresinde ağırlıkça %3 hidrojen depolarken, nano-Mg₂Ni_{0,75}Cu_{0,25} numunesi, 346 mAhg⁻¹'lık elektrokimyasal deşarj kapasitesi sergilemiştir (Shao ve Li, 2016).

Song vd., Cu'nun magnezyum-nikel alaşımı üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, Mg-23,5Ni-xCu (x=2,5, 5 ve 7,5) alaşımlarını melt spinning yöntemiyle şerit şeklinde üretmişlerdir. Üretilen şeritleri kristalleşme için 1 saat sürede 250⁰ C'de bekletmişler ve 2 saat bilyeli öğütücü ile öğüterek toz haline getirmişlerdir. Farklı miktarlarda eklenen Cu ile 1 saat sonundaki hidrojen depolama miktarları 2,5 Cu, 5 Cu ve 7,5 Cu için sırasıyla %4, %4,84 ve %2,70 olarak bulunmuştur. Alaşımlar içerisinde, Mg-23,5Ni-5Cu alaşımı hidrojen depolama kapasitesi bakımından en iyi sonucu verdiği belirtilmiştir. Aktive edilmiş Mg-23,5Ni-5Cu alaşımında ise 300⁰C sıcaklık ve 12 bar basınç altında 5 dk, 10 dk ve 60 dk adsorbsiyon sürelerinde sırasıyla ağırlıkça % 3,90, 4,50 ve 4,84 hidrojen depolanmıştır (M. Song vd., 2013).

Hong vd., Mg-23.5wt%Ni-5wt%Cu alaşımını gravite döküm (gravity casting) yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu alaşımdan Mg-23.5wt%Ni-xwt%Cu (x = 2.5, 5 ve 7.5) numuneleri melt spinning yöntemi ve ardından ısı işlemi ile hazırlanmıştır. İnce toz haline getirmek için numuneler H₂ basıncı altında öğütülmüştür. Üretilen alaşımların hepsinin kristalin Mg ve Mg₂Ni fazlarını içerdiği gözlenmiştir. Mg-23.5Ni-2.5Cu alaşımı, bu alaşımlar arasında aktivasyondan sonra en yüksek hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları sergilemiştir. Mg-23.5Ni-2.5Cu alaşımı 573 K'de 12 bar basınç altında 20 saatlik adsorbsiyon sonunda ağırlıkça % 4,96 H₂ depolanmıştır (Hong vd., 2011).

Zhang vd., melt spinning yöntemi ile üretilen nanokristalin ve amorf Mg₂Ni tipi alaşımlarda gaz ve elektrokimyasal hidrojen depolama kinetikleri konusunda, Ni'nin Cu, Co ve Mn elementleriyle yer değiştirmesinin etkileri üzerine detaylı çalışma gerçekleştirmişlerdir. Mg₂₀Ni_{10-x}M_x (M=Cu, Co, Mn; x=0-4) alaşımlarının üretildiği çalışmada, hem Cu, Co ve Mn gibi farklı elementler hem de x= 0-4 arasında farklı oranlar denenmiştir. Bu elementlerin eklenmesiyle, Mg ve Mg₂Ni fazlarına ek olarak küçük ikincil fazlar (MnNi, MgCO₂) oluşmuştur. Bununla birlikte, bu elementlerin eklenmesiyle tane incelmesinde pozitif bir katkı (M=Mn)>(M=Co)>(M=Cu)>(M=element eklenmemiş) gözlenmiştir. Ayrıca, x=4 olarak eklenen Mn ve Co alaşımlarında amorf ve nanokristalin ikili yapı tespit edilmiştir. Hidrojen depolama kapasitesi 100 dakikalık adsorbsiyon süresinde x=1 (Mg₂₀Ni₉M₁) için (M=Mn)>(M=Cu)>(M=element eklenmemiş)>(M=Co)

şeklinde gerçekleşirken, $x=4$ ($Mg_{20}Ni_6M_4$) için ($M=element$ eklenmemiş) $>(M=Co)>(M=Mn)>(M=Cu)$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Mn ve Cu elementlerinin eklenmesiyle hidrojen depolama miktarlarında küçük bir artış meydana gelmiştir (Y.-h. Zhang vd., 2014).

Zhang vd.'nin yaptıkları bir başka çalışmada nanokristal ve amorf $Mg_{20}Ni_{10-x}M_x$ ($M=Cu, Co, Mn; x=0-4$) alaşımları döküm ve melt spinning yöntemi ile hazırlamıştır. Üretilen alaşımların yapıları ve elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri karşılaştırmalı olarak incelemiştir. XRD, SEM ve HRTEM analizler sonucunda, tüm döküm alaşımlarının Mg_2Ni fazına sahip olduğu, ancak Co ve Mn ikamesi ile $MgCo_2$ ve Mg gibi bazı ikincil fazların oluştuğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, element eklenmemiş ve Cu ikame edilmiş alaşımlar tamamen nanokristalli olarak oluşmuştur. M ($M = Cu, Co, Mn$) içeriğindeki değişimin, döküm ve melt spinning yöntemiyle üretilmiş alaşımların elektrokimyasal performansları üzerinde bariz bir etki yarattığı gözlenmiştir. Alaşımların çevrimsel kararlılıkları, artan M ($M = Cu, Co, Mn$) içeriği ile monoton bir şekilde artmıştır. Kapasite tutma oranı, $x \leq 1$ için ($M = Cu$) $>$ ($M = Co$) $>$ ($M = Mn$) $>$ ($M = Yok$) şeklinde iken; $x \geq 2$ için ($M = Co$) $>$ ($M = Mn$) $>$ ($M = Cu$) $>$ ($M = Yok$) şeklinde değişmiştir. Döküm ve melt spinning ile üretilmiş alaşımların deşarj kapasiteleri Co ve Mn içeriğinin artmasıyla artarken, Cu içeriğinin artmasıyla önce artıp sonra azalmıştır. Hidrojen deşarj kapasiteleri sırayla: ($M = Co$) $>$ ($M = Mn$) $>$ ($M = Cu$) $>$ ($M = Yok$) şeklinde bulunmuştur (Y. Zhang vd., 2017).

1.13.3. Mg-Ni-RE (Nadir Toprak Metali) Üçlü Alaşımlar

Bu vd., $Pr_5Mg_{95-x}Ni_x$ ($x = 5, 10, 15$) alaşımlarını indüksiyon fırınında ergitme yöntemiyle hazırlamışlar ve Ni içeriğinin alaşımların kinetik ve termodinamiğine etkisini incelemiştir. Hidrojen depolanmış alaşımların faz bileşimi, mikroyapısı ve depolama özellikleri, XRD, SEM ve TEM kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar; Ni içeriğindeki değişimin, absorpsiyon ve desorpsiyon açısından alaşımların kinetik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Bununla birlikte, alaşımların termodinamik özellikleri çok fazla değişmemiştir.

Song vd., $Mg_{76.87}Ni_{12.78}Y_{10.35}$ (at.%) alaşımını amorf ve nanokristal yapıları olarak melt spinning yöntemiyle üretmişlerdir. Üretilen şeritlerin mikroyapısı, faz yapısı ve hidrojen özellikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen Mg, Mg_2Ni ve Y fazları hidrojenasyondan

sonra MgH_2 , Mg_2NiH_4 , $Mg_2NiH_{0.3}$, YH_2 ve YH_3 fazlarına dönüşmüştür. Hidrojen ölçümü sonucunda 623K'de ağırlıkça %3,96 H_2 elde edilmiştir (Song vd., 2020).

Li vd. tarafından yapılan çalışmada farklı Ni içeriklerine sahip $La_5Mg_{95-x}Ni_x$ ($x=5, 10, 15$) üçlü alaşımların, mikroyapı, faz yapısı, hidrojen depolama kinetiği incelenmiştir. Alaşımların mikroyapılarının ve fazlarının değişimi, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Hidrojen depolama kinetiği Sievert cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ni içeriğinin artırılmasının, hidrojen depolama kinetiğini önemli ölçüde iyileştirdiği, ancak alaşımların hidrojen depolama kapasitesini azalttığı bulunmuştur. $La_5Mg_{90}Ni_5$ alaşımı 360 °C'de yaklaşık olarak ağırlıkça %5,7 H_2 depolarken, $La_5Mg_{80}Ni_{15}$ alaşımı 360 °C'de yaklaşık %5,1 H_2 depolamıştır (Z.-y. Li vd., 2019)

Li vd., melt spinning yöntemiyle amorf ve nanokristalin yapıları olarak ürettiği $Mg_{60}Ni_{20}La_{10}$ alaşımlarının mikroyapısal ve hidrojen depolama kinetiklerini incelemiştir. Kristal yapıları $LaMg_2Ni$, Mg_2Ni ve $LaMgNi_4$ alaşımları homojen ve ince (<50 nm) yapıları ve çok fazlı bir mikroyapı sergilemiştir. Kristal yapıları alaşımlar amorf olanlarla karşılaştırıldığında, düşük hidrojenasyon kabiliyeti sergilerken, daha iyi bir çevrim stabilitesi göstermiştir. Amorf ve kristal yapıları alaşımlar, hidrojen çevriminden sonra Mg_2Ni ve LaH_3 dâhil olmak üzere aynı faz yapısını göstermiştir. Amorf alaşımın maksimum hidrojen absorpsiyon miktarı ağırlıkça %2,6 olurken, kristal yapıları alaşımınki ise %2,3 olarak bulunmuştur (Y. Li vd., 2018).

Yang vd., üçlü $Mg_{86}Y_{10}Ni_4$ alaşımını, vakum indüksiyon eritme ve ardından melt spinning yöntemi ile ürettiği numunelerin faz bileşimi ve mikroyapıları XRD, SEM ve TEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilmiş şeritler amorf yapıları olarak elde edilmiştir. Hidrojen depolama işleminin ardından yapı nanokristaline dönüşmüştür. Hidrojen depolamanın ardından yapıda MgH_2 , Mg_2NiH_4 , YH_2 ve az miktarda YH_3 fazları tespit edilmiştir. Hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon kinetiği ve termodinamiği, Sievert cihazı ile çeşitli sıcaklıklarda ölçülmüştür. $Mg_{86}Y_{10}Ni_4$ şeritinin 380 °C'de ağırlıkça yaklaşık %5,3'lük bir hidrojen depolama kapasitesi sergilediği bulunmuştur (Yang vd., 2019).

Zhang vd.'nin yapmış oldukları çalışmada, (% at.) $Mg-5Ni-3La$ alaşımları hazırlanmış ve mikroyapısının alaşımların hidrojen depolama özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Nanokristal ve amorf $Mg-5Ni-3La$ alaşımları, daha küçük tane boyutu ve daha fazla tane sınırı nedeniyle, döküm alaşımından daha iyi bir absorpsiyon/desorpsiyon kinetiği göstermiştir. 623K'de ölçülen hidrojen depolama kapasiteleri, nanokristal, döküm ve amorf

alaşımalar için sırasıyla ağırlıkça %5,8, %5,6 ve %5,4 H₂ olarak bulunmuştur (B. Zhang vd., 2017).

Lin vd., Mg-Ni-Ce alaşımları üzerine yapmış oldukları çalışmada, melt spinning yöntemiyle üretilen şeritler kısa süreli öğütme işlemine tabi tutulmuş, elde edilen tozların hidrojen depolama kinetikleri incelenmiştir. Mg₈₀Ce₁₀Ni₁₀ alaşımının üretildiği çalışmada yaklaşık %4 hidrojen depolama gerçekleşmiştir. Hidrojen depolama işleminin ardından yapılan XRD analizinde, MgH₂, CeH_{2,73} ve Mg₂NiH₄ fazları ile birlikte çok küçük pikler şeklinde Mg ve Mg₂NiH_{0,3} fazları belirlenmiştir (Lin vd., 2016).

Fu vd., süper yüksek basınç (SHP) tekniğini kullanarak Mg esaslı malzemelerin hidrojen depolama özelliklerini başarılı bir şekilde iyileştirmişlerdir. Yapılan çalışmada basit bir ikili (ağ.%) Mg-5Ni alaşımı, ilgili mekanizmaları açıklamak için kullanılmıştır. Mg-5Ni alaşımı, 1100–1600 °C sıcaklık aralığında döküm ve SHP teknikleri ile üretilmiştir. Üretilen alaşımların faz bileşimi, morfoloji değişimi ve hidrojen depolama özellikleri araştırılmıştır. Döküm ve SHP alaşımlarının tersinir hidrojen depolama kapasiteleri, aynı fazlar (Mg ve Mg₂Ni) nedeniyle birbirine yakın olarak bulunmuştur. Tüm alaşımlar yaklaşık %5 civarında H₂ depolamıştır (Fu vd., 2016).

Eric A. Lass yaptığı çalışmada Mg₈₅Ni₁₅-xMx (M = Y veya La, x = 0 veya 5) bileşimine sahip hidrojen depolayan alaşımları melt spinning yöntemi ile amorf ve amorf-nanokristalin yapıları olarak üretmiştir. Üç alaşım da 573 K'de yaklaşık ağ. %5'lik bir maksimum hidrojen depolama kapasitesi sergilemiştir. Hekzan maddesi katılmış şekilde 30 dakika boyunca bilyeli öğütme işlemi sonrasında, ikili alaşım 473 K'de aktive edilmiştir. DSC analizleri, desorpsiyonun gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Y ve La ilaveleri, mikroyapısal büyümeyi yavaşlatmıştır. La ile alaşımlama, ikili alaşıma kıyasla MgH₂ ve Mg₂NiH₄ oluşumu için reaksiyon ısısında (entalpide) sırasıyla yaklaşık 8 kJ/mol ve 5 kJ/mol'lük bir azalma göstermiştir. La içeren malzeme için önerilen hidrürleme reaksiyonunun deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gösterilmiştir (Lass, 2011).

Song vd., Mg₆₇Ni₃₃-xYx (x = 0, 1, 3, 6 at. %) alaşımlarını melt spinning yöntemiyle 50 µm kalınlıkta, 5 mm genişlikte ve 10-30 mm uzunlukta şeritler şeklinde üretmişlerdir. Üretilen şeritler Sievert tipi hidrojen depolama deneylerine tabi tutulmuş ve Y miktarıyla hidrojen ölçümleri ve kinetikleri karşılaştırılmıştır. 523 K'de gerçekleştirilen absorpsiyon işlemlerinde artan Y içeriğiyle absorpsiyon miktarında büyük bir değişim gözlemlenmezken, 623 K'de artan Y içeriğiyle absorpsiyon miktarı azalmıştır. Desorpsiyon işlemlerinde ise hem 523 K'de hem de 623 K'de artan Y içeriğiyle desorpsiyon miktarları azalmıştır. 623

K'de en yüksek absorpsiyon ve desorpsiyon miktarları sırasıyla ağırlık %3,97 ve 3,72 şeklinde, Mg₆₇Ni₃₂Y₁ alaşımında gerçekleşmiştir (Song vd., 2015).

Hou vd., La katkılı Mg₂Ni_{1-x}La_x (x=0, 0,1, 0,3 ve 0,5) alaşımlarını melt spinning yöntemiyle üretmişler ve elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. Artan disk hızı ve La miktarı ile amorf/nanokristal oluşumu artmıştır. La içeren alaşımların Mg₂Ni alaşımına göre yüksek deşarj kapasitesi ve üstün çevrim kapasitesinin olduğu bulunmuştur. Mg₂Ni alaşımı için maksimum deşarj kapasitesi 335 mAhg⁻¹ iken, x=0,1, 0,3 ve 0,5 alaşımları için 398, 525 ve 589 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur (Hou vd., 2015).

Huang vd. farklı Mg-Ni-La alaşımlarını melt spinning yöntemiyle üretmişlerdir. Üretilen alaşımlar üzerinde yapmış oldukları elektrokimyasal hidrojen depolama analizleri neticesinde, en yüksek deşarj kapasitesi Mg₆₅Ni₂₇La₈ alaşımında 582 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiştir (L.-J. Huang vd., 2014).

Lin-jun vd., amorf yapılı Mg esaslı (Mg_{70,6}Ni_{29,4})₉₀Nd₁₀ hidrojen depolayan alaşımı melt spinning yöntemiyle hazırlamışlardır. Şeritlerin şarj/deşarj çevriminden önceki ve sonraki faz yapıları, sırasıyla HRTEM (yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu) ve XRD analizleri ile yapılmıştır. Amorf yapının 4 hidrojenasyon/dehidrojenasyon çevriminden sonra kristalleşmeye başladığı belirtilmiştir. Dahası, 5 nm ortalama tane boyutu ile yeni bir nano-kristalize NdMg₂Ni₉ fazı tespit edilmiştir. Nano boyutlu Mg₂Ni fazları 6-10 çevrimden sonra ortaya çıkmış ve 20 şarj/deşarj çevriminden sonra kararlı Mg₂Ni, α-Mg ve Nd₂H₅ fazları oluşmuştur. Termodinamik hesaplama sonuçları, nano kristalli NdMg₂Ni₉ fazının varlığını doğrulamaktadır. (Mg_{70,6}Ni_{29,4})₉₀Nd₁₀ alaşımı iyi bir çevrim ömrü ve yüksek deşarj kapasitesi sergilemiştir. Homojen mikroyapının elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunduğu ileri sürülmüştür. NdMg₂Ni₉ fazının varlığının (Mg_{70,6}Ni_{29,4})₉₀Nd₁₀ alaşımı elektrotunun çevrim ömrünün iyileşmesine katkı yaptığı belirlenmiştir (Lin-jun vd., 2011).

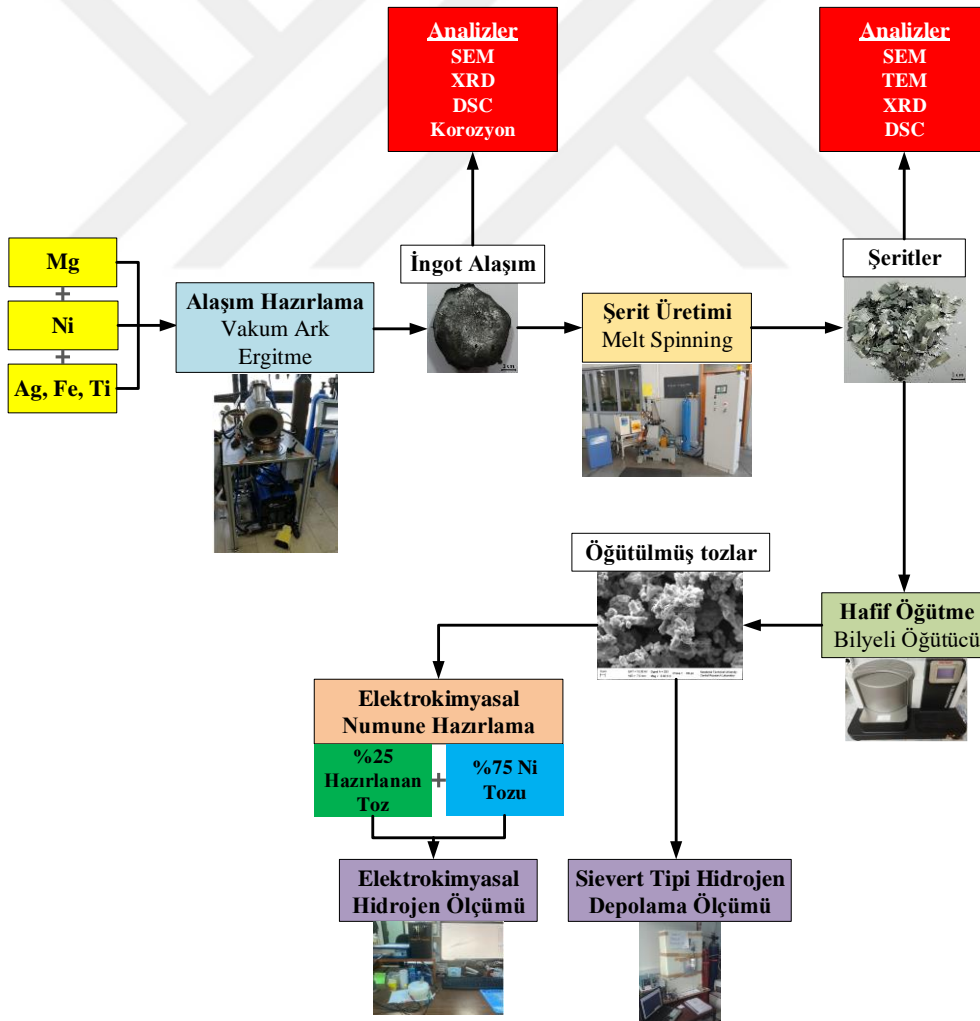
Zhang vd., YMg₁₁Ni alaşımını melt spinning ve bilyeli öğütme yöntemini kullanarak üretmişler, yapısal analizleri gerçekleştirmişler ve hidrojen depolama performansını ölçmüşlerdir. Sonuçlar hem melt spinning ve hem de öğütme yöntemiyle üretilen alaşımların nanokristalin ve amorf yapı sergilediğini ortaya koymuştur. Öğütülmüş alaşımın, melt spinning yöntemiyle üretilmiş olana kıyasla daha yüksek bir hidrojen depolama kapasitesi sergilediği gözlenmiştir. Öğütülmüş alaşım 593 K'de 3000 saniye sonunda ağırlık % 5 H₂ desorbe ederken, melt spinning için bu değer %3 H₂ olarak bulunmuştur (Y.-H. Zhang vd., 2017).

Zhang vd., döküm halindeki Mg₂Ni-tipi Mg_{20-x}Y_xNi₁₀ (x=0, 1, 2, 3 ve 4) alaşımları vakum indüksiyon eritme ile hazırlamışlardır. Daha sonra, döküm halindeki alaşımlar, gezegen tipi bilyeli değirmende mekanik olarak öğütülmüştür. SEM, XRD ve TEM analizleri, mekanik öğütme ile nanokristal ve amorf yapının elde edilebileceğini ve öğütme süresinin uzamasıyla amorf faz miktarının arttığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal ölçümler, öğütme süresinin artmasıyla Y0 alaşımının deşarj kapasitesinin arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, Y3 ikameli alaşımın ise 10 saatlik öğütme sonunda maksimum deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Alaşımların çevrim kararlılıkları, öğütme süresi uzadıkça azalmıştır. Öğütme süresinin alaşımların elektrokimyasal kinetiği üzerindeki etkisinin Y içeriği ile alakalı olduğu belirtilmiştir (Y.-h. Zhang vd., 2015).

Q.A. Zhang vd., Mg₁₀NiR (R = La, Nd ve Sm) alaşımlarını 40 m/s disk hızında melt spinning yöntemiyle şerit şeklinde üretmişler ve üretilen şeritler öğütme yöntemiyle toz haline getirilmiştir. Mg₁₀NiNd ve Mg₁₀NiSm alaşımları amorf yapıları olarak elde edilirken, Mg₁₀NiLa alaşımının ise amorf + kristalli La₂Mg₁₇ fazından oluştuğu bulunmuştur. Üretilen şeritlerin hidrojen kinetikleri Sievert tipi ölçüm ile gerçekleştirilmiş ve her üç alaşımın yaklaşık ağırlık %4 H₂ depoladığı tespit edilmiştir (Q. A. Zhang vd., 2012).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında ikili Mg_2Ni ve üçlü $Mg_{2-x}NiAg_x$, $Mg_{2-x}NiFe_x$ ve $Mg_{2-x}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımları ark ergitme yöntemi ile hazırlanmıştır. Buradan elde edilen alaşımlar sonrasında melt spinning (hızlı katılaştırma) yöntemiyle şerit halinde üretilmiştir. Hem ark ergitme sonrasında ingot haldeki ve hem de melt spinning sonrasında şerit formundaki alaşımlar yapısal olarak karakterize edilmiştir. Melt spinning yöntemiyle şerit halinde elde edilen ikili ve üçlü Mg esaslı alaşımların hem Sievert tekniği ve hem de elektrokimyasal teknik ile hidrojen depolama özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen üretim ve analiz çalışmaları Şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 29. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen iş akış şeması.

2.1. Kullanılan Alaşımalar

Bu çalışmanın temel amacı; hidrojen depolayan Ni-MH (metal hidrür) batarya olarak da kullanılabilen Mg ve Ni esaslı hidrojen depolayan alaşım üretmek, Mg-Ni ikili alaşıma belirli oranlarda Ag, Fe ve Ti elementleri ilave ederek ikili alaşımın hidrojen depolama özelliklerini geliştirmek ve üretilen alaşımların özelliklerini incelemektir. Saf magnezyumun hidrojen depolama kapasitesi yaklaşık %7,6 (%ağ.) olmasına rağmen hidrojen depolama kinetiğinin (absorpsiyon ve desorpsiyon hızları) zayıf olması, saf magnezyumun uygulama alanını kısıtlamaktadır. Magnezyumun nikel ile yaptığı Mg_2Ni intermetalığının hidrojen depolama kinetiği saf magnezyuma göre oldukça yüksektir. Ayrıca, Mg_2Ni intermetalığı %3,6 (%ağ.) oranında hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Mg_2Ni 'nin tercih edilmesinin en büyük sebebi, diğer alaşım ve bileşiklere göre yüksek oranda hidrojen depolama kapasitesidir. Buna ilaveten, Mg'un yüksek olan hidrojen depolama sıcaklığının, Ni ilavesiyle bir miktar azaldığı daha önceki çalışmalarda ortaya konmuştur. Öte yandan, Ni eklenmesiyle oluşan Mg_2Ni intermetalik alaşımı; hidrojen depolama kapasitesi, depolama sıcaklığı ve depolama kinetiği açısından endüstriyel uygulamalar için yeterli değildir. Bu kapsamda, uygulamadaki problemleri gidermek ve hidrojen depolama özelliklerini geliştirmek için Mg-Ni ikili alaşımına üçüncü bir katkı elementinin eklenmesi planlanmıştır. Katkı elementlerinin seçiminde kolay ulaşılabilir olması, maliyetinin düşük olması ve hidrojen depolama özelliklerini artırması gibi özellikler göz önünde bulundurulmuştur. Mg-Ni ikili alaşımına Fe, Ti ve Ag elementlerinin üçüncü alaşım elementleri olarak ilave edilmesi öngörülmüştür. Üçüncü elementin katkı oranı $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) formülasyonu ile ifade edilmiştir. Görüldüğü üzere, üretilen alaşım sisteminde Mg ve eklenecek üçüncü elementler (M) arasında tamamen yer değiştirme işlemi (ikame, substitüsyon) uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında çalışılan Mg-Ni-Ag, Mg-Ni-Fe ve Mg-Ni-Ti üçlü alaşım sistemlerinin ağırlıkça oranları Tablo 3'te verilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarla üretilmiş olan $Mg_{2-x}NiM_x$ (M:Ag, Fe ve Ti; $x=at. \%0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının yapısal, termal ve hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir.

Tablo 3. Tez kapsamında çalışılan alaşım sistemleri ve element oranları.

Alaşım kodları	Element miktarları (% ağırlıkça)				
	Mg	Ni	Fe	Ti	Ag
Mg ₂ Ni	45,301	54,699			
Mg _{1,95} NiFe _{0,05}	43,529	53,906	2,565	-	-
Mg _{1,90} NiFe _{0,1}	41,808	53,137	5,056	-	-
Mg _{1,80} NiFe _{0,2}	38,508	51,662	9,831	-	-
Mg _{1,95} NiT _{0,05}	43,689	54,105	-	2,206	-
Mg _{1,90} NiT _{0,1}	42,112	53,523	-	4,365	-
Mg _{1,80} NiT _{0,2}	39,056	52,397	-	8,546	-
Mg _{1,95} NiAg _{0,05}	42,514	52,649	-	-	4,838
Mg _{1,90} NiAg _{0,1}	39,927	50,747	-	-	9,326
Mg _{1,80} NiAg _{0,2}	35,277	47,327	-	-	17,396

2.2. Vakum Ark Ergitme Sistemi

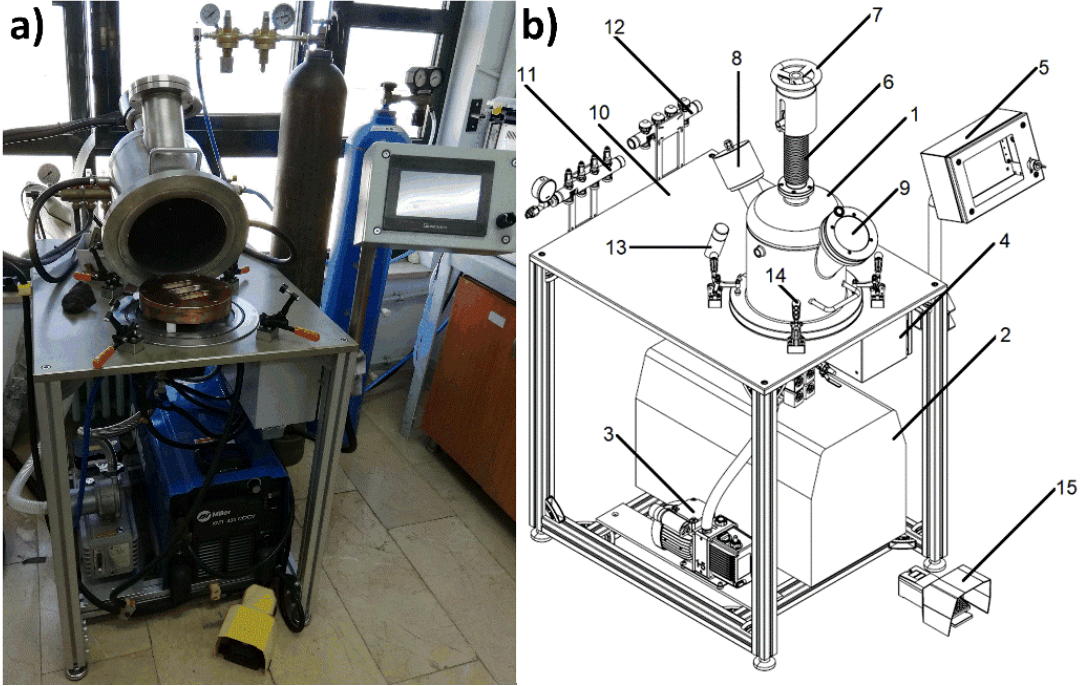
Bu çalışma kapsamında ikili ve üçlü alaşım sistemleri vakumlu ark ergitme cihazında ingot halinde hazırlanmıştır. İlgili vakum ark ergitme cihazı laboratuvar ekibi ve bir özel sektör firması iş birliğiyle tasarlanarak üretilmiş ve Türk Patent Enstitüsü'ne patent tescili amacıyla başvuru yapılmıştır (Başvuru tarihi ve numarası: 2019/068813). İlgili cihazın fotoğraf görüntüsü ve üç boyutlu şematik resmi Şekil 30'da verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü üzere, vakumlu ark ergitme cihazını üç kısma ayırmak mümkündür. Birinci kısım (masa üstü); paslanmaz çelik gövdeyi (kule), bakır potayı, tungsten elektrotu, bakır pota içerisindeki soğutma suyu giriş ve çıkış mekanizmalarını, tungsten elektrotun hareketini sağlayan elektrot tutucuyu, paslanmaz çelik gövdenin kapanmasını ve hava sızdırmasını sağlayan O-ringi, 4 adet manivelalı klempleri (mengene) ve paslanmaz çelik gövdenin oturduğu paslanmaz çelikten taban kısmı içermektedir. Paslanmaz çelik gövde üzerindeki camlı gözetleme penceresinden arkın oluşumu, yönünün ayarlanması ve düzgün bir ergitme işlemi izlenebilmektedir.

İkinci kısım (masa altı); akım ve voltajı sağlayan güç kaynağı jeneratörden, paslanmaz çelik gövdenin vakuma alınmasını sağlayan vakum pompasından, basınç ventilinden, valf

sisteminden, argon gazı gönderilmesini sağlayan argon gazı tüpünden ve ark kontrol pedalından oluşmaktadır.

Üçüncü kısım ise PLC esaslı kontrol panelini ihtiva etmektedir. Kontrol paneli aracılığıyla sistemin vakum değeri, bakır potayı soğutan suyun sıcaklığı ile tungsten elektrot torcu soğutma suyu sıcaklığı, akım ve voltaj değerlerinin ayarlanması ve gövde içerisine gönderilen Ar gazı basıncı ayarlanabilmektedir.



Şekil 30. Vakum ark ergitme cihazı. a) Fotoğraf görüntüsü, b) Şematik resmi (1: Paslanmaz çelik gövde, 2: Güç ünitesi (jeneratör), 3: Vakum pompası, 4: Kontrol panosu elektrik aksamı, 5: Kontrol ünitesi, 6: Körük, 7: Elektrot hareket tekerleği, 8: Aydınlatma penceresi, 9: Gözetleme penceresi, 10: Tabla, 11: Su girişi kontrol devresi, 12: Su çıkışı kontrol devresi, 13: Destekleme aparatı, 14: Sabitleyici menteşe, 15: Ark kontrol pedalı).

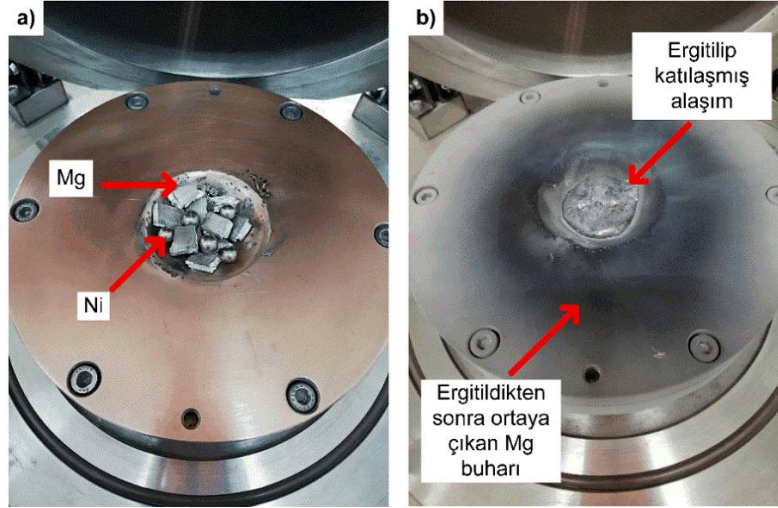
2.3. Vakum Ark Ergitme Sistemi ile Alaşımların Üretilmesi

İlgili alaşımların bileşimlerinin hazırlanmasında saf metal ingotlar kullanılmıştır. Küçük parçalar halinde kesilmiş metal ingotlar Tablo 4'te verilen oranlar dikkate alınarak hassas terazi yardımıyla tartılarak vakumlu ark ergitme cihazının bakır potasına

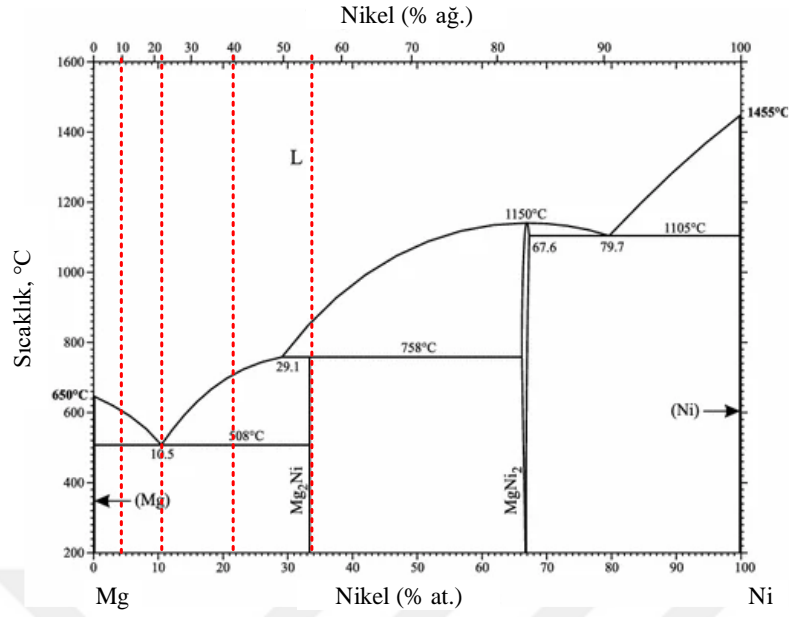
yerleştirilmektedir (Şekil 31.a). Ardından vakum sistemi (paslanmaz çelik gövde) kapatılıp vakuma alma işlemi gerçekleştirilmektedir. Ergitme işlemi sırasında oksitlenmeyi önlemek amacıyla, vakum odası yüksek saflıkta argon gazı (400 mbar) ile doldurulmaktadır. Tungsten elektrotun elementlere temas etmesi ve bu temasla oluşan ark sayesinde ergitme işlemi gerçekleşmektedir. Ergitme işlemi sonucunda elde edilen alaşımın fotoğraf görüntüsü Şekil 31.b'de verilmiştir.

Mg elementinin buharlaşma sıcaklığı, Ni elementinin ergime sıcaklığından çok düşük olduğu için ergitme işlemi esnasında magnezyumda bir miktar buharlaşma meydana gelmiştir.

Magnezyumun buharlaşmasıyla alaşımın bileşiminde meydana gelen element kaybını belirlemek amacıyla ötektik üstü, ötektik, ötektik altı ve intermetalik bileşimde 4 farklı Mg-Ni ikili alaşımları seçilmiştir. Şekil 32'da verilen Mg-Ni faz diyagramına göre belirlenen bu alaşımlarda Mg, Mg₂Ni ve MgNi₂ fazlarının oluşma ihtimalleri değerlendirilmiştir. Belirlenen alaşımlar Şekil 32'deki Mg-Ni faz diyagramı üzerinde gösterilmiş ve elementlerin ağırlıkça miktarları Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 31. Ergitmenin yapıldığı su soğutmalı bakır pota. a) Ergitilme öncesi, b) ergitme sonrası.



Şekil 32. Mg-Ni faz diyagramı ve belirlenen alaşımların gösterimi

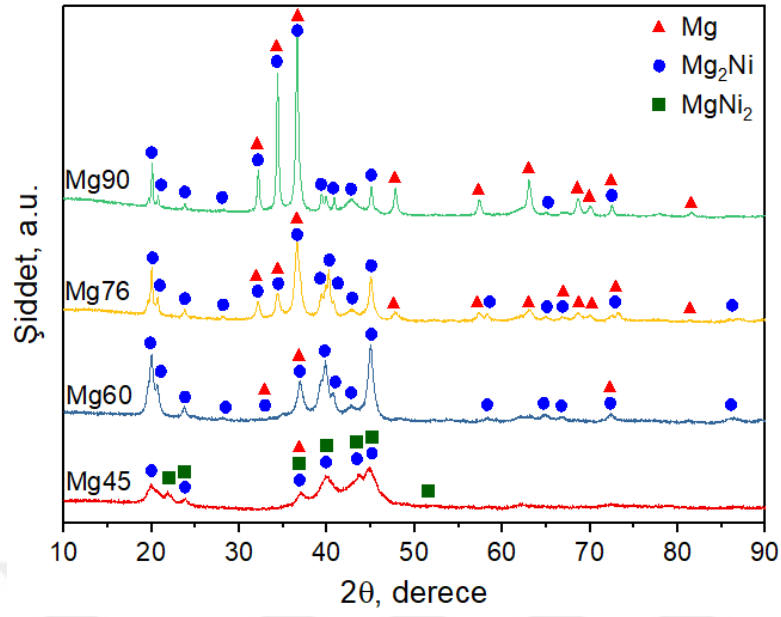
Tablo 4. Belirlenen Mg-Ni ikili alaşımları.

Alaşım kodları	Element miktarları (% ağırlıkça)	
	Mg	Ni
Mg90 (Ötektik üstü)	90	10
Mg76 (Ötektik)	76,5	23,5
Mg60 (Ötektik altı)	60	40
Mg45 (İntermetalik) (Mg ₂ Ni)	45,4	54,6

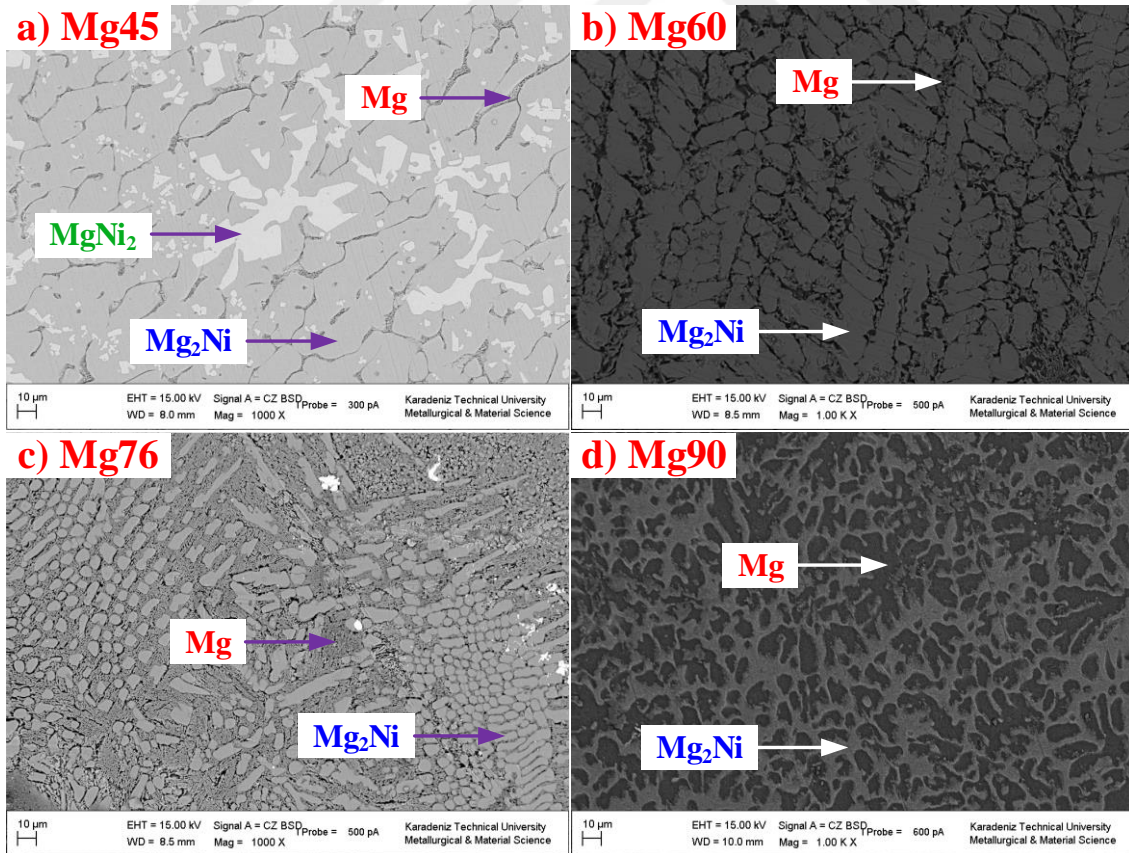
Belirlenen her bir alaşım, homojenizasyon sağlanması için her seferinde ters çevrilerek toplam 5 kere ergitilmiştir. Her ergitmenin ardından Mg buharı (Şekil 35.b) gözlemlenmiştir. Hedeflenen alaşımlar ark ergitme yöntemiyle homojen bir karışım halinde elde edilmiştir. Ayrıca, üretilen Mg-Ni ikili alaşımlarına yapılan XRD (Şekil 33) ve SEM (Şekil 34) analizleri ile tespit edilen faz ve yapılar neticesinde Mg buharlaşma miktarı belirlenmiştir. Şekil 33'den de görüldüğü gibi, Mg miktarı arttıkça Mg piklerinin (özellikle $2\theta=32,1^\circ$, $34,4^\circ$, $36,5^\circ$, $47,7^\circ$, $57,2^\circ$ ve $62,9^\circ$ açılarında) şiddetleri artarken, diğer Mg₂Ni piklerinin şiddetleri azalmaktadır. Bununla birlikte, Mg60 kodlu numunenin içerisinde oldukça az miktarda Mg fazı olduğu görülmektedir. Dahası, %100 Mg₂Ni fazı ile intermetalik olarak üretilmesi planlanan Mg45 kodlu numune, magnezyumun buharlaşması sonucunda Mg₂Ni ve MgNi₂

fazlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. Buharlaştırmanın sadece Mg elementinden kaynaklı olup olmadığını belirlemek için de ayrıca XRD analizi yapılmıştır. Bu amaçla ark ergitme cihazının potasında ve iç yüzeylerinde buharlaşma ile biriken malzemeden numune alınarak XRD analizine tabi tutulmuştur. Ergitmenin ardından ortaya çıkan katılaşmış Mg buharının X-ışını kırınım desenleri (XRD) Şekil 35’de verilmiştir. XRD analizinden Mg, Ni ve MgO fazları tespit edildiği görülmektedir. En yüksek pikin Mg olması, Mg piklerinin yoğunluğunun fazla olması buharlaşan malzemenin Mg olduğunu doğrulamaktadır. MgO fazının ise argon gazı ortamında oluşmayıp, cihazın kapağı açıldıktan sonra oluştuğu düşünülmektedir.

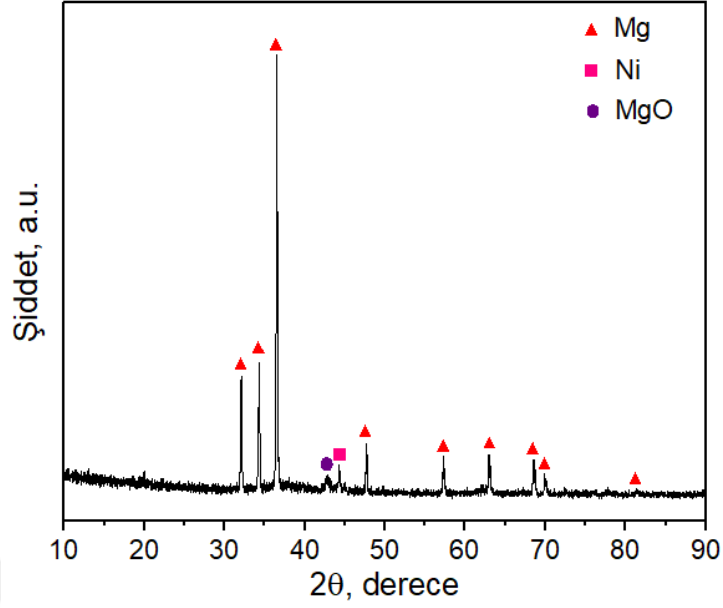
Şekil 33 ve Şekil 34 birlikte değerlendirildiğinde, Mg90, Mg76 ve Mg60 alaşımlarının Mg ve Mg₂Ni fazlarına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 33’deki XRD analizi yardımıyla belirlenen fazlar Şekil 34’deki mikroyapılar üzerinde gösterilmiştir. Mikroyapılarda koyu gri bölgeler Mg (α), gri bölgeler Mg₂Ni ve açık gri bölgeler ise MgNi₂ fazlarını göstermektedir. Ötektik üstü Mg90 alaşımında yapı eşeksenli bir görünümde olup, ötektik bileşime yakın bir mikroyapı tespit edilmiştir. Mg76 ötektik alaşımında ise Mg ve Mg₂Ni fazları karışık halde tespit edilmiştir. Mg60 alaşımında ise Mg fazı neredeyse yok denecek kadar azdır. Tam intermetalik bileşime sahip Mg45 (Mg₂Ni) alaşımında ise %100 Mg₂Ni fazı oluşması beklenirken, Mg₂Ni fazına ek olarak MgNi₂ fazı belirlenmiştir. Yapılan incelemeler ve karşılaştırmalar neticesinde SEM ve XRD analizlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır. Tüm bu faz ve mikroyapı incelemeleri üçlü alaşımların üretiminde yol gösterici olmuştur. Mg elementinin buharlaşma sıcaklığı diğer elementlere göre daha düşük olmasından dolayı ek olarak %12-18 aralığında fazla miktarda Mg elementi ilavesi ile kompozisyonlar hazırlanmıştır. Bu şekilde Mg kaybının tamamen ortadan kaldırılması sağlanmıştır. Ayrıca, ergitme işlemi arkın Ni elementinden başlatılması ve diğer elementler üzerinde elektrodun gezdirilerek işlemin sürdürülmesi alaşım oluşumuna olumlu katkı yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 33. Üretilen 4 farklı Mg-Ni ikili alaşımların XRD'den elde edilen faz yapıları.



Şekil 34. a) Mg45, b) Mg60, c) Mg76 ve d) Mg90 ikili alaşımlarının SEM'de çekilmiş mikroyapıları



Şekil 35. Katılmış Mg buharının XRD analizi sonucu elde edilen kırınım desenleri.

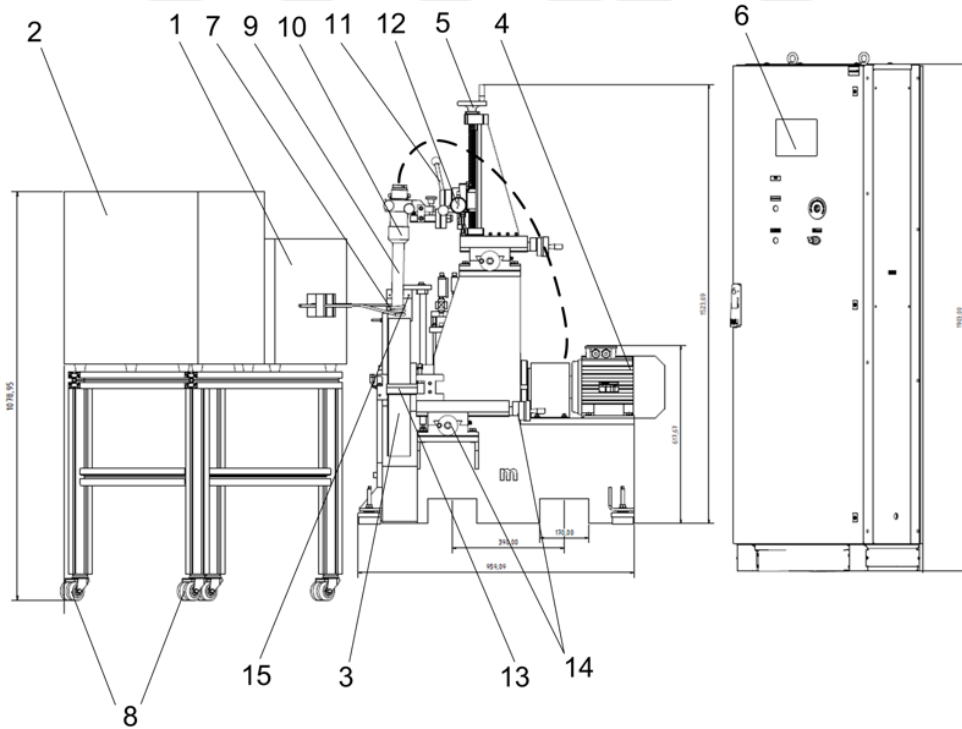
2.4. Melt Spinning Ünitesi

Vakumlu ark ergitme cihazında hazırlanan alaşımlardan metal şeritler üretmek amacıyla melt spinning cihazı kullanılmıştır. İlgili melt spinning cihazı laboratuvar ekibi ve bir özel sektör firması iş birliğiyle tasarlanarak üretilmiş ve Türk Patent Enstitüsü'ne patent tescili amacıyla başvuru yapılmıştır (Başvuru tarihi ve numarası: 2020/14436). İlgili cihazın üç boyutlu şematik çizimi Şekil 36'da ve fotoğraf görüntüsü ise Şekil 37'de verilmiştir. Melt spinning işlemi, prensip olarak diğer hızlı katılaştırma işlemlerine benzemektedir. Temelde, erimiş haldeki sıvı metali soygaz yardımıyla belirli bir basınçta yüksek hızda dönmekte olan disk üzerine püskürtülmesiyle, toz oluşumuna izin verilmeksizin şerit şeklinde üretilmesi esasına dayanmaktadır. Şekil 37'de fotoğraf görüntüsü verilen melt spinning ünitesi genel itibariyle 3 ana bölümden oluşmaktadır.

Birinci kısım, metali eritmek amacıyla kullanılan bakır bobini, yüksek frekansta akım gönderen indüksiyon ısıtma ünitesini, bakır bobini soğutan soğutma ünitesini ve diğer elemanları içermektedir. İndüksiyon ünitesi olarak 50 kW gücünde yüksek frekanslı indüksiyon cihazı kullanılmaktadır. Sistemde sıcaklık kontrolü lazerli sıcaklık kontrol cihazı ile sağlanmaktadır.

İkinci kısım, bakır disk, disk döndüren motoru, döküm potasını, potanın bağlantı mekanizmasını, potanın diske göre konumunu ve açısını ayarlamaya yarayan pota hareket mekanizmasını ihtiva etmektedir. Ayrıca, uzun süreli kullanım sonucu bozulan bakır disk yüzeyinin düzeltilmesi amacıyla sisteme bir tornalama aparatı ilave edilmiştir. Bakır disk 500 mm çapında ve 80 mm genişliğindedir. Pota hareket mekanizması, potanın aşağı ve yukarı hareketini sağlayan raylı bir mekanizmadan oluşmaktadır. Potanın dip kısmı ile disk yüzeyi arasındaki mesafe bir mikrometre yardımıyla ayarlanabilmektedir. Döküm potası kuvars malzemeden imal edilmiş olup, iç çapı 35 mm, dış çapı 40 mm ve boyu ise 350 mm'dir. Sıvı metal akış nozulu hegzagonal bor nitrür malzemeden imal edilmiş olup, sıvı metal 0,5x10 mm boyutundaki çıkıştan disk üzerine püskürtülmektedir. Sıvı metalin basınçlı olarak püskürtülmesinde yüksek saflıktaki argon gazı kullanılmaktadır.

Üçüncü kısım ise kontrol panelini içermektedir. Kontrol paneli yardımıyla, melt spinning ünitesindeki tüm işlem parametreleri (disk hızı, metal sıcaklığı, gaz basıncı, indüksiyon güç parametreleri vb.) sayısal olarak sisteme girilebilmektedir.



Şekil 36. Melt spinning ünitesi şematik çizimi. 1-İndüksiyon ısıtma sistemi, 2-İndüksiyon soğutma sistemi, 3-Disk, 4-Motor, 5-Pota hareket mekanizması, 6- Kontrol paneli, 7-İndüksiyon bobini, 8-İndüksiyon hareket tekerlekleri, 9-Pota, 10-Pota sabitleyici, 11-Pota açısı ayarı, 12-Pota-disk mesafesi ayarlanması için mikrometre, 13-Disk tornalama aparatı, 14-Torna hareket mekanizması, 15-Şerit ayırıcı.



Şekil 37. Melt spinning ünitesi fotoğraf görüntüsü.

2.5. Melt Spinning Ünitesi ile Şeritlerin Üretimi

Vakum ark ergitme sistemi ile hazırlanmış Mg-Ni esaslı ikili ve üçlü alaşımlar melt spinning yöntemiyle şerit şeklinde üretilmiştir. Şerit üretiminde 50 m/s disk hızı, 0,2 - 0,3 bar gaz püskürtme basıncı, 0,5 - 1 mm aralığında nozul-disk arası mesafe ve 0,5 x 10 mm nozul boyutu parametreleri uygulanmıştır. Her bir alaşım için ergime sıcaklığı değişken seçilmiştir. Eritme işleminde yaklaşık 50 g civarında alaşım kullanılmıştır.

2.6. Üretilen Şeritlerin Öğütülmesi

Üretilen Mg_2Ni ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritler, hidrojen ölçümleri öncesinde 30 dakika süre ile öğütme hafif öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Tüm öğütme işlemleri, 400 dev/dk öğütme hızı, 1:10 toz:bilye oranı ve 10 mm çap WC bilye parametreleri gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemlerinde Şekil 38’de fotoğraf görüntüsü verilen ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Fritsch marka Premium Line 5 model gezegen tipi bilyeli değirmen kullanılmıştır.



Şekil 38. Fritsch marka Premium Line 5 model gezegen tipi bilyeli değirmen.

2.7. Karakterizasyon Çalışmaları

2.7.1. Mikroyapı Analizleri

Ark ergitme sistemi ve melt spinning ünitesi ile üretilen Mg_2Ni ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) ikili ve üçlü alaşım şeritlerinin mikroyapı incelemeleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Marka Evo LS 10 model taramalı elektron mikroskobunda (SEM) (Şekil 39) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 39. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

2.7.2. Yapısal Analizler

Hem ark ergitme yöntemiyle hem de melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_2Ni ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımı ingotların ve şeritlerin faz yapıları XRD analizleriyle ortaya çıkartılmıştır. Bu analizler Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan PANalytical X'pert Powder³ model XRD cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 40). Tüm ölçümler $CuK\alpha$ radyasyonu ile ve $\lambda=1,5418$ ışınımı kullanılarak yapılmıştır. Tüm kırınım desenleri oda sıcaklığında $10 \leq 2\theta \leq 90$ ölçüm aralığında ve $0,02^\circ$ 'lik adımlar ile tek kristal silikon numune tutucu kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca fazların tanımlanması, faz oranlarının belirlenmesi ve kristal yapıdaki değişimler için HighScore yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 40. X-ışınları diffraktometresi (XRD)

Üretilen şeritlerin detaylı incelemeleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve aydınlık alan analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TEM analizlerinde İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde bulunan FEI marka Tecnai G2 F30 model geçirimli elektron mikroskobu (Şekil 41) kullanılmıştır.



Şekil 41. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).

2.7.3. Termal Analizler

Üretilen şeritlerin faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) işlemleri uygulanmıştır. Her iki yöntem için de fotoğraf görüntüsü Şekil 42’de verilen ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Linseis marka PT1600 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Her bir ölçüm yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında ve 20 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızlarında 850 °C’ye kadar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TGA analizleri de 20 °C/dakika hızda kuru hava atmosferinde yine 850 °C’ye kadar uygulanmıştır.



Şekil 42. Linseis marka PT1600 model termal analiz cihazı.

2.7.4. Sievert-Tipi Hidrojen Depolama Ölçümleri

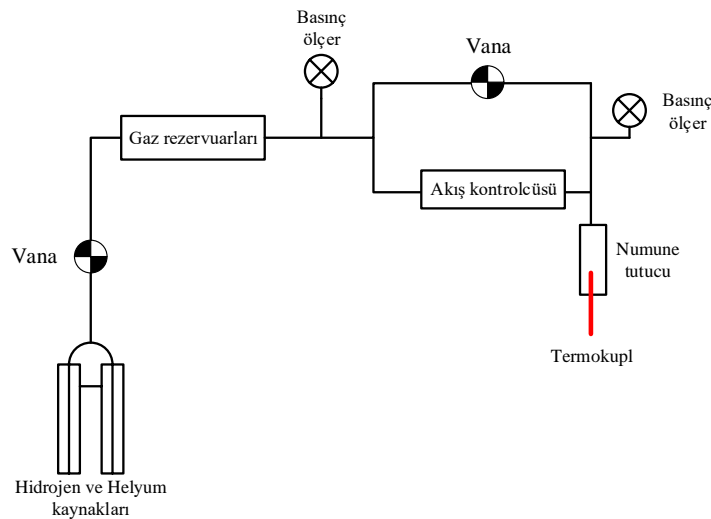
Katı halde hidrojen depolayan malzemelerin hidrojen depolama özelliklerini incelemek için çeşitli yöntemler vardır. Sıcaklık ve basınç değişimi ile yapıda depolanmış hidrojeni bırakan (desorplayan) ve benzer etkilerle hidrojeni yapısına tekrar alan (absorplayan) bu malzemelerin, hidrojen depolama kapasitelerini ölçmek için; kütle ve hacimsel yöntemler olarak bilinen iki temel yöntem vardır. Malzemenin hidrojen depolama özelliklerinin kütle değişimlerinden yararlanılarak hesaplandığı yöntemlerde, yaygın olarak termogravimetrik ölçüm cihazına entegre edilmiş kütle spektrometresi kullanılır. Hacimsel yöntemlerde ise yaygın olarak Sievert metodu kullanılır.

Sievert Metodu; hacimsel ya da monometrik metot olarak bilinen, adını Alman kimyager Adolf Sievert'ten alan hidrojen depolama ölçüm yöntemidir. Temelde, basınç, sıcaklık ve hacim ilişkilerinin incelendiği yöntemdir. Sievert yöntemin şematik gösterimi Şekil 43 ve Sievert cihazının fotoğraf görüntüsü ise Şekil 44'de verilmiştir. Sistemde temel olarak; ısıtıcıya ve sıcaklık kontrolörüne bağlı olan numune tutucu, farklı hacimlerde rezervuarlar, basınç ölçerler (sensörler), gaz giriş-çıkışının yapıldığı vanalar ve pompalar bulunmaktadır. Numunenin bulunduğu reaktör ile gaz rezervuarı bağlantılıdır. Ölçüme başlanmadan önce numune tutucu ve seçilen rezervuarın hacimleri ve sıcaklıkları

kaydedilmektedir. Numuneye doğrudan temas eden termokupl, yüksek duyarlılıktadır. Sistemin kontrolü, özel bir yazılımla sağlanmaktadır.

Sistemde ölçüme başlamadan önce, numune tutucuya yerleştirilen örneğin kütlesi kaydedilir. Örneğin kütlesindeki değişim, ölçüm sırasında yapılacak hidrojen miktarının hesaplanması için gereklidir. Ardından numune tutucu sisteme yerleştirilir ve kapak herhangi bir gaz giriş-çıkışı olmayacak şekilde kapatılır. Bu işlem sırasında, gaz kaçaklarını önlemek amacıyla, numune tutucu ile sistem arasına Ni conta yerleştirilir. Numune yerleştirilmesi sırasında içeri dolan havanın temizlenmesi için sistem yaklaşık bir saat boyunca vakuma alınır ve ardından kaçak testi yapılır. Kaçak testi için en kolay yöntem He gazı ile sistemin basınçlandırılması ve bir süre basınç değişiminin gözlenmesidir. Bu esnada sıcaklığın sabit kalmasına dikkat edilmelidir. Basınçta herhangi bir değişiklik olmadığından emin olunduktan sonra, numune tutucu içerisindeki hacmin hesaplanması için hacim kalibrasyonu yapılır. Hacim kalibrasyonunda numune ile tepkimeye girmeyecek özellikteki He gazı kullanılır.

Sistemin ön ayarlarının yapılmasının ardından absorpsiyon ve desorpsiyon ölçümü işlemleri gerçekleştirilir. Absorpsiyon ölçümü için 11,50 ml'lik, desorpsiyon ölçümü için ise 169,50 ml'lik rezervuar seçilir. Tüm şartlar için yapılan ölçümlerde, örnek basıncı 0,01 bar seçilirken, rezervuar basıncı 50 bar olarak belirlenmiştir. Kapaklar açıldığında absorpsiyon için son basınç yaklaşık 26 bar civarında iken, desorpsiyon için 0,1 bar civarındadır. Örneklerin absorpsiyonu 350 °C'de ve 26 bar basınç altında, desorpsiyonu ise 350 °C'de ve 0,1 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 43. Sievert sistemi şematik gösterimi.



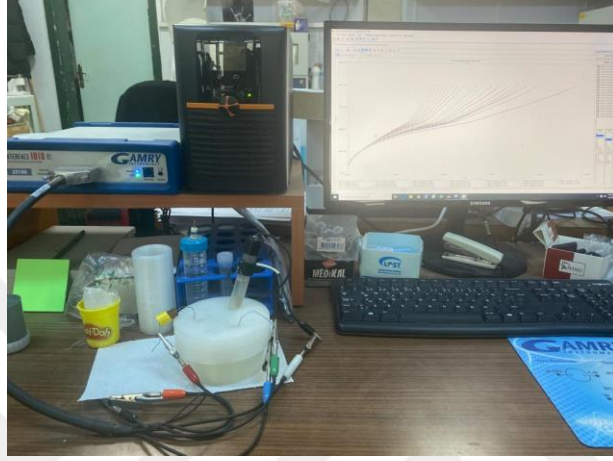
Şekil 44. Hy-Energy PCT Pro2000 marka Sievert Sistemi.

2.7.5. Elektrokimyasal Analizler

Ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg_2Ni ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlar potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi [(EIS) Nyquist ve Bode] ölçümlerine tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Gamry Interface 1010E model cihazda ve analizler ise Gamry Echem Analyst yazılımı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 45). Tafel ve EIS ölçümleri, 3 elektrotlu elektroliz hücresi içerisinde 6 M KOH çözeltisinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümlerinden önce elektrot, ölçüm yapılacak olan potansiyelde 1 saat açık devre (open circuit) olarak tutulmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri $-1,2$ ile $+1,0$ V aralığında ve 5 mV.s^{-1} 'lik tarama hızında yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans ölçümleri 5 mHz -10 kHz frekans aralığında ve 5 mV.rms uyarı potansiyelinde yapılmıştır.

Üretilen şeritlerin öğütülmesi ile elde edilen tozlar, saf Ni tozları ile karıştırılarak elektrokimyasal hidrojen depolama numuneleri hazırlanmıştır. Şarj/deşarj deneyleri için Ni-MH bataryalarda kullanılacak bu tozlar 0,1g (%25 oranda) ve saf Ni tozları 0,3g (%75 oranda) karıştırılarak 200 MPa basınç altında 10 mm çapındaki kalıpta preslenmiştir. Preslenen numunelerin şarj/deşarj deneyleri 6 M KOH çözeltisinde ve oda sıcaklığında üç

elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şarj akım yoğunluğu 100 mA g^{-1} 'dir ve şarj, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyel değerine (yaklaşık 1 V) kadar uygulanmıştır. Deşarj işlemi ise 25 mA g^{-1} akım yoğunluğunda -0.6 V (Hg/HgO) potansiyel (cut off voltage) değerine kadar gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak NiOOH/Ni(OH)₂ (Nikel oksihidroksit) ve referans elektrot olarak Hg/HgO (Civa/Civaoksit) kullanılmıştır.

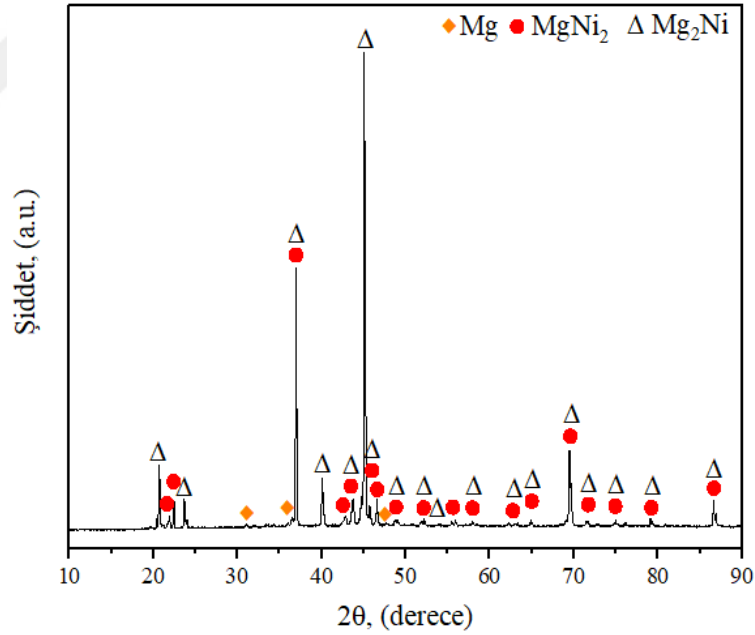


Şekil 45. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği Gamry marka Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

3. BULGULAR VE İRDELEME

3.1. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Faz Yapıları

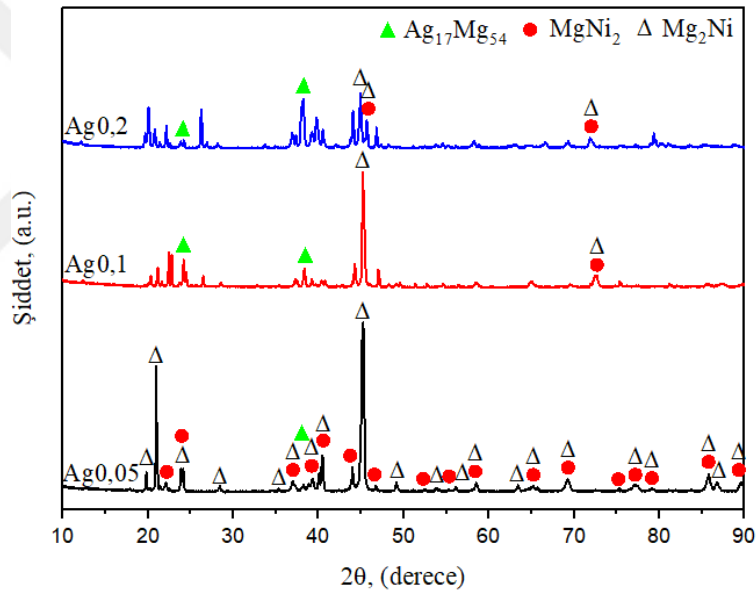
Vakum ark ergitme yöntemi ile üretilen Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; $M:Ag, Fe$ ve Ti) üçlü alaşımların XRD analizinden elde edilen faz yapıları Şekil 46-Şekil 50’te verilmiştir. Mg_2Ni alaşımının stokiyoemrik bir alaşım olmasından dolayı Mg_2Ni fazından başka fazlar da oluşmuştur. Şekil 46’de verilen ikili Mg_2Ni alaşımının XRD deseninde Mg_2Ni , Mg ve $MgNi_2$ fazları tespit edilmiştir. Mg_2Ni fazının baskın olduğu şekilden de anlaşılmaktadır.



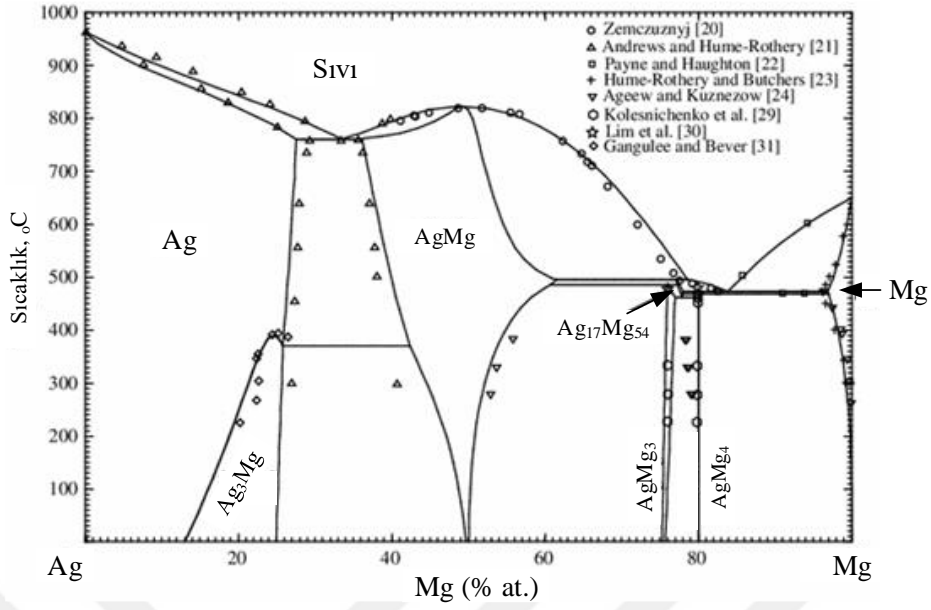
Şekil 46. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg_2Ni alaşımının x-ışını kırınımı desenleri.

Ag ilave edilmiş $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların x-ışını kırınım desenleri Şekil 47’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, Ag ikame edilmiş alaşımlarda Mg_2Ni fazının dışında, $MgNi_2$ ve $Ag_{17}Mg_{54}$ (ϵ') fazları belirlenmiştir. Tüm Ag ikame edilmiş $Mg_{(2-}$

x)NiAg $_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarda, Mg $_2$ Ni fazının en yüksek pik şiddeti yaklaşık $45,6^\circ$ kırınım açısında elde edilmiştir. MgNi $_2$ fazının oluşumu, Mg-Ni faz diyagramı ile doğrulanmaktadır. Dahası, Ag miktarının artması ile Ag $_{17}$ Mg $_{54}$ faz şiddetinin arttığı görülmektedir. Deneysel verilerle hesaplanmış güncel Ag-Mg faz diyagramı (Şekil 48) dikkate alındığında, Ag $_{17}$ Mg $_{54}$ fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olup, oda sıcaklığında ötektoid dönüşüm sonucunda, AgMg $_3$ ve AgMg $_4$ fazlarına ayrılmaktadır. Ayrıca, Ag $_{17}$ Mg $_{54}$ fazının yapısal formülü bazı araştırmacılar (Kolesnichenko vd., 1988; M. Lim vd., 1997; Prokofev vd., 1985) tarafından kesinleştirilmiştir. XRD analizleri, AgMg $_3$ 'ün yüksek sıcaklıkta Ag $_{17}$ Mg $_{54}$ fazından oluştuğunu göstermiştir. Ancak burada belirlenen Ag $_{17}$ Mg $_{54}$ fazının vakum ark ergitme işleminde su soğutmalı potadan dolayı hızlı katılaşma ile oluştuğu düşünülmektedir.

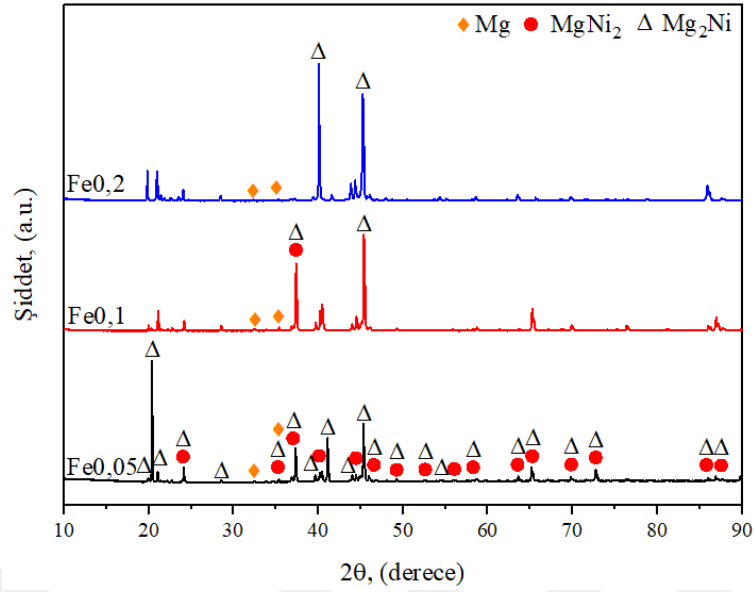


Şekil 47. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Ag ikame edilmiş (% at.) Mg $_{(2-x)}$ NiAg $_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının X-ışını kırınımı desenleri.



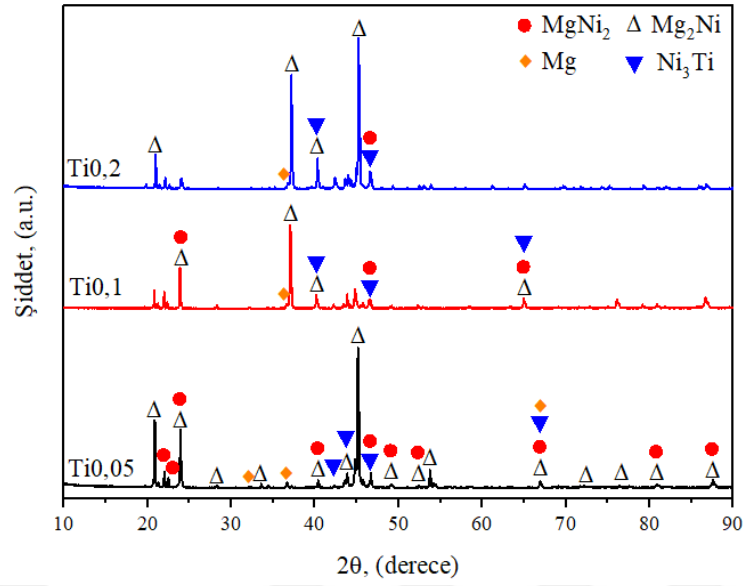
Şekil 48. Deneysel verilerle Ag-Mg ikili sistemin hesaplanmış faz diyagramı (J. Wang vd., 2014)

Mg_(2-x)NiFe_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımların faz yapıları ile ilgili x-ışını kırınım desenleri Şekil 49’de verilmiştir. Fe ikame edilmiş alaşımlarda Mg₂Ni fazı ile birlikte Mg ve MgNi₂ fazları tespit edilmiştir. Her bir alaşımda elde edilen Mg₂Ni fazının pik şiddetleri farklılık göstermektedir. Maksimum pik şiddeti Fe_{0,05} alaşımı için 20,5°’de, Fe_{0,1} alaşımı için 45,6°’de ve Fe_{0,2} alaşımı için 39,5°’de elde edilmiştir. Bu alaşımlarda Mg, Mg₂Ni ve MgNi₂ fazları dışında Fe ile ilgili herhangi bir intermetalik fazın tespit edilmemesi, Fe’in ilgili alaşımlara ikame edildiğini göstermektedir.



Şekil 49. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Fe ikame edilmiş (% at.) $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının X-ışını kırınımı desenleri.

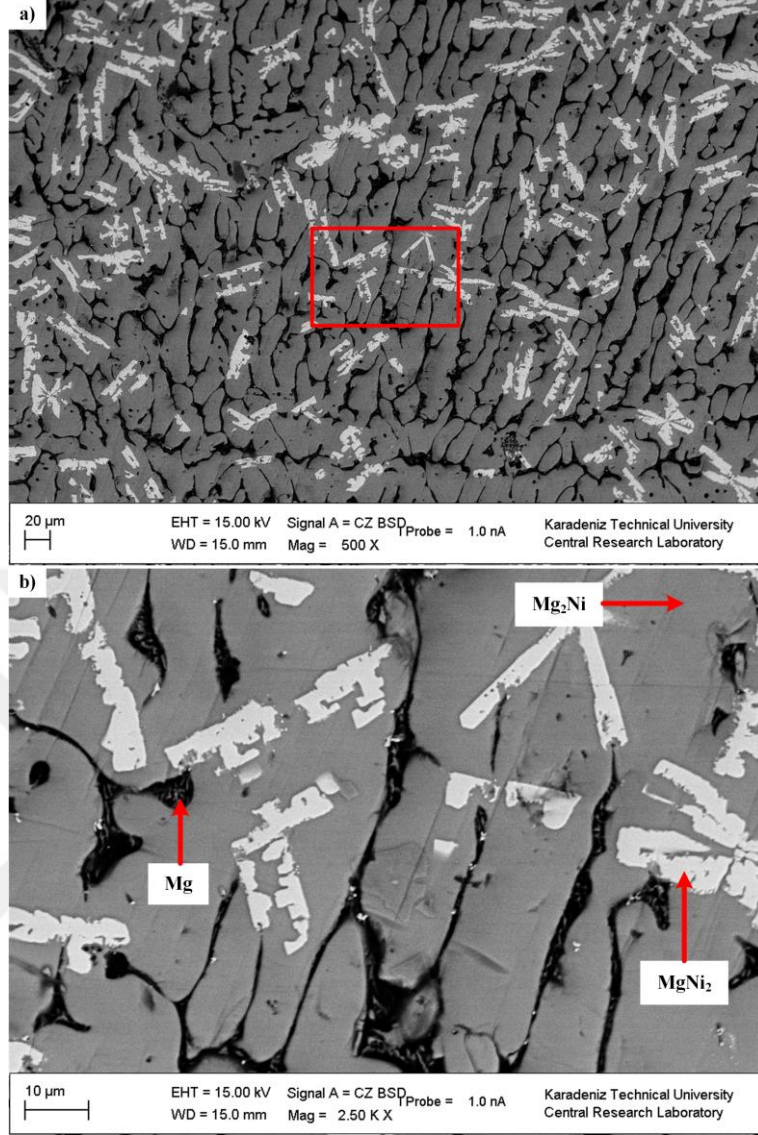
Ti ilave edilmiş üçlü alaşımların x-ışını kırınım desenleri Şekil 50’te gösterilmiştir. XRD deseninde baskın fazın Mg_2Ni fazı olduğu görülmektedir. Mg_2Ni ’nin dışında Mg, $MgNi_2$ ve Ni_3Ti fazları tespit edilmiştir. Her üç alaşımda da benzer faz pikler tespit edilmiş, ancak pik şiddetleri farklılık göstermiştir. Song vd.’nin $Mg_2Ni_{0.9}Ti_{0.1}$ alaşımı ile yapmış oldukları çalışmada (W.-j. Song vd., 2013) benzer şekilde Mg_2Ni fazı baskın olarak ortaya çıkmış ve Mg_2Ni fazına ek olarak Mg, $MgNi_2$ ve Ni_3Ti fazlarının oluştuğu da XRD desenlerinden anlaşılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada Ni_3Ti fazının pik şiddetleri, Ti miktarı arttıkça artmaktadır. Özellikle $42,3^\circ$ ve $46,7^\circ$ kırınım açılarındaki pik şiddetlerinin artması Ni_3Ti fazı miktarını arttığına işaret etmektedir.



Şekil 50. Vakumlu ark yöntemiyle üretilen Ti ikame edilmiş (% at.) $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının X-ışını kırınımı desenleri.

3.2. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Mikroyapıları

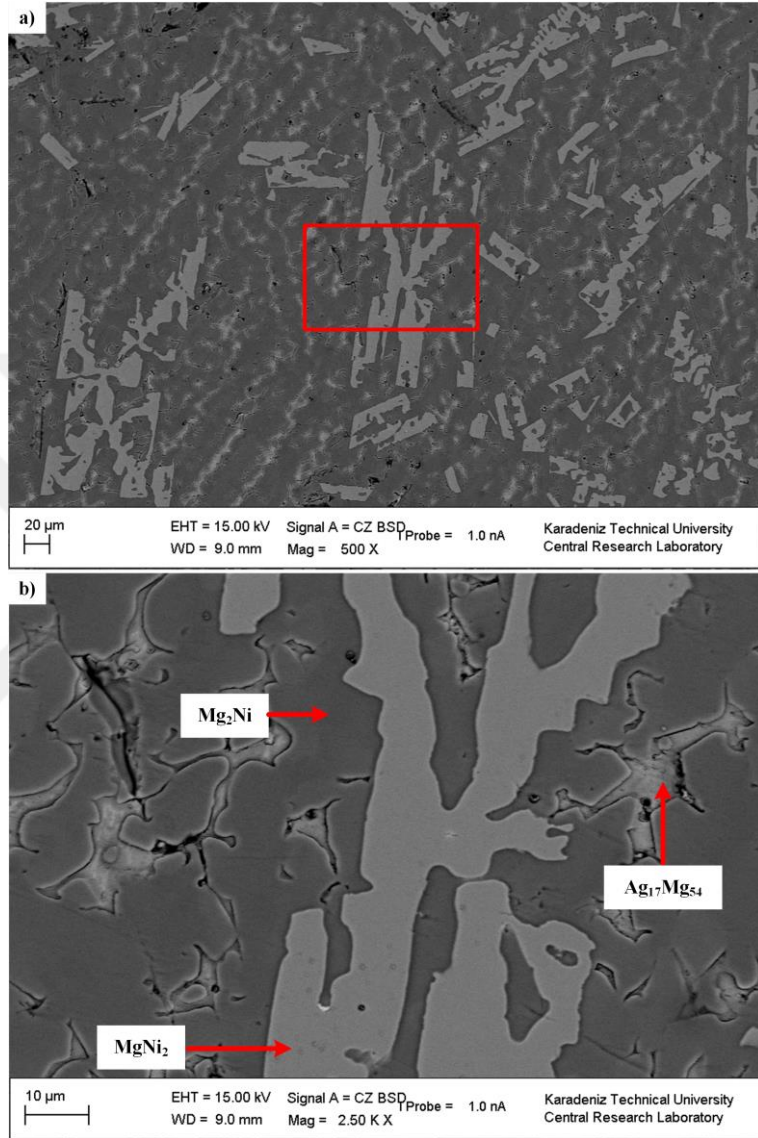
Vakumlu ark ergitme yöntemi ile üretilen Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü alaşımların SEM'den elde edilen mikroyapıları Şekil 51-Şekil 60 arasında verilmiştir. Verilen şekillerde, XRD ile tespit edilen fazlar gösterilmiş ve doğrulanmıştır. Ayrıca, tüm alaşımlar için elementel (EDS) analizler Şekil 61Şekil 70'te verilmiştir. Şekil 51'te verilen Mg_2Ni alaşımının mikroyapısında Mg_2Ni fazı (koyu gri renkte) matris fazı iken, $MgNi_2$ fazının (açık gri renkte) ise nispeten daha düşük oranda olduğu görülmektedir. Mg fazının (siyah-gri karışımı) ise Mg_2Ni fazı tane sınırlarında olduğu belirlenmiştir.



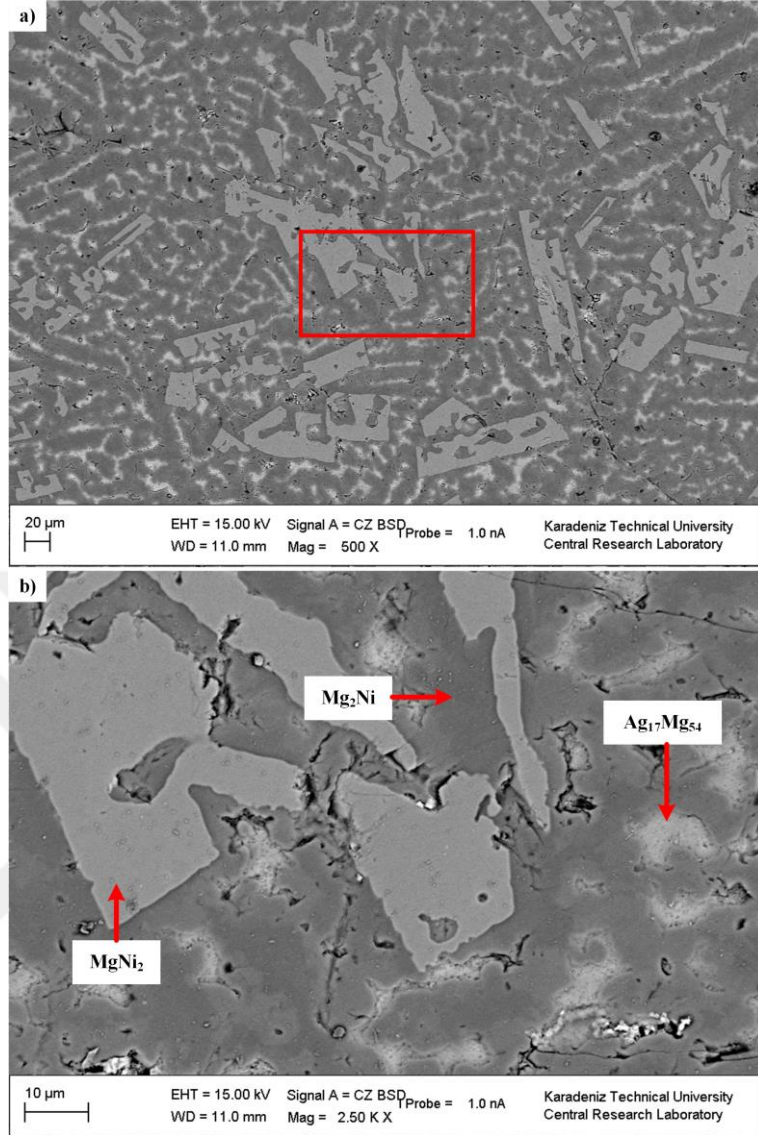
Şekil 51. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg₂Ni alaşımasının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

Şekil 52-Şekil 54'de Ag ikame edilmiş Mg_(2-x)NiAg_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımların SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. XRD'de analizi ile (Şekil 47) belirlenen Mg₂Ni, MgNi₂ ve Ag₁₇Mg₅₄ fazları yüksek büyütmedeki şekil üzerinde işaretlenmiştir. Mg₂Ni alaşımı ile kıyaslandığında; burada Mg₂Ni fazı bir bütün şeklinde oluşmuş ve tane sınırlarında herhangi bir şekilde Mg fazı oluşmamıştır. Mg fazı yerine, Ag₁₇Mg₅₄ fazı mikroyapıda diğer fazlarla birlikte yer almıştır. Ayrıca, MgNi₂ fazının nispeten daha büyük boyutlu olduğu gözlenmiştir. Farklı oranlarda Ag ikame edilmiş

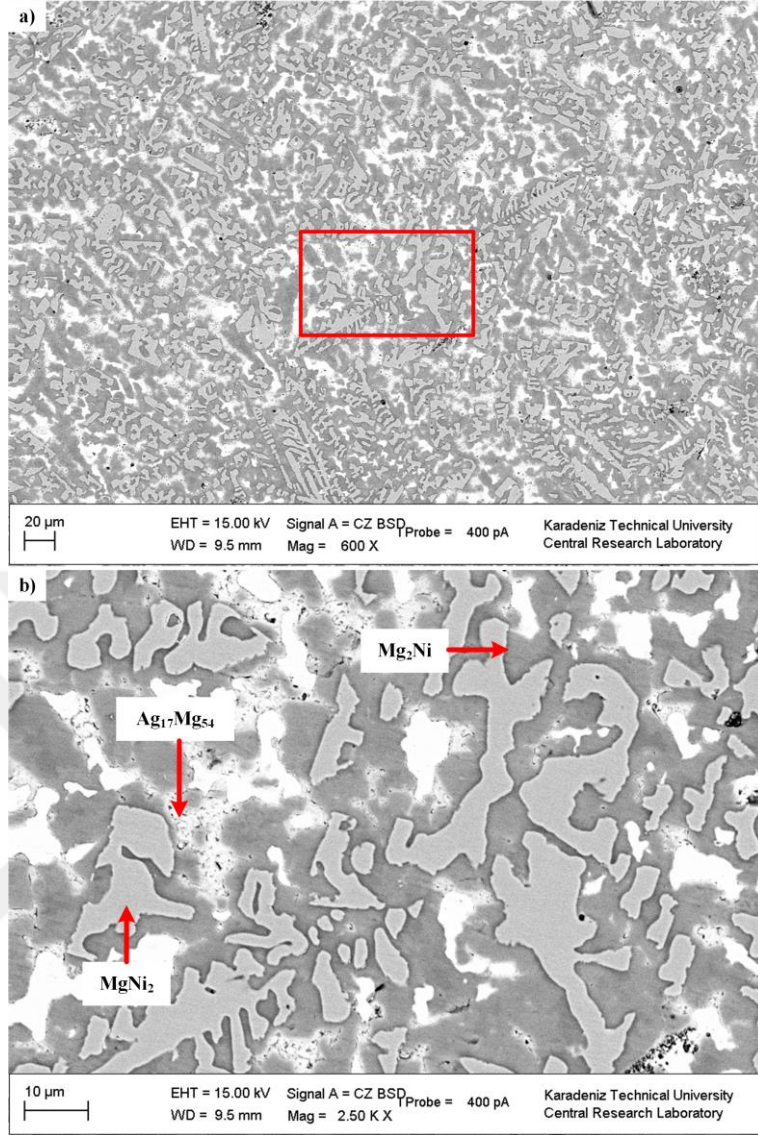
alaşımlar birbirleriyle kıyaslandığında, Ag miktarının artmasıyla $Ag_{17}Mg_{54}$ fazı miktarının da belirgin şekilde arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 52. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.95}NiAg_{0.05}$ alaşımlarının SEM’den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.



Şekil 53. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

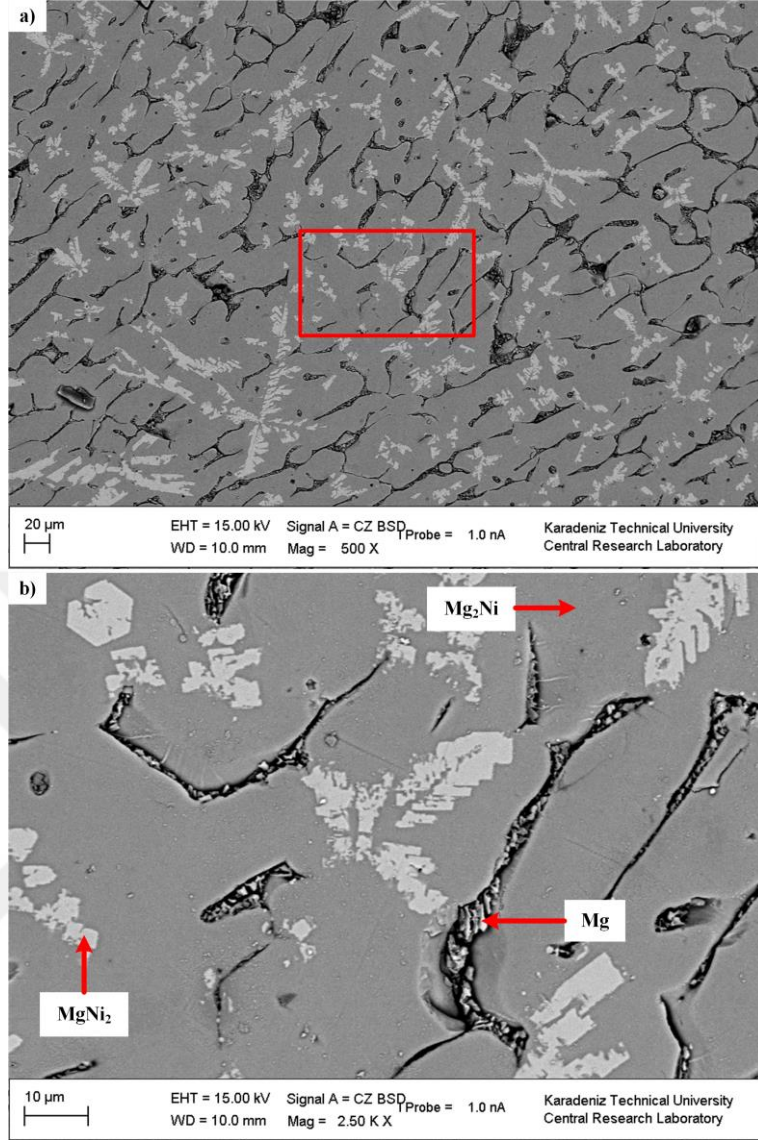


Şekil 54. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

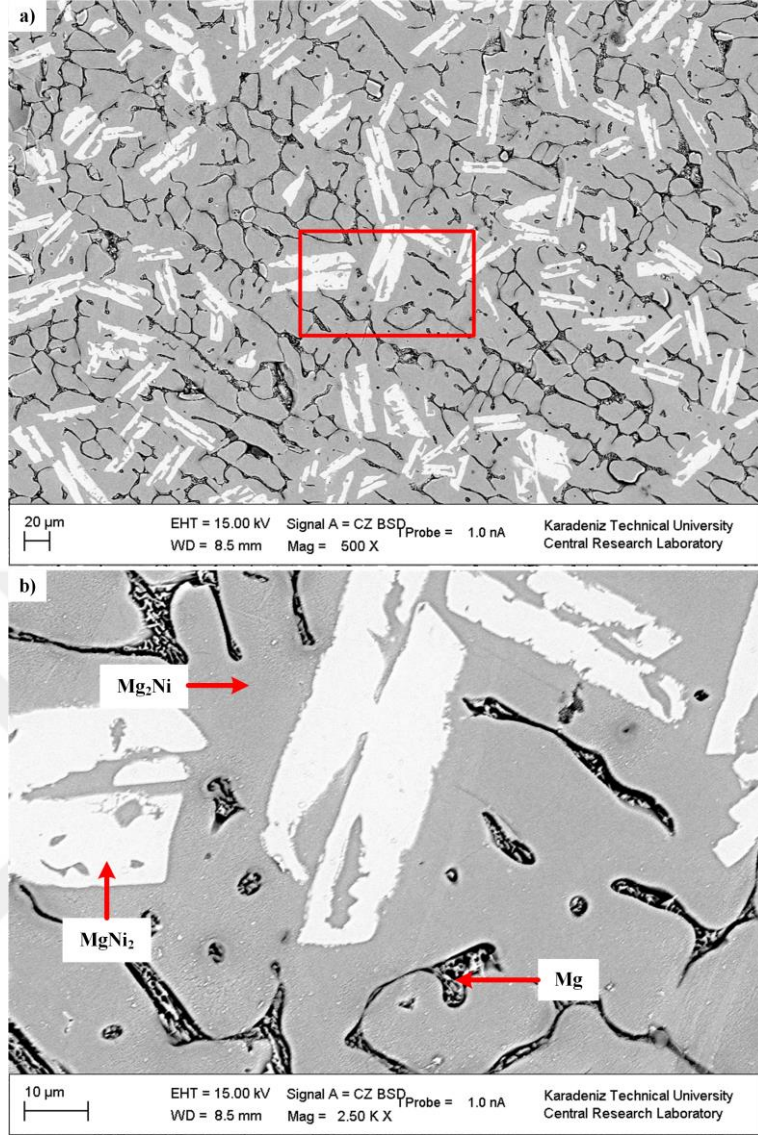
Fe ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların SEM'den elde edilmiş mikroyapı görüntüleri Şekil 55-Şekil 57'da sunulmuştur. Her üç alaşım birbirine yakın mikroyapı görüntüsü vermiştir. Ayrıca, Fe ikame edilmiş alaşıma ait mikroyapılar Şekil 51'te Mg_2Ni alaşımı için verilen mikroyapıya benzerlik göstermektedir. Mikroyapılar Mg_2Ni fazının dışında $MgNi_2$ ve Mg fazlarını içermektedir. Şekil 49'de Fe ikame edilmiş alaşımlar için verilen XRD analizi sonuçları burada sunulan mikroyapılar ile uyumludur. XRD desenlerinde görülen Mg fazına ait piklerin şiddetinin nispeten düşük olması, mikroyapıda tane sınırlarında düşük oranda oluşan Mg fazını doğrulamaktadır. Elde edilen

mikroyapıların ve XRD faz analizlerinin Fe ihtiva eden herhangi bir intermetalik fazı içermemesi Fe'in yapı içerisinde çözündüğünü göstermektedir. $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarında, Fe miktarının değişmesiyle, Mg_2Ni fazında ve tane sınırlarında oluşan Mg fazında büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak Fe miktarının artmasıyla, açık gri renkte oluşan $MgNi_2$ fazının morfolojisinde değişiklik gözlenmiştir. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ alaşımındaki $MgNi_2$ fazı nispeten dağınık ve küçük boyutlu olarak mikroyapıda yer almıştır. $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımında (Fe miktarı %0,05'ten %0,1'e artmış) ise $MgNi_2$ fazı nispeten birleşik halde ve daha büyük boyutlu olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca, ilgili fazın morfolojisi de değişerek dikdörtgen şeklini almıştır. Fe miktarının %0,2'ye yükselmesiyle oluşan $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ ve $MgNi_2$ fazlarının boyutlarının belirgin şekilde büyüdüğü tespit edilmiştir.

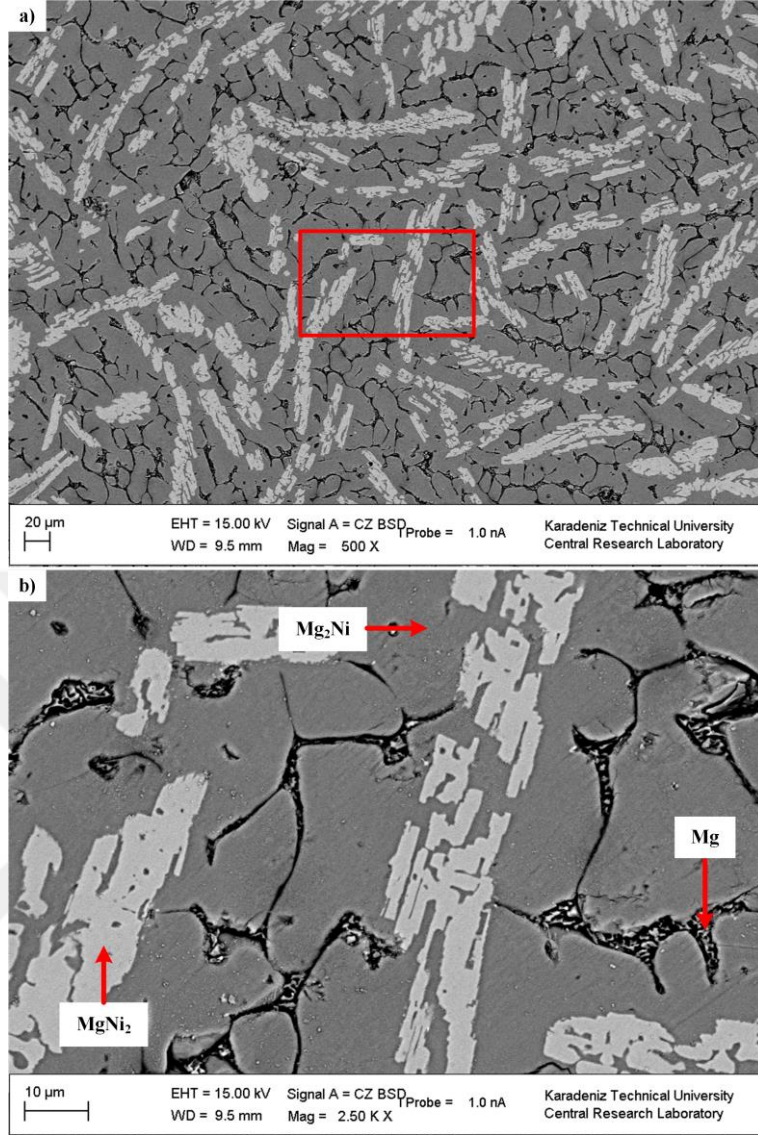




Şekil 55. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.95}NiFe_{0.05}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.



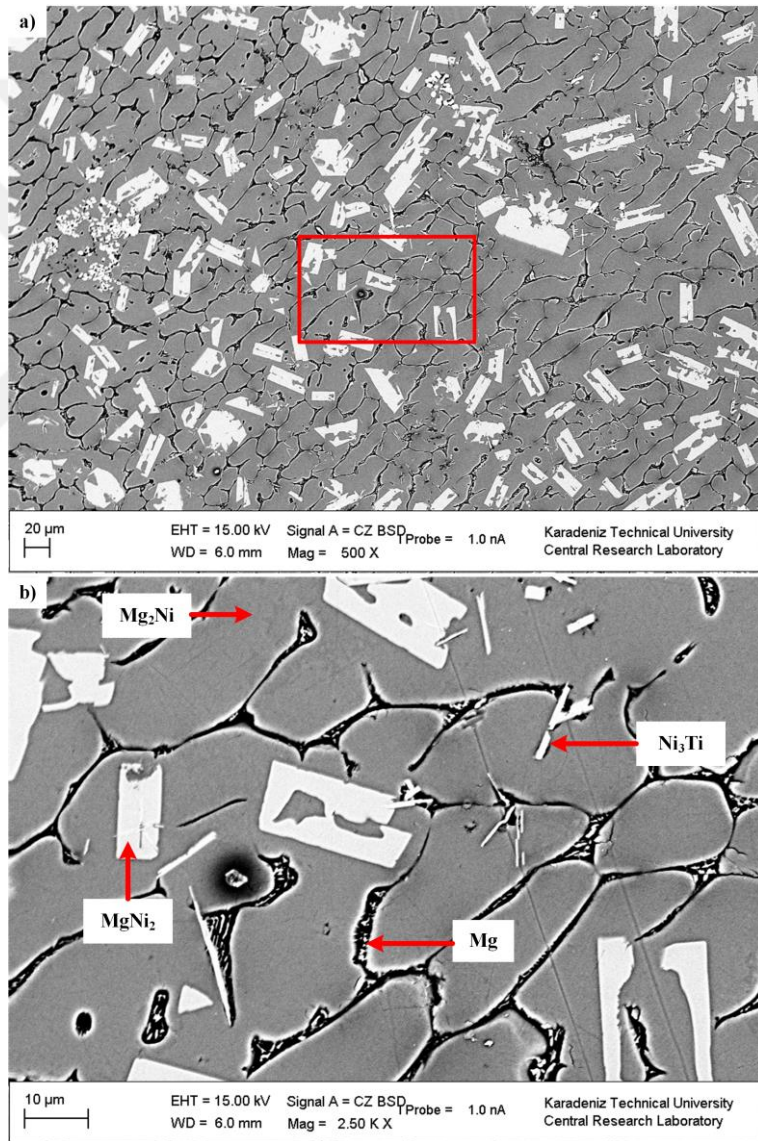
Şekil 56. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.90}NiFe_{0.1}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.



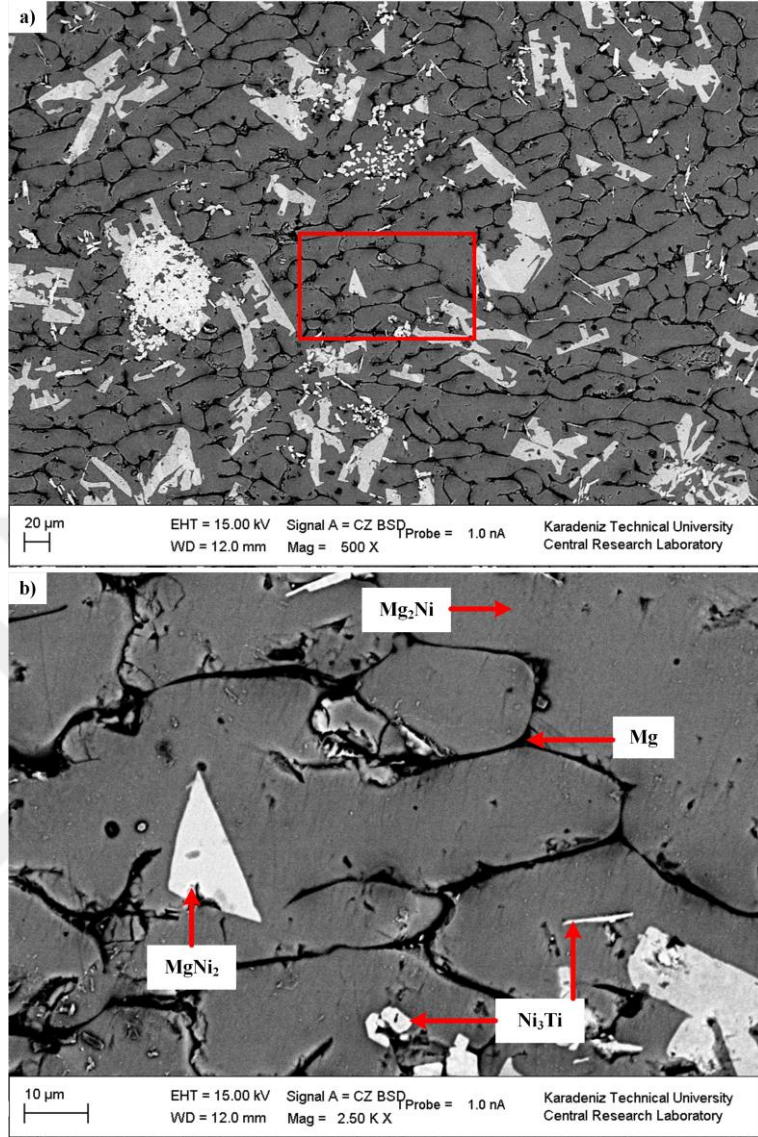
Şekil 57. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.80}NiFe_{0.2}$ alaşıımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

$Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) içeren alaşımların SEM'den üretilen mikroyapı görüntüleri Şekil 58-Şekil 60'da verilmiştir. Ti ikame edilmiş alaşımlarda oluşan 4 farklı faz daha önce XRD analizi ile belirlenmiştir (Şekil 50). Bu fazların tamamı SEM mikroyapılarında ortaya çıkartılmış ve şekil üzerinde işaretlenmiştir. Mikroyapılarda ana faz olarak belirlenen Mg_2Ni fazının dışında, $MgNi_2$, Mg fazları ile intermetalik Ni_3Ti fazı oluşmuştur. Mg_2Ni alaşıımına benzer şekilde, Mg_2Ni matris fazı koyu gri renkte; $MgNi_2$ fazı açık gri renkte, dikdörtgen şekilli ve Mg_2Ni matris fazının üzerinde ve Mg fazı siyah-gri karışımı renkte ve tane sınırlarında tespit edilmiştir. Dördüncü faz olarak bulunan Ni_3Ti

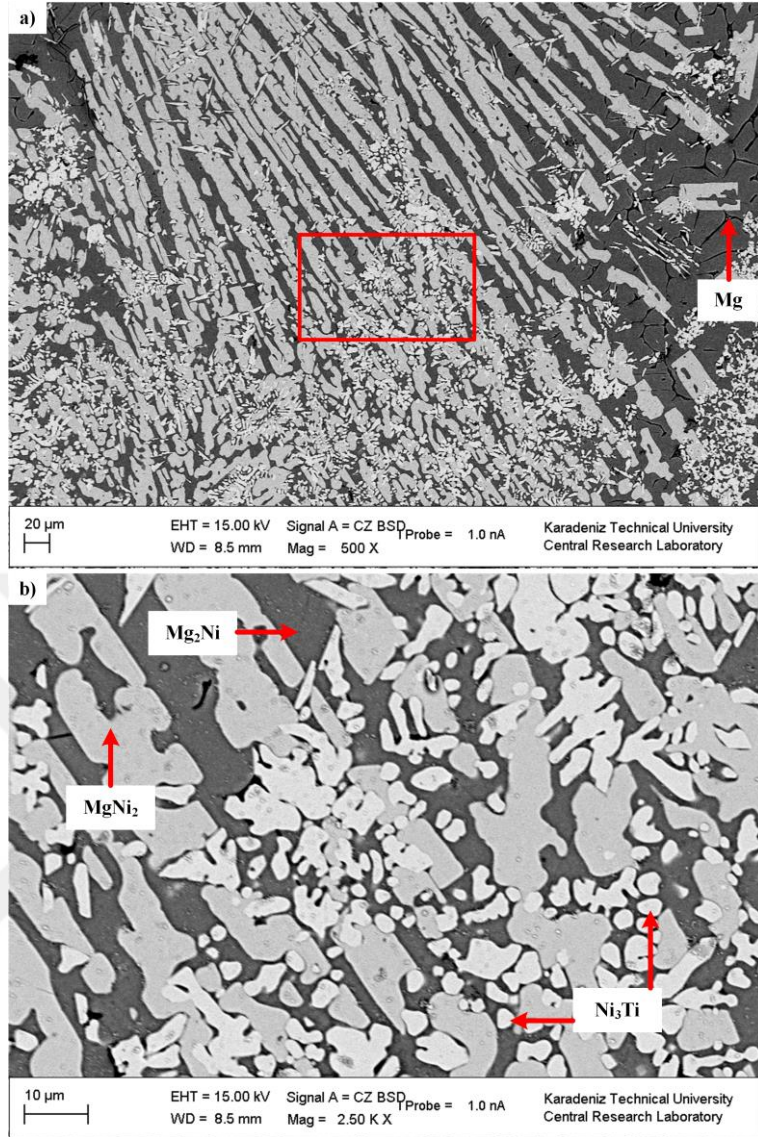
intermetalik fazı beyaza yakın renkte ve çok küçük parçacıklar halinde ortaya çıkmıştır. Özellikle $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımında çok küçük miktarlarda, değişik morfolojilerde ve rastgele dağılım göstermiştir. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ alaşımının mikroyapısı $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımına benzer şekildedir. Ancak, $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımının mikroyapı görüntüsünde (Şekil 60) $MgNi_2$ ve Ni_3Ti intermetalik fazlarının miktarının belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Buna ilaveten, $MgNi_2$ fazının morfolojisi belirgin şekilde büyümüş ve ince uzun şekle dönüşmüştür. Ni_3Ti fazı ise küçük parçalar halinde tüm yapıya homojen bir şekilde dağılmıştır.



Şekil 58. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

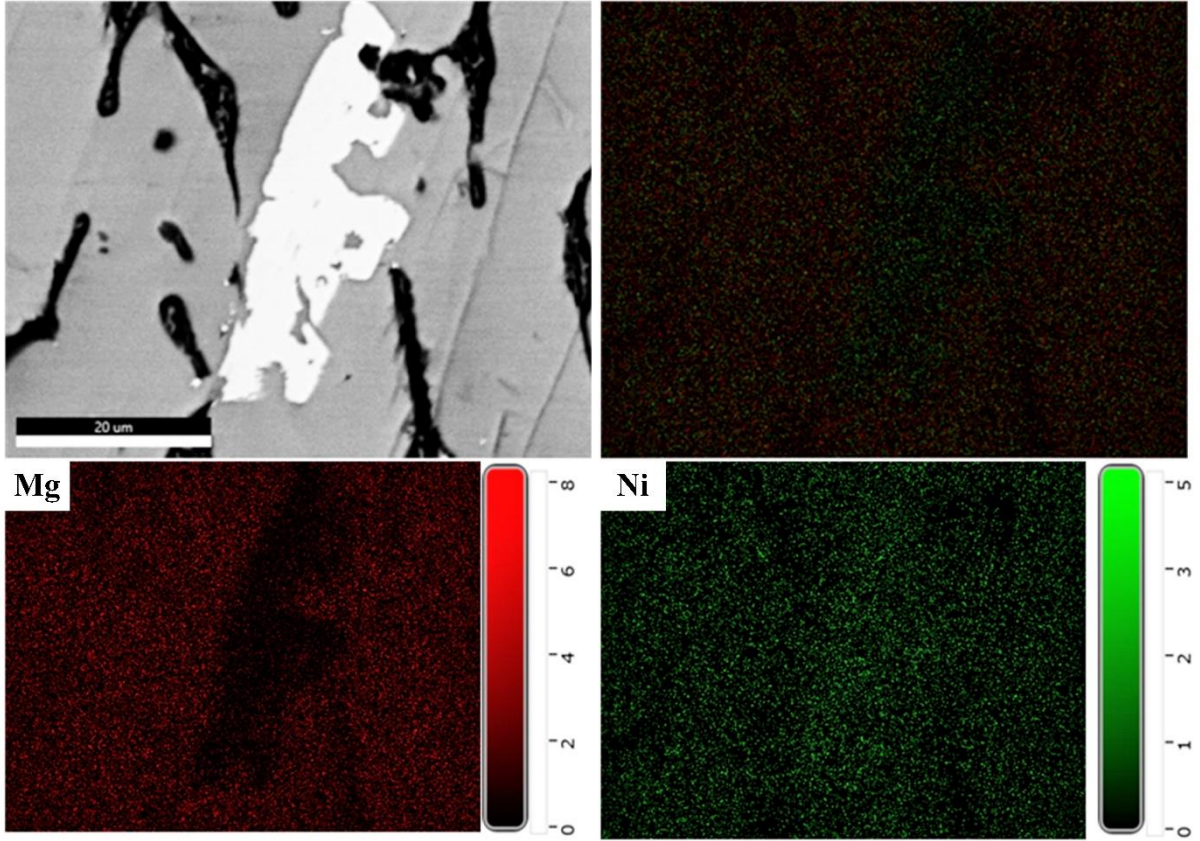


Şekil 59. Ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.90}NiTi_{0.1}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.



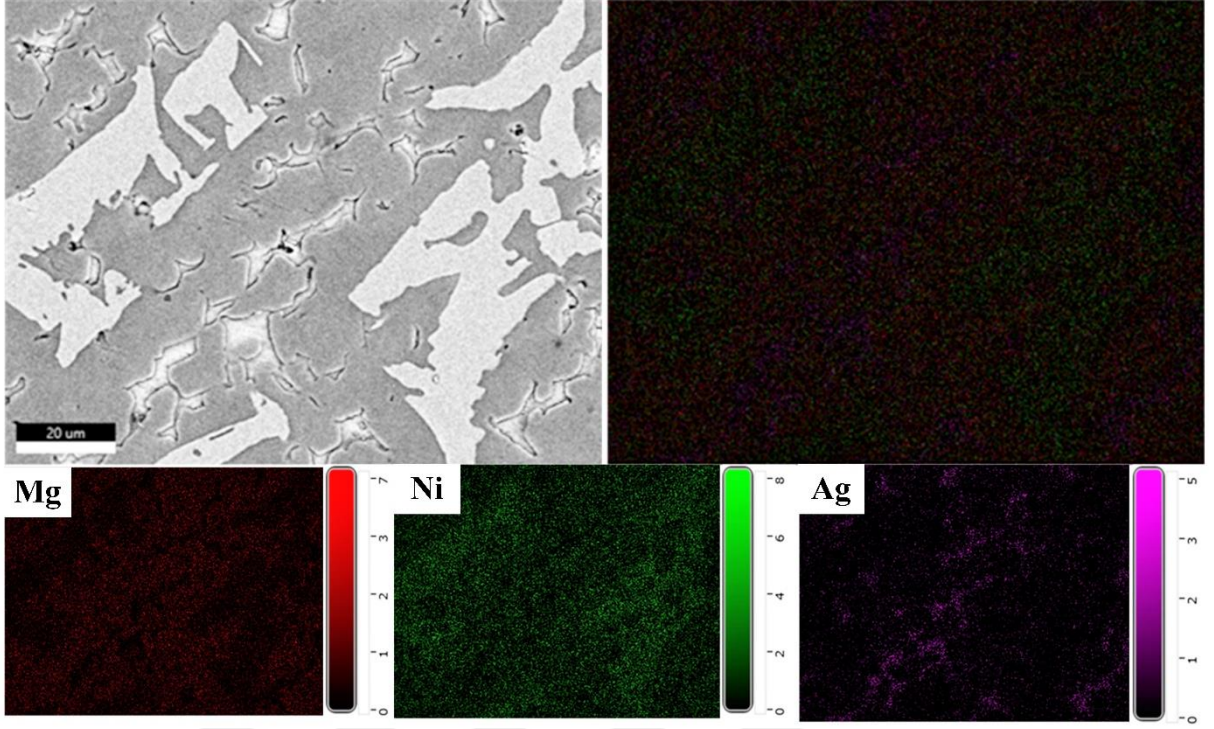
Şekil 60. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.80}NiTi_{0.2}$ alaşımının SEM'den elde edilen mikroyapıları. (a) Küçük büyütmedeki yapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

Şekil 61'de Mg_2Ni alaşımına ait SEM-EDS elementel harita analizi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, Mg_2Ni matris fazının üzerindeki Mg (kırmızı renkte) ve Ni (yeşil renkte) elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığıdır. Açık gri renkteki $MgNi_2$ fazının görüntüsünde ise Ni elementinin ağırlıkta olduğu, Mg elementinin ise nispeten az olduğu fark edilmektedir. Tane sınırlarındaki düşük miktardaki Mg fazı ile ilgili olarak belirgin bir renk farkı tespit edilememiştir.

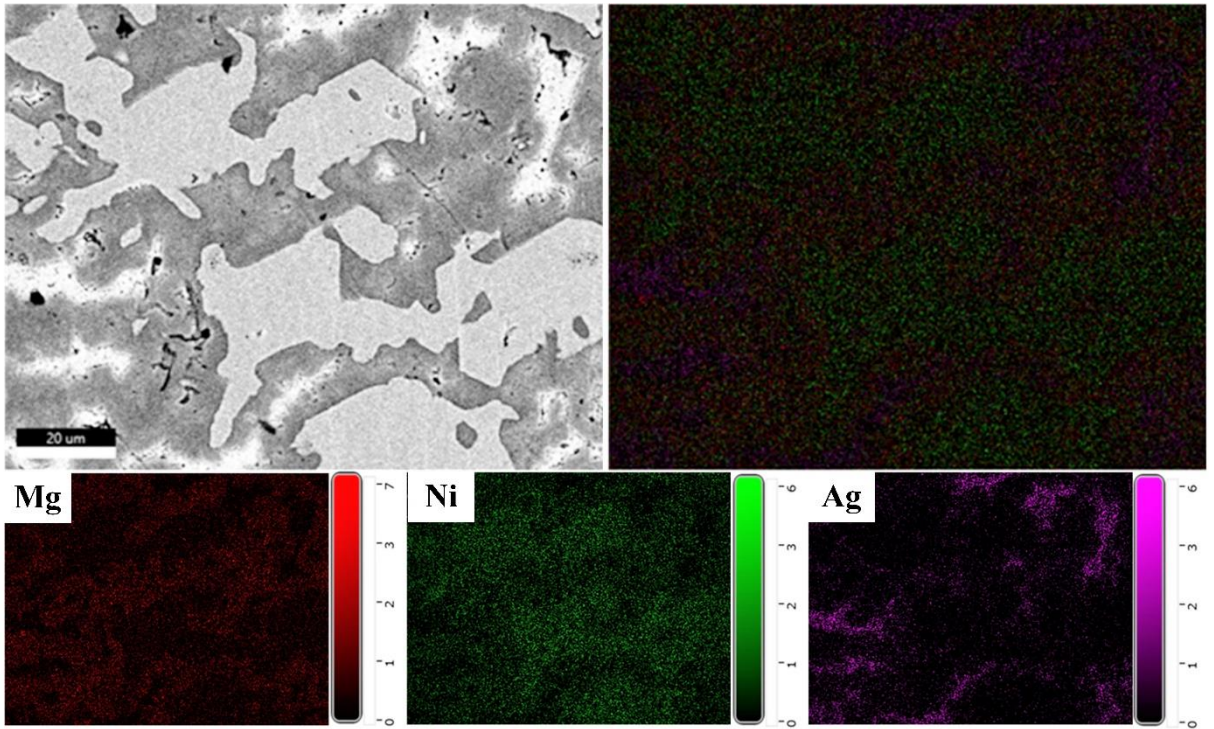


Şekil 61. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg_2Ni alaşımasının SEM-EDS elementel harita analizi.

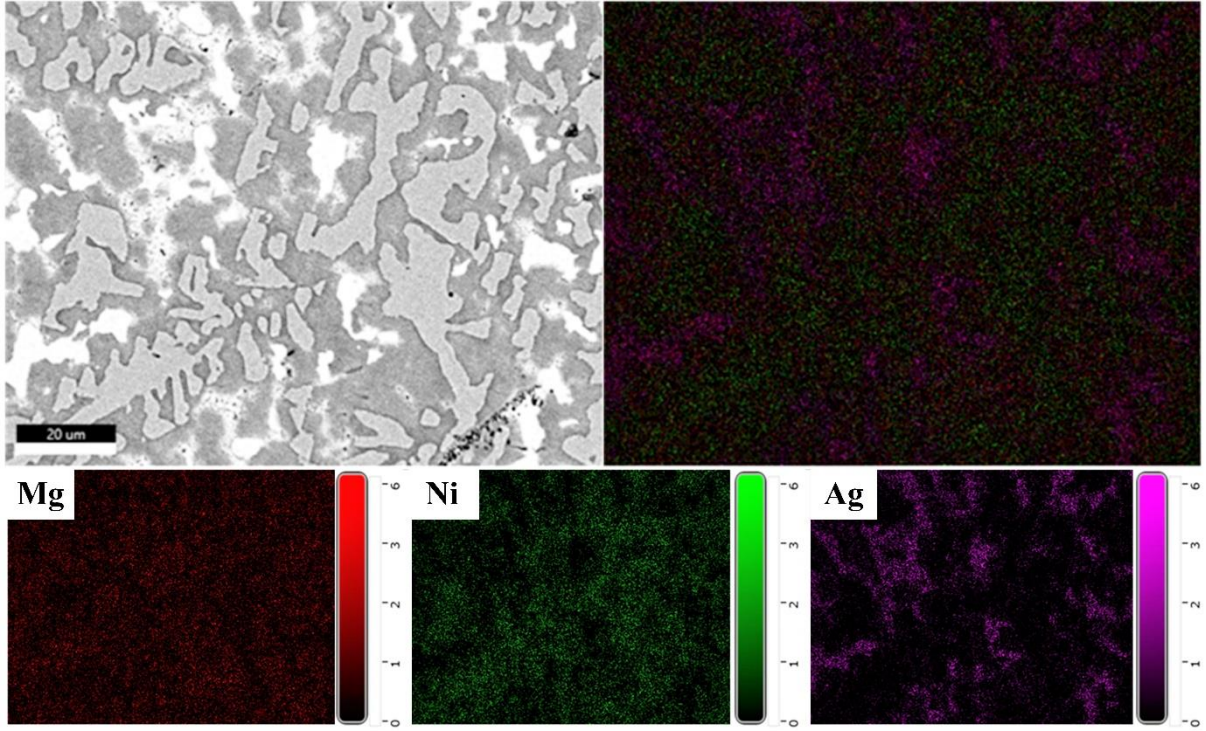
$Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarına ait SEM-EDS elementel harita analizi sonuçları Şekil 62-Şekil 64’de sunulmuştur. Tüm Ag ikame edilmiş alaşımlarda mevcut bulunan 3 farklı faz EDS elementel haritalarında belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımındaki $Ag_{17}Mg_{54}$ fazı düşük miktarda bulunurken, $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımında ise daha belirgindir. %0,05 Ag, %0,1 Ag ve %0,2 Ag alaşımlarına ait EDS fotoğraflarında Ag’ün homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir.



Şekil 62. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.95}NiAg_{0.05}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

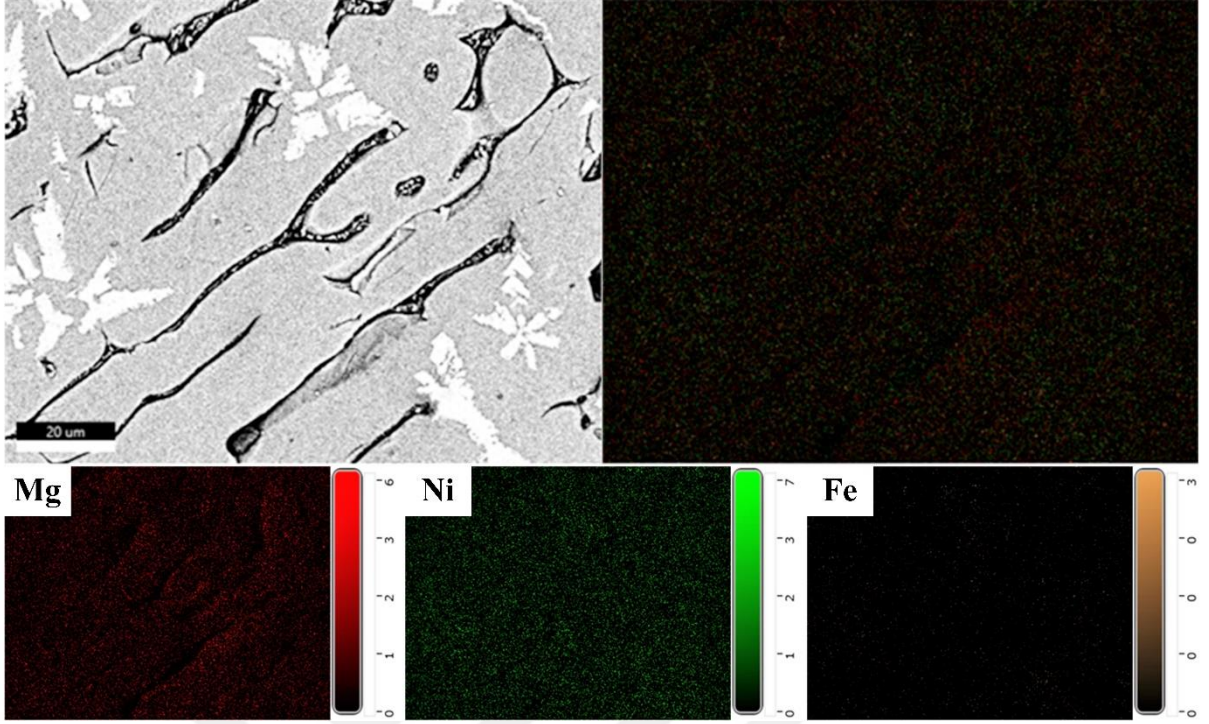


Şekil 63. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.90}NiAg_{0.1}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

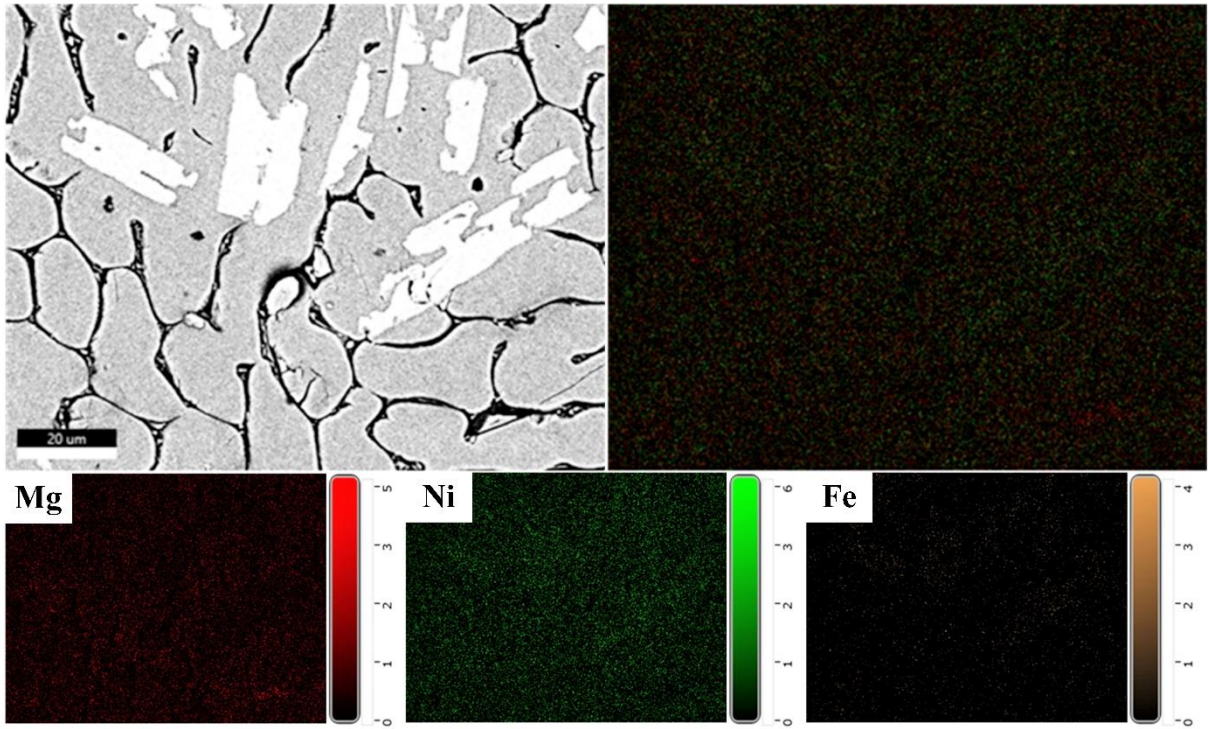


Şekil 64. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

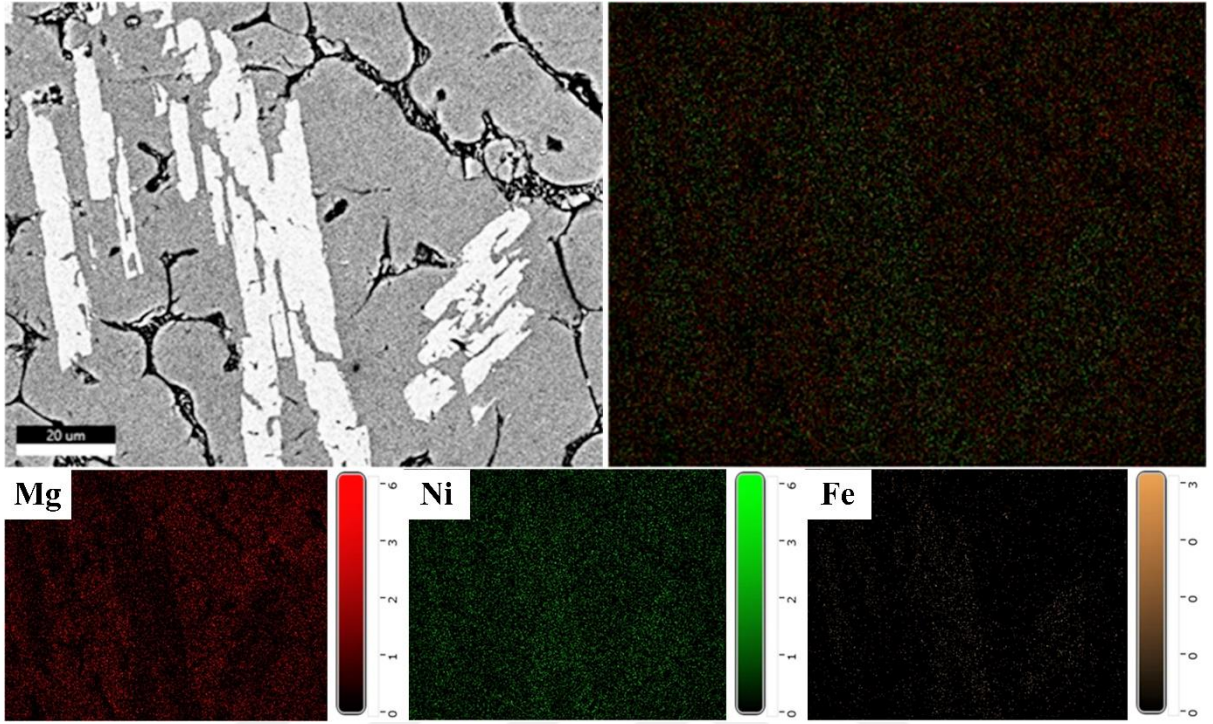
Fe ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların SEM-EDS elementel harita analizleri Şekil 65-Şekil 67’te verilmiştir. EDS analizlerinde Mg, Ni ve Fe elementlerinin yapı içerisinde homojen dağıldığı ve Fe’nin tüm fazlar içerisinde çözündüğü anlaşılmaktadır. Buna ilaveten, Fe’in $MgNi_2$ fazı içerisinde daha fazla çözündüğü, özellikle $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımına ait EDS analizinden (Şekil 67) anlaşılmaktadır.



Şekil 65. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

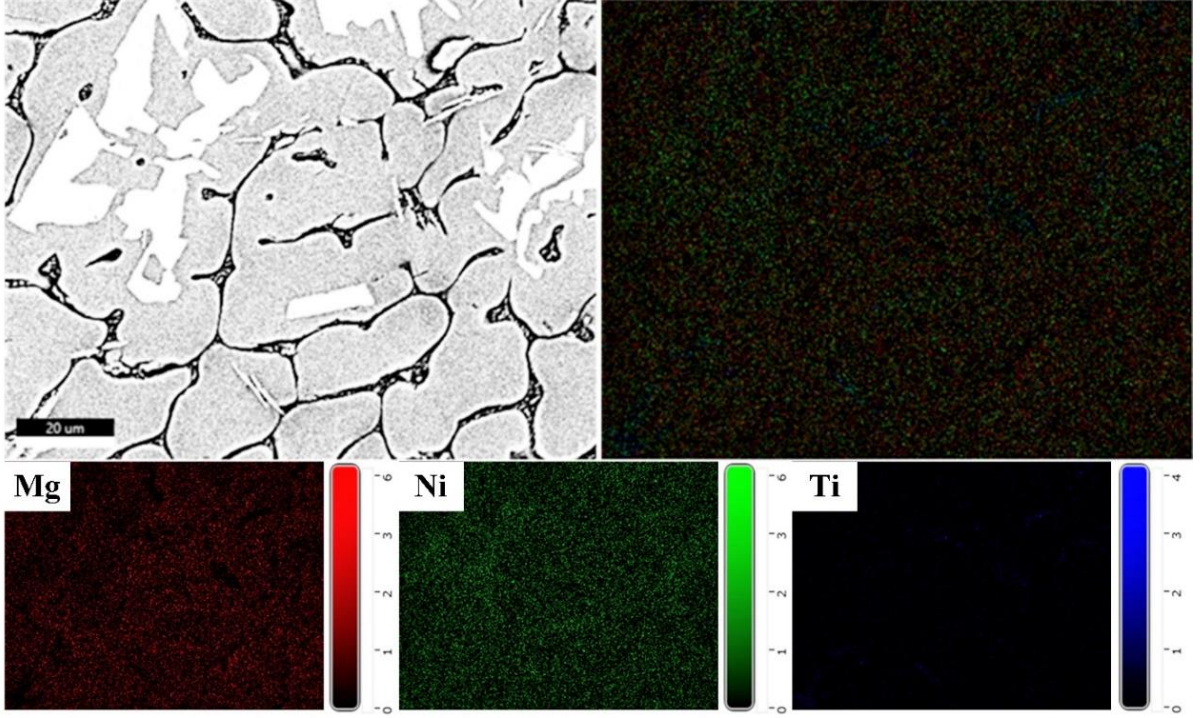


Şekil 66. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

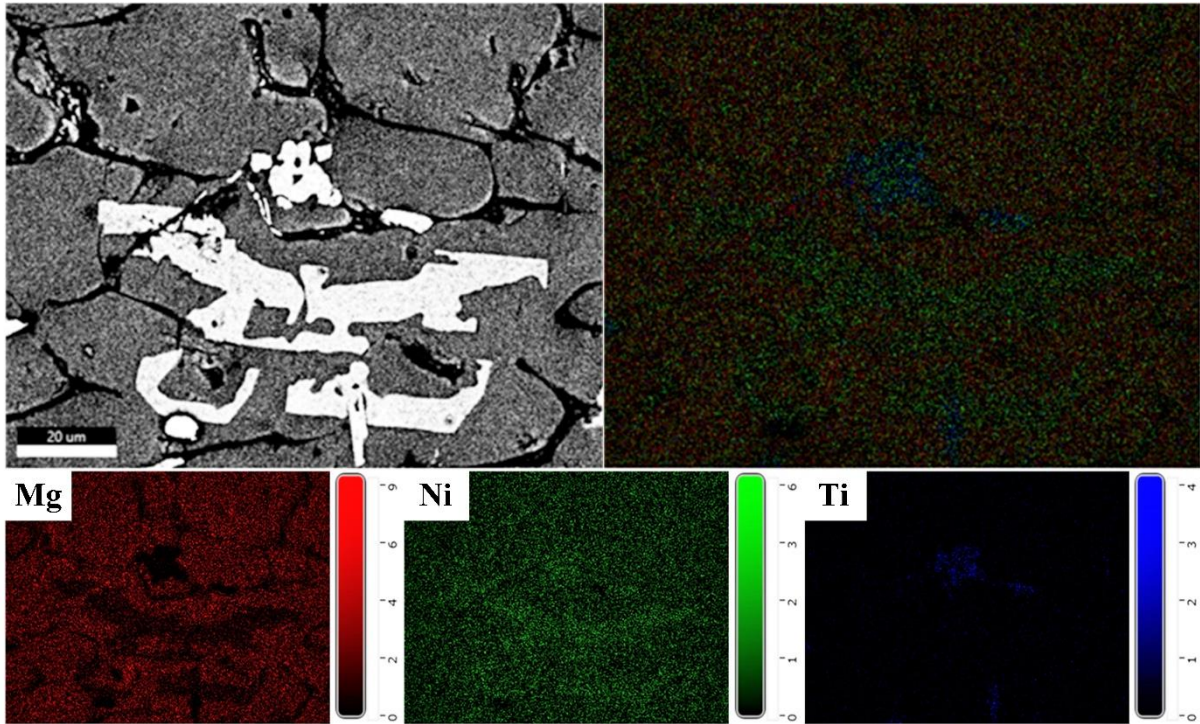


Şekil 67. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

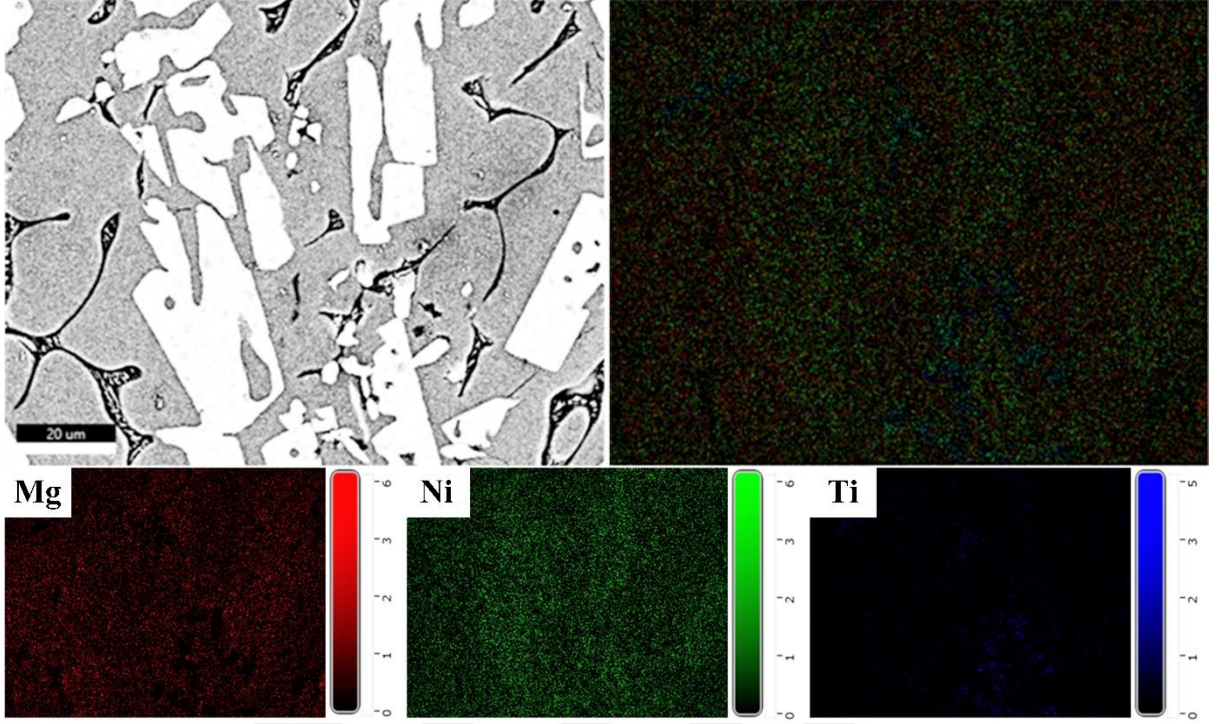
Şekil 68-Şekil 70’te Ti ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının SEM’den elde edilen EDS elementel harita analizi sonuçları gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, Mg, Ni ve Ti elementleri mikroyapı içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Ancak, Ti elementi, tüm fazlar içerisinde homojen bir dağılım göstermekle birlikte, Ni_3Ti intermetalik fazının bulunduğu bölgelerde daha fazla yoğunlaşmıştır.



Şekil 68. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.



Şekil 69. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1.90}NiTi_{0.1}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi

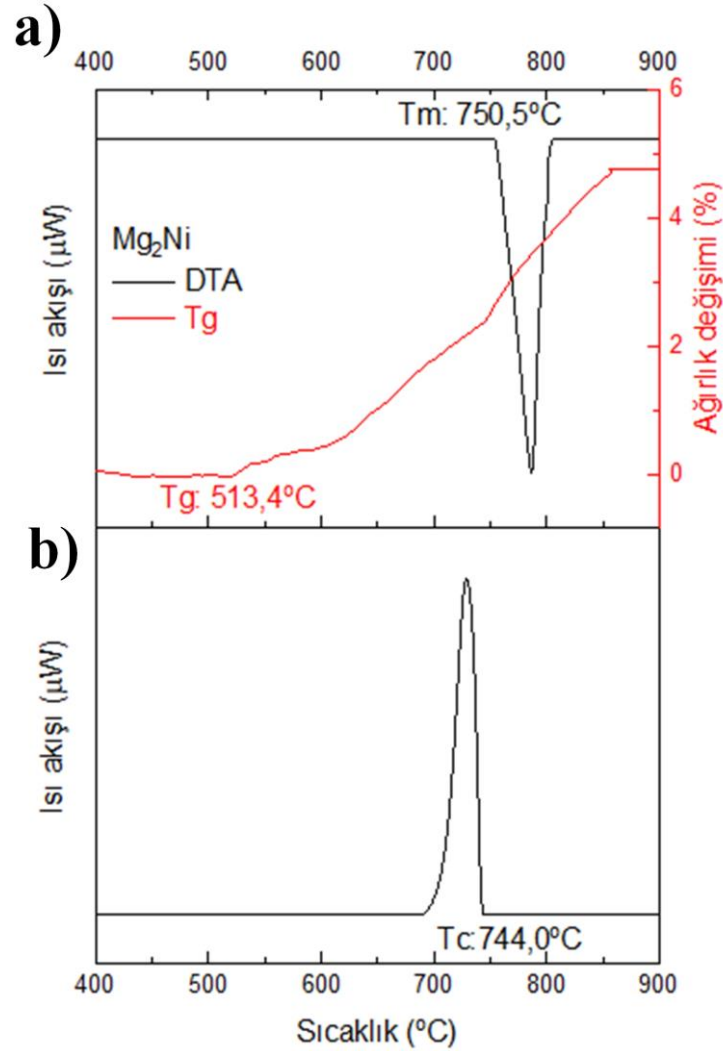


Şekil 70. Vakumlu ark ergitme yöntemiyle üretilen $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımının SEM-EDS elementel harita analizi.

3.3. Vakum Ark Ergitmeyle Üretilen Alaşımların Termal Analizleri

Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz (TGA) teknikleri uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 71-74'de sunulmuştur. Mg_2Ni alaşımının DTA ve TGA ısıtma eğrileri ve DTA soğutma eğrisi Şekil 71'de gösterilmiştir. Mg_2Ni alaşımının DTA ısıtma ve soğutma eğrilerinde sadece bir adet pik elde edilmiştir. Bu endotermik pik, Mg-Ni ikili faz diyagramında da görüleceği üzere, Mg_2Ni fazının ergime sıcaklığını göstermektedir. DTA ısıtma eğrisinde (Şekil 71.a) elde edilen pikin başlangıç sıcaklığı (T_m) $750,5$ °C olarak tespit edilmiştir. DTA soğutma eğrisinde ise (Şekil 71.b) pikin başlangıç sıcaklığı (T_c) $744,0$ °C'dir. XRD ve SEM analizlerinde ikinci bir faz olarak belirlenmiş olan $MgNi_2$ fazı, ergime sıcaklığının yaklaşık 1100 °C olmasından dolayı ölçüm aralıkların dışında kalmış ve DTA, TGA analizlerinde tespit edilememiştir. Ayrıca, atmosfer ortamında gerçekleştirilen analizde, Mg_2Ni ikili alaşımında ağırlık artışı ortaya çıkmıştır. TGA analizi ile tespit edilen bu artış, alaşımın oksidasyon dinamiğini göstermektedir. Ağırlık artışının başladığı sıcaklık

(T_g) 513,4 °C'dir. Bu sıcaklıktan başlayan ağırlık artışı, ölçümün gerçekleştirildiği 850 °C'ye kadar devam etmiştir. Toplam ağırlık artışı ise % 4,35 olarak tespit edilmiştir.

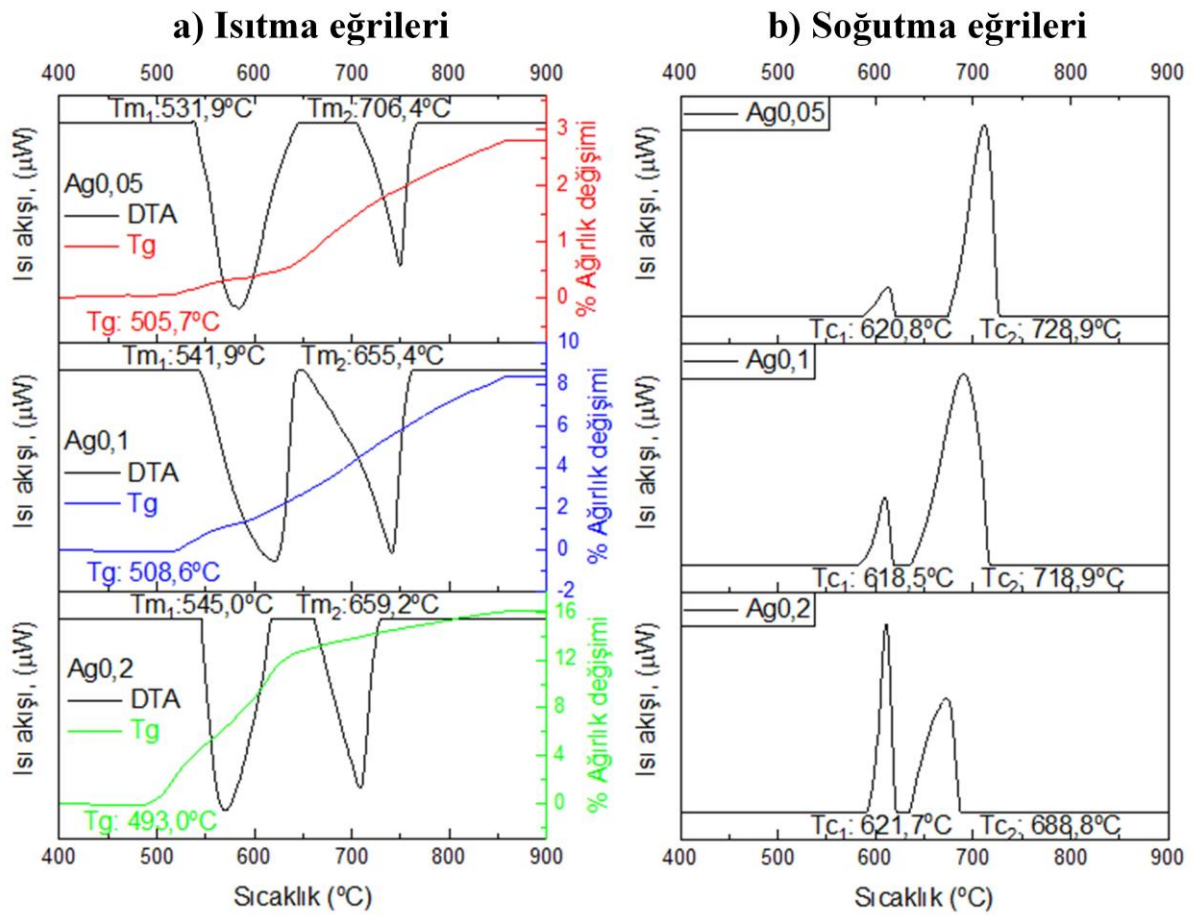


Şekil 71. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen Mg₂Ni alaşımının a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri ve b) DTA soğutma eğrisi.

Ag ikame edilmiş Mg_(2-x)NiAg_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının termal analizleri Şekil 72'de gösterilmiştir. Şekil 72.a'da ısıtma eğrileri, Şekil 72.b'de ise soğutma eğrileri verilmiştir. Hem ısıtma ve hem de soğutma sırasında DTA analizlerinde 2 pik tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin analizleri pik başlama sıcaklıkları üzerinden yapılmıştır. Bu piklerden ilkinin, düşük sıcaklıkta eriyen Ag₁₇Mg₅₄ fazına ait ergime piki olduğu düşünülmektedir. Mg_{1,95}NiAg_{0,05}, Mg_{1,90}NiAg_{0,1} ve Mg_{1,80}NiAg_{0,2} alaşımlarının DTA analizlerinde elde edilen Ag₁₇Mg₅₄ fazına ait ergime piki başlangıç sıcaklıkları (T_{m1}) alaşım

sirasına göre, 531,9 °C, 541,9 °C ve 545,0 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 48’de verilmiş olan Ag-Mg ikili alaşımına ait faz diyagramından, $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının bulunduğu sıcaklıkların 455-493 °C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ag-Mg faz diyagramında, AgMg fazı (katı) ile $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının (sıvı) birleşme aralığı %at. 45-75 Mg içeriğindedir. Bu fazların likidüs eğrisi; $Ag_{17}Mg_{54}$ fazı ergime sıcaklığı olan 500 °C’den başlayıp, AgMg fazı ergime sıcaklığı 800 °C’ye kadar çıkmaktadır. Ayrıca, tüm $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların XRD analizlerinde AgMg fazının, $Ag_{17}Mg_{54}$ fazı ile kısmi uyuşması bu sonucu ortaya koymaktadır. DTA analizi ile tespit edilen bu sıcaklıkların yüksek olmasının sebebi fazlar arasındaki geçişten kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının DTA analizi ile bu sıcaklıklarda tespit edilmesi birinci ergime pikini doğrulamaktadır. Piklerden ikincisi, Mg_2Ni fazına ait ergime pikidir. Ag ikamesi ile elde edilen $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımlarında bulunan Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları (T_{m2}) sırasıyla 706,4 °C, 655,4 °C ve 659,2 °C’dir. İkili Mg_2Ni alaşımı ile kıyaslandığında; $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımının ergime başlangıç sıcaklığı 50 °C azalırken, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımları için ise yaklaşık 100 °C azalma görülmüştür. Ag miktarı arttıkça, T_{m1} değerlerinde ($Ag_{17}Mg_{54}$ fazının ergime başlangıç sıcaklıkları) büyük bir değişim olmazken, T_{m2} değerleri (Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları) ise azalmıştır. Soğutma sırasında yapılan DTA analizinde iki adet pik tespit edilmiştir. Elde edilen ilk pik, Mg_2Ni fazının katılma piki iken, ikinci pik ise $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının katılma pikini temsil etmektedir. Mg_2Ni fazının katılma başlangıç sıcaklığı T_{c2} ve $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının katılma başlangıç sıcaklığı ise T_{c1} ile gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıktan soğutulan $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımlarında oluşan Mg_2Ni fazına ait birinci pikte katılma başlangıç sıcaklıkları (T_{c2}), alaşım sırasına göre 728,9 °C, 718,9 °C ve 688,8 °C’dir. Yine bu alaşımlarda oluşan $Ag_{17}Mg_{54}$ fazına ait ikinci pikte katılma başlangıç sıcaklıkları (T_{c1}), alaşım sırasına göre 620,8 °C, 618,5 °C ve 621,7 °C olarak tespit edilmiştir. Isıtma sırasında elde edilen pik değerlerine benzer şekilde, $Ag_{17}Mg_{54}$ fazının katılmaya başladığı sıcaklıklar (T_{c1}) neredeyse aynı elde edilmiştir. Buna karşın, Mg_2Ni fazının katılmaya başladığı sıcaklıklarda (T_{c2}), artan Ag miktarına bağlı olarak yaklaşık 40 °C’lik bir azalma gözlenmiştir. Hem ısıtma ve hem de soğutma sırasında, artan Ag miktarına bağlı olarak meydana gelen bu azalma, $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının kısmen amorf yapıda elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, TGA analizinde, tüm $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımları için ağırlık değişimlerinin başladığı sıcaklık (T_g) yaklaşık 500 °C civarındadır. Ag miktarı arttıkça, $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve

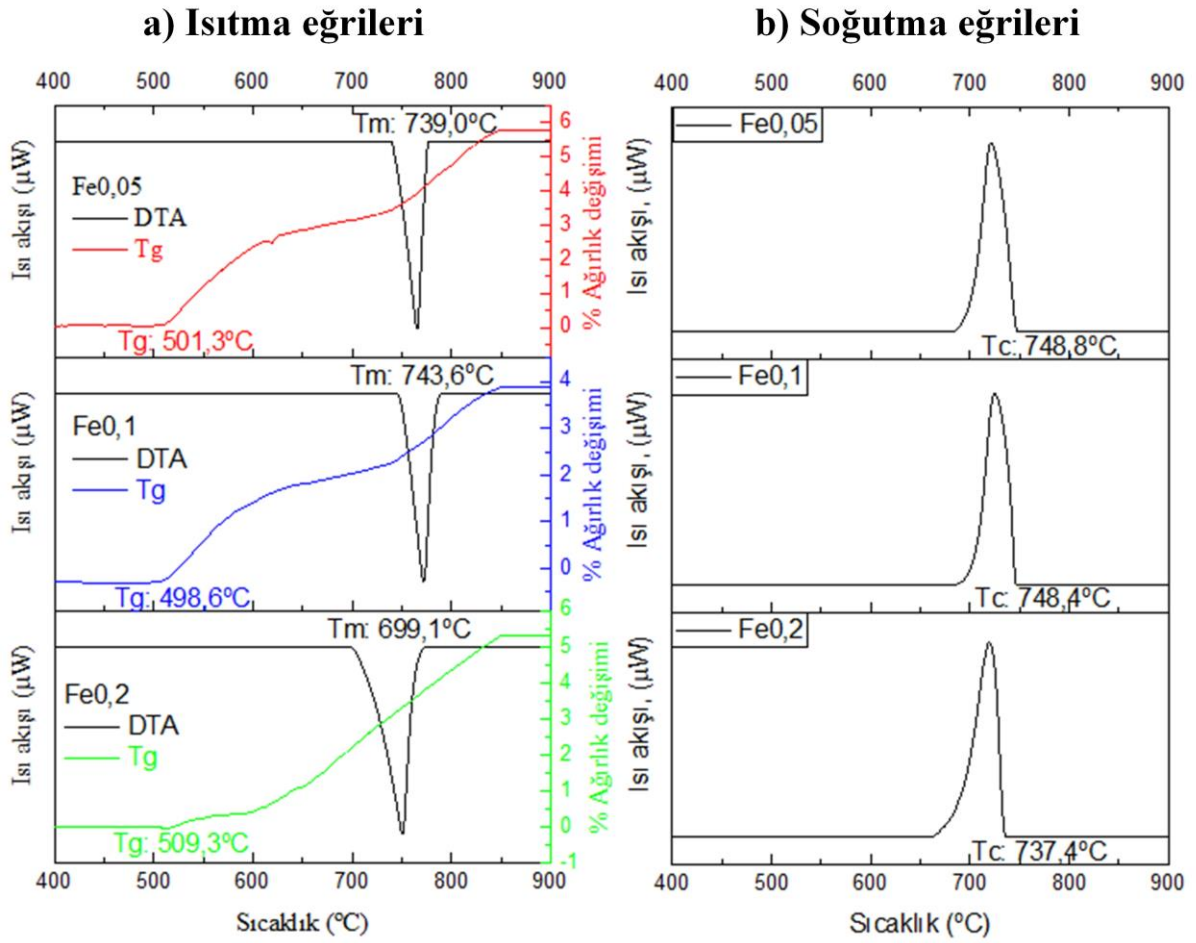
$Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımlarının TGA ağırlık değişimleri artmıştır. Bu ağırlık değişimleri $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımı için %2,8, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ alaşımı için %8,3 ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımı için %16 olarak kaydedilmiştir. Ağırlıktaki değişimin en önemli sebebi, artan Ag miktarına bağlı olarak $Ag_{17}Mg_{54}$ faz oranının artmasıdır. Terlicka vd.'nin yaptıkları çalışmada (Terlicka vd., 2021), Ag'e Mg ilavesinin termal genişleme katsayısında bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Ürettikleri 6 farklı Ag-Mg alaşımından %at. $Ag_{40}Mg_{60}$ alaşımı en hızlı termal genişlemeyi gösteren alaşım olmuştur. Bu durum iç yapıda oluşan AgMg fazına atfedilmiştir.



Şekil 72. Ag ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.

Şekil 73'te $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarına ait DTA ve TGA ısıtma ve DTA soğutma grafikleri sunulmuştur. DTA analizlerinde, ısıtma ve soğutma sırasında birer pik tespit edilmiştir. Tespit edilen pikler Mg_2Ni fazına ait ergime ve katılaşma pikleridir. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımlarının Şekil 73.a'da verilen DTA

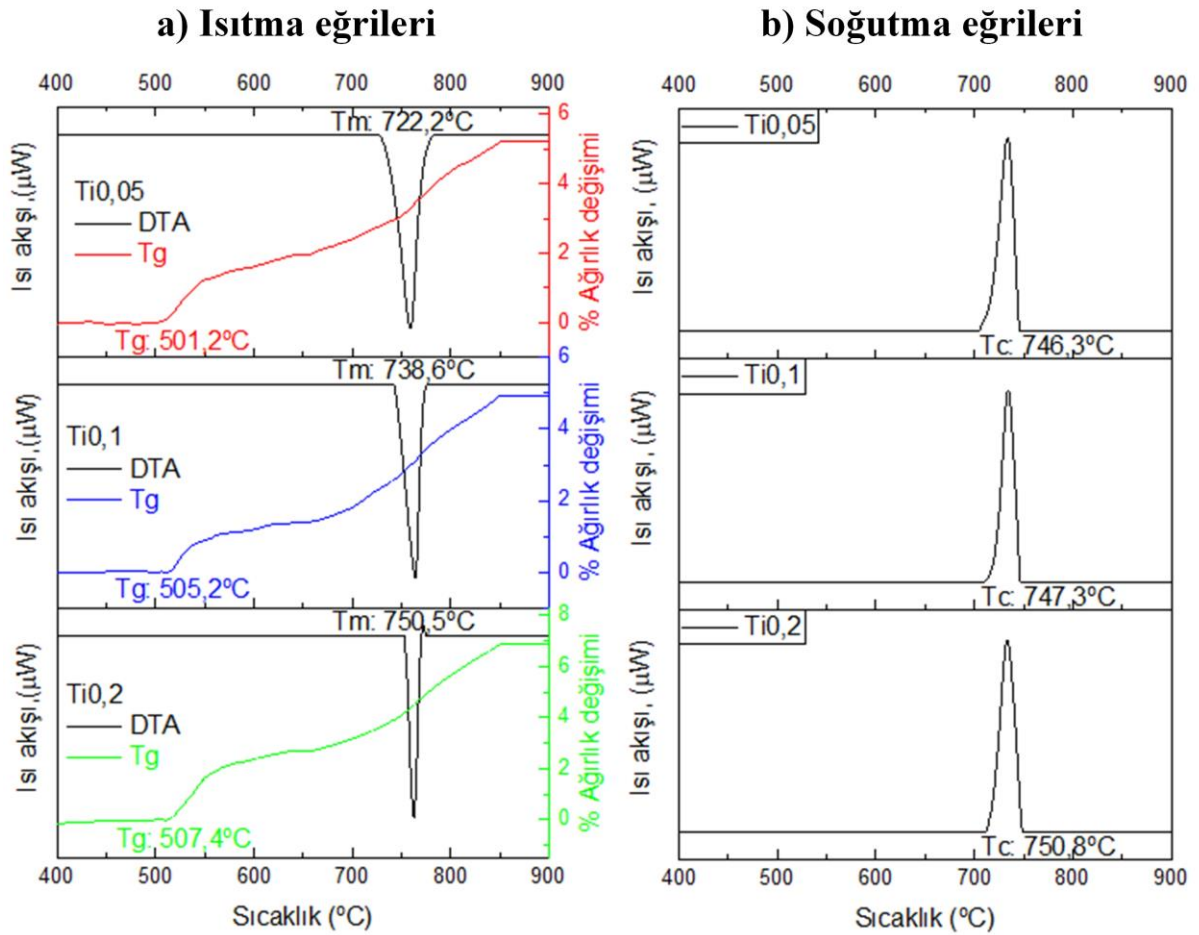
ısıtma eğrilerinde, Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları (T_m) alaşım sırasına göre 739,0 °C, 743,6 °C ve 699,1 °C olarak belirlenmiştir. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımlarında oluşan Mg_2Ni fazının T_m sıcaklıklarında, faz diyagramında belirlenmiş olan ergime sıcaklığına göre herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ancak, $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımında oluşan Mg_2Ni fazının faz diyagramındaki ergime sıcaklığına göre T_m sıcaklığı yaklaşık 40 °C azalma sergilemiştir. Ayrıca, $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımlarına ait Mg_2Ni fazının T_m sıcaklığı, Mg_2Ni ikili alaşımının Mg_2Ni fazının T_m sıcaklığı ile birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. Ancak, $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımına ait Mg_2Ni fazının T_m sıcaklığı, Mg_2Ni ikili alaşımına ait Mg_2Ni fazına göre yaklaşık 50 °C azalma göstermiştir. XRD’de Mg fazına ait pik şiddetinin çok düşük olması bu fazın DTA analizinde tespit edilmesini zorlaştırmıştır. Fe ikame edilmiş alaşımlardaki diğer $MgNi_2$ fazı ise, DSC-DTA-TGA cihazının ölçüm sınırlarının dışında olmasından dolayı tespit edilememiştir. DTA soğutma eğrilerinde ise, $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımlarında, Mg_2Ni fazının katılma başlangıç sıcaklıkları (T_c) alaşım sırasına göre 748,8 °C, 748,4 °C ve 737,4 °C olarak belirlenmiştir. Görüldüğü üzere, bulunan sıcaklık değerleri arasında büyük bir fark ortaya çıkmamıştır. Tüm Fe ikameli alaşımların ağırlık değişimlerinin başlangıç sıcaklıkları (T_g) birbirlerine yakın olup, sırasıyla 501,3 °C, 498,6 °C ve 509,3 °C’dir. Ağırlık değişimleri ise %4 ila %5,7 aralığında değişmiştir.



Şekil 73. Fe ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.

$Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının DTA ve TGA ısıtma eğrileri ile DTA soğutma eğrileri Şekil 74'te gösterilmiştir. Her üç alaşımda belirlenen Mg_2Ni fazına ait ergime pikleri, ergime başlangıç sıcaklıkları ve % ağırlık değişimleri Şekil 74.a'da verilmiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımlarındaki Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları (T_m), sırasıyla $722,2$ °C, $738,6$ °C ve $750,5$ °C olarak tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, Ti miktarı arttıkça T_m değeri (Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklığı) bir miktar artmıştır. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımlarının DTA soğutma eğrilerinde (Şekil 74.b) Mg_2Ni fazına ait katılma pikinde, katılma başlangıç sıcaklıkları (T_c), alaşım sırasına göre $746,3$ °C, $747,3$ °C ve $750,8$ °C olarak belirlenmiştir. Isıtma grafiklerinin aksine, Mg_2Ni fazının katılma başlangıç sıcaklıklarında kayda değer bir değişim ortaya çıkmamıştır. TGA analizlerinde ise,

T_g sıcaklıkları birbirlerine oldukça yakındır ve 501 °C ile 507 °C aralığındadır. Mg_{1,95}NiTi_{0,05} ve Mg_{1,90}NiTi_{0,1} alaşımları arasında ağırlık değişimi yaklaşık %5 iken, Mg_{1,80}NiTi_{0,2} alaşımının ağırlık değişimi ise %7'ye yakın olarak bulunmuştur.

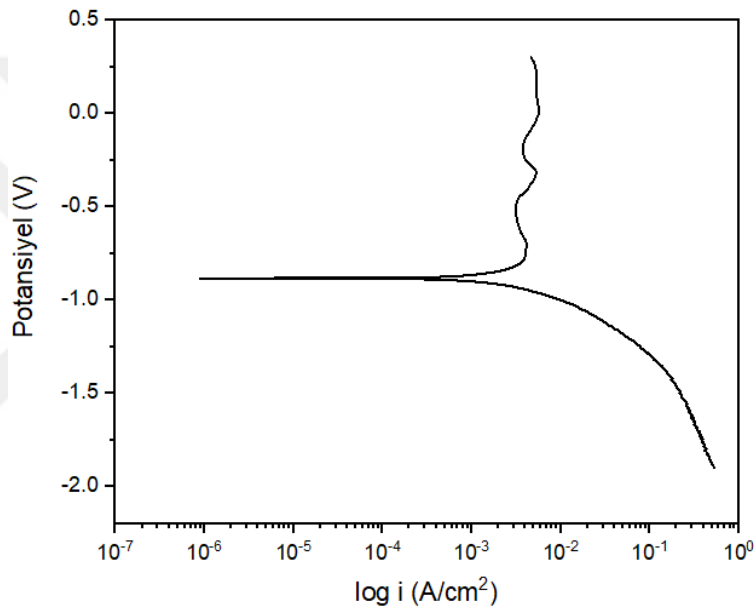


Şekil 74. Ti ikameli üçlü Mg_(2-x)NiTi_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.

3.4. Vakum Ark Ergitme Yöntemiyle Üretilen Alaşımların Korozyon Analizleri

Elektrokimyasal özelliklerin tespiti için potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi [(EIS) Nyquist ve Bode] ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir ikame element içermeyen ikili Mg₂Ni alaşımı ve element ikameli Mg_(2-x)NiM_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü alaşımların potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri Şekil 75-78'de verilmiştir. Tafel ölçümleri ile elde edilen E_{corr}

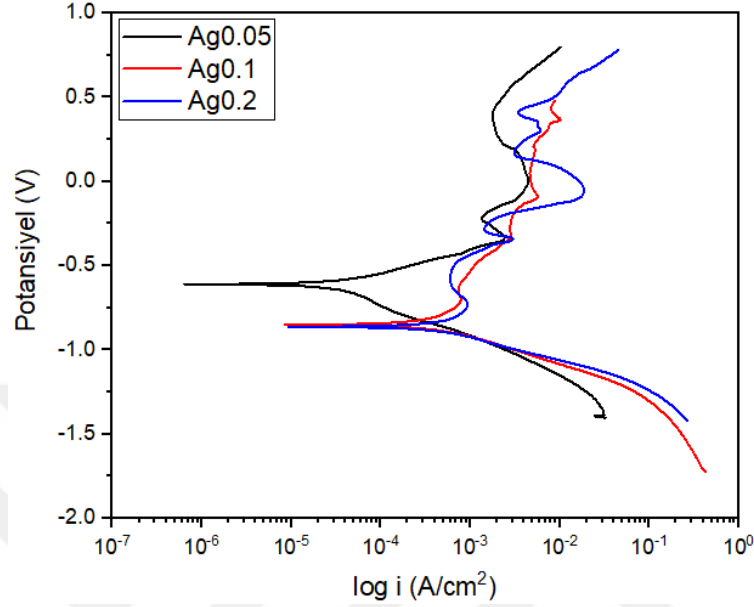
ve i_{corr} değerleri Tablo 5’da sunulmuştur. 6M KOH çözeltisinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen tüm Tafel eğrilerinin üst kısmındaki anodizasyon bölgesinde dallanma meydana gelmiştir. Tafel eğrilerindeki dallanmalar, özellikle Ag ikame edilmiş alaşımların pasivasyon tabakalarının oluşması ve ardından kırılmasına işaret etmektedir. En yüksek korozyon direncine sahip numune (sıfıra daha yakın olan), $3,14 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ i_{corr} değeri ile $\text{Mg}_{1,95}\text{NiAg}_{0,05}$ alaşımıdır. En düşük korozyon direncini ise $7,37 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ i_{corr} değeri ile Mg_2Ni ikili alaşımı sergilemiştir (Şekil 75).



Şekil 75. Mg_2Ni ikili alaşımının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrisi.

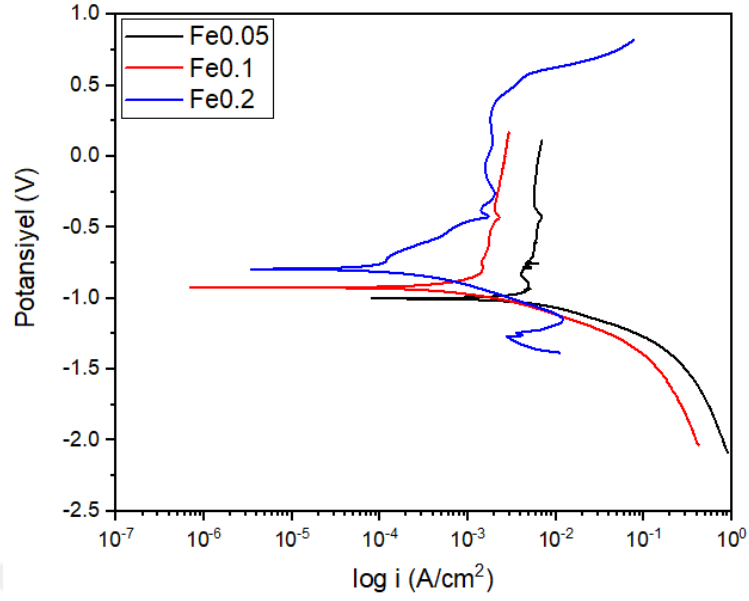
Şekil 76’da Ag ikame edilmiş alaşımlara ait Tafel eğrilerinde Ag oranına göre kıyaslama yapıldığında; $\text{Mg}_{1,95}\text{NiAg}_{0,05}$ alaşımının potansiyel değeri (E_{corr}) -0,611 V ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değeri $3,14 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ iken, artan Ag miktarı ile potansiyel değeri (E_{corr}) azalmış ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) artmıştır. $\text{Mg}_{1,90}\text{NiAg}_{0,1}$ ve $\text{Mg}_{1,80}\text{NiAg}_{0,2}$ alaşımları için potansiyel değerleri sırasıyla -0,863 V ve -0,852 V olarak elde edilirken, korozyon akım yoğunlukları ise sırasıyla $4,03 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ve $5,95 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ olarak bulunmuştur. Sayısal sonuçlardan da görüldüğü üzere, iki alaşımın hem potansiyel değerlerinde hem de akım yoğunluklarında büyük bir fark mevcuttur. Ag ikame edilmiş

alaşımlarda Ag miktarı arttıkça korozyon direnci azalmıştır ve bu alaşımlar arasında en iyi korozyon direncini $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımı sergilemiştir.



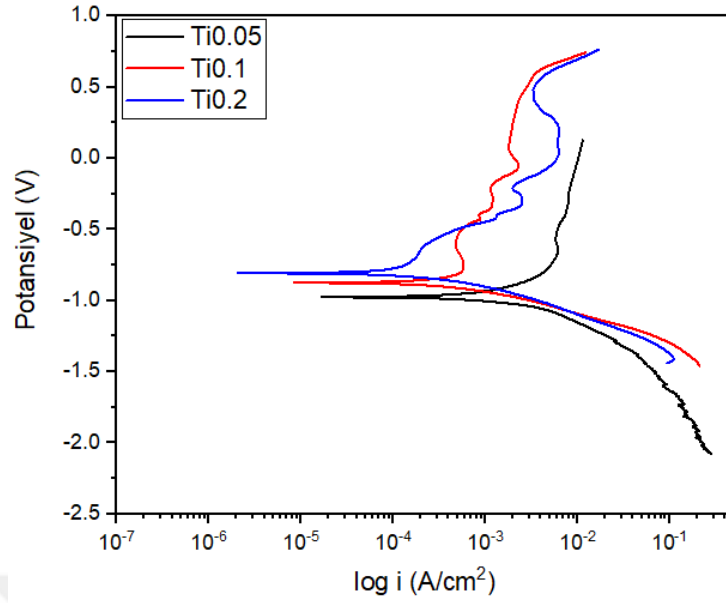
Şekil 76. $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05$, $0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri.

$Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05$, $0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Tafel eğrileri Şekil 77’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, Fe ikame edilmiş alaşımların potansiyel değerleri artan Fe miktarı ile artmıştır. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımlarının potansiyel değerleri (E_{corr}) sırasıyla $-1,001$ V, $-924,3$ V ve $-794,3$ V olarak bulunmuştur. Korozyon akım yoğunlukları (i_{corr}) ise alaşım sırasına göre $5,52 \times 10^{-3}$ A/cm², $1,83 \times 10^{-3}$ A/cm² ve $2,61 \times 10^{-4}$ A/cm² olarak hesaplanmıştır. Fe miktarı arttıkça potansiyel değerleri artmış, korozyon akım yoğunlukları ise azalmıştır.



Şekil 77. $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri.

Ti ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Tafel eğrileri Şekil 78'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Ti miktarı arttıkça, potansiyel değerleri artmış, korozyon akım yoğunlukları ise azalmıştır. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımlarının E_{corr} değerleri sırasıyla $-0,976$, $-0,874$ ve $-0,807$ V olarak elde edilirken, i_{corr} değerleri ise sırasıyla $4,55 \times 10^{-3}$, $4,24 \times 10^{-4}$ ve $1,55 \times 10^{-4}$ A/cm² olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar, artan Ti miktarı ile i_{corr} değerlerinin azaldığını, korozyon direncinin ise arttığını ortaya koymuştur.



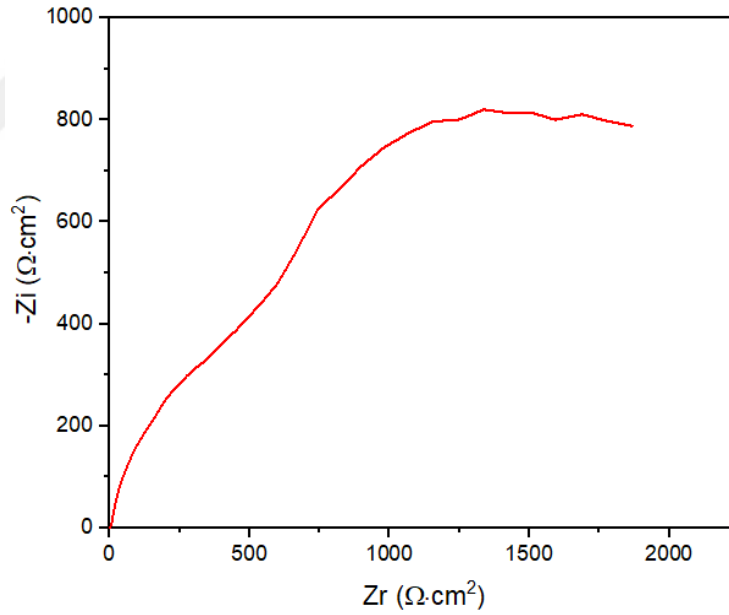
Şekil 78. $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri.

Tablo 5. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucunda elde edilen potansiyel (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri.

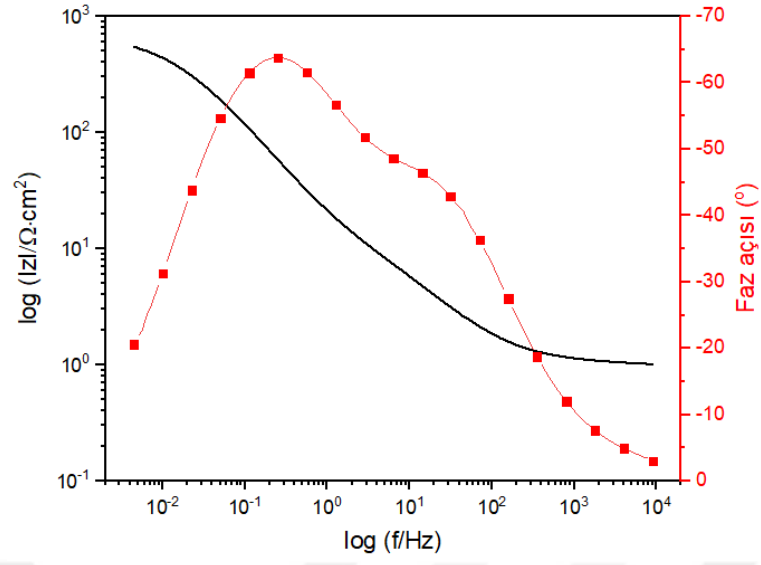
Alaşımlar	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Mg_2Ni	-0,884	$7,37 \times 10^{-3}$
$Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$	-0,611	$3,14 \times 10^{-5}$
$Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$	-0,863	$4,03 \times 10^{-4}$
$Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$	-0,852	$5,95 \times 10^{-4}$
$Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$	-1,001	$5,52 \times 10^{-3}$
$Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$	-0,924	$1,83 \times 10^{-3}$
$Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$	-0,794	$2,61 \times 10^{-4}$
$Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$	-0,976	$4,55 \times 10^{-3}$
$Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$	-0,874	$4,24 \times 10^{-4}$
$Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$	-0,807	$1,55 \times 10^{-4}$

Mg_2Ni ikili alaşımının Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 79 ve Şekil 80'de verilmiştir. Literatürde belirtildiği gibi, Nyquist eğrisinin çapı ve şekli, yük transfer reaksiyonunu ve numune yüzeyinde oluşan koruyucu filmin kalitesini gösterir. Nyquist eğrisinin yarıçapı ne

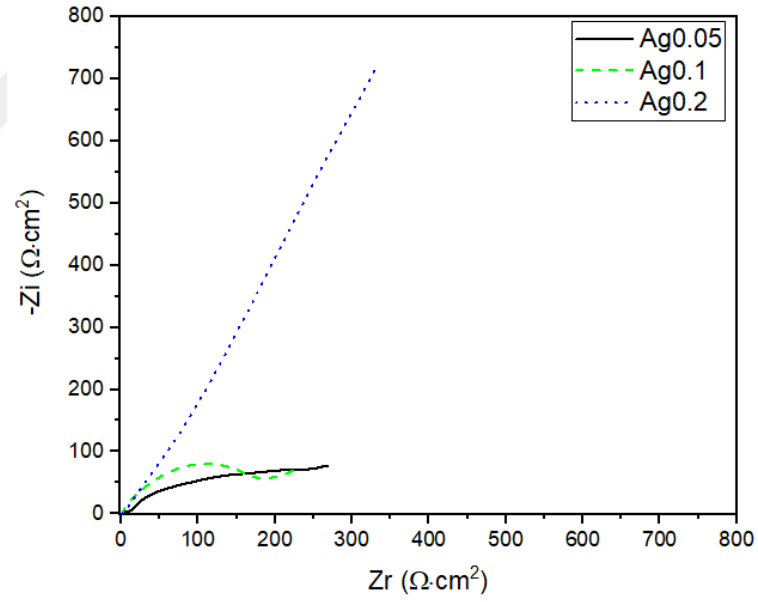
kadar yüksek olursa, korozyon direnci de o kadar yüksek olur. Buradan hareketle ve elde edilen Nyquist eğrisi şeklinden, Mg_2Ni alaşımının korozyon direncinin görece yüksek olduğu düşünülmektedir. Ag ikame edilmiş alaşımların Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 81-82’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, Ag miktarı arttıkça yarı çember değişmekte, düz çizgi halini almaktadır. Bu da $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının difüzyona uğradığını ve oksidasyonunun diğerlerine göre arttığını göstermektedir. Fe ikame edilmiş alaşımların Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 83 ve Şekil 84’de verilmiştir. Fe miktarı arttıkça Nyquist eğrisinin yarım daire çapı artmıştır. Fe ikame edilmiş alaşımlar arasında $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımının en iyi korozyon direncine sahip olduğu söylenebilir. Benzer bir oluşum Ti ikame edilmiş alaşımlarda da görülmektedir. Ti miktarı arttıkça Nyquist eğrisinin yarım daire çapı artmıştır. Bu durum, artan Ti miktarı ile korozyon direncinin arttığına işaret etmektedir (Şekil 85 ve Şekil 86).



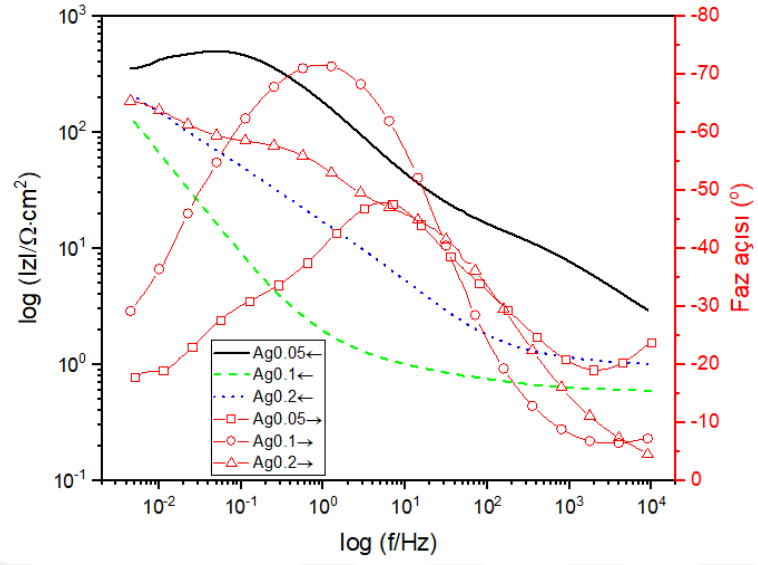
Şekil 79. Mg_2Ni ikili alaşımının Nyquist eğrisi.



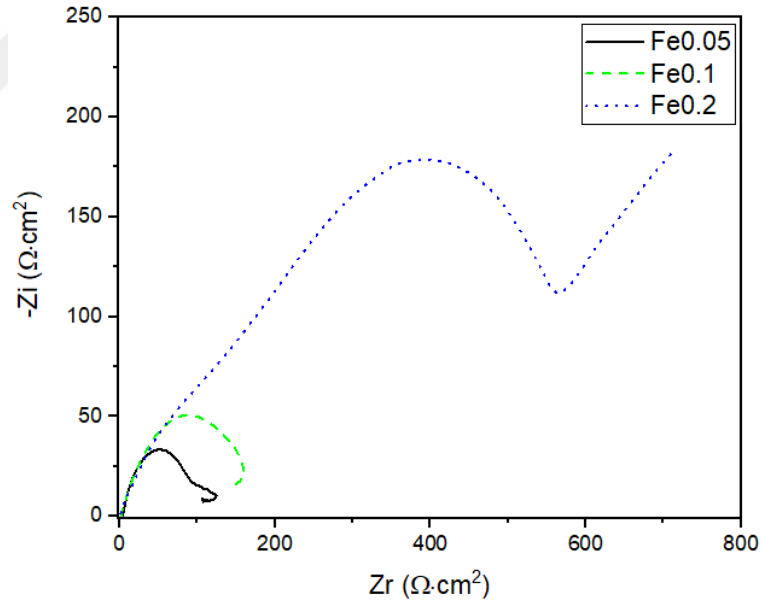
Şekil 80. Mg₂Ni ikili alaşımının Bode ve faz açısı eğrileri.



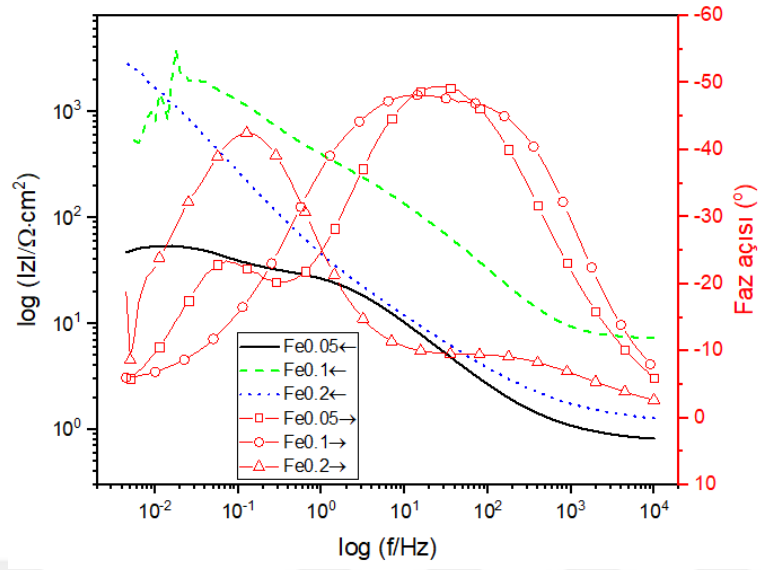
Şekil 81. Mg_(2-x)NiAg_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının Nyquist eğrileri.



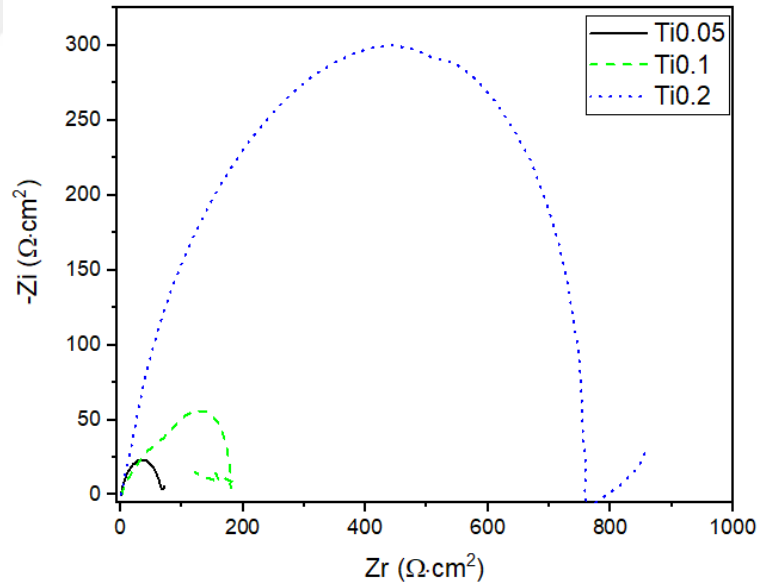
Şekil 82. $\text{Mg}_{(2-x)}\text{NiAg}_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri



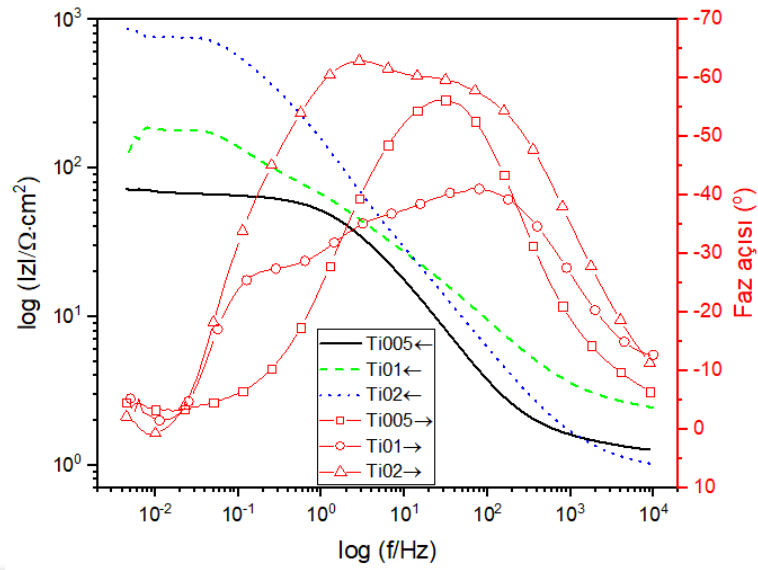
Şekil 83. $\text{Mg}_{(2-x)}\text{NiFe}_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Nyquist eğrileri



Şekil 84. $\text{Mg}_{(2-x)}\text{NiFe}_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri



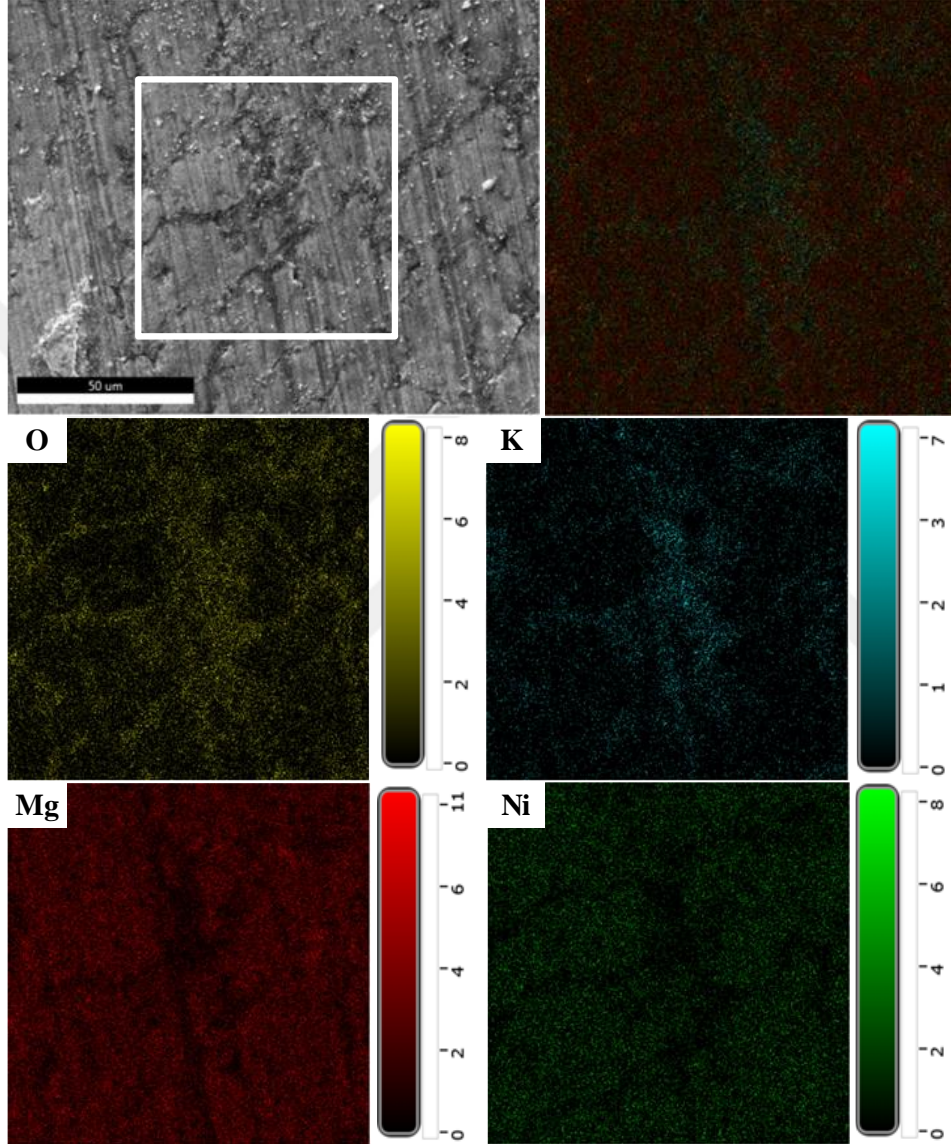
Şekil 85. $\text{Mg}_{(2-x)}\text{NiTi}_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Nyquist eğrileri



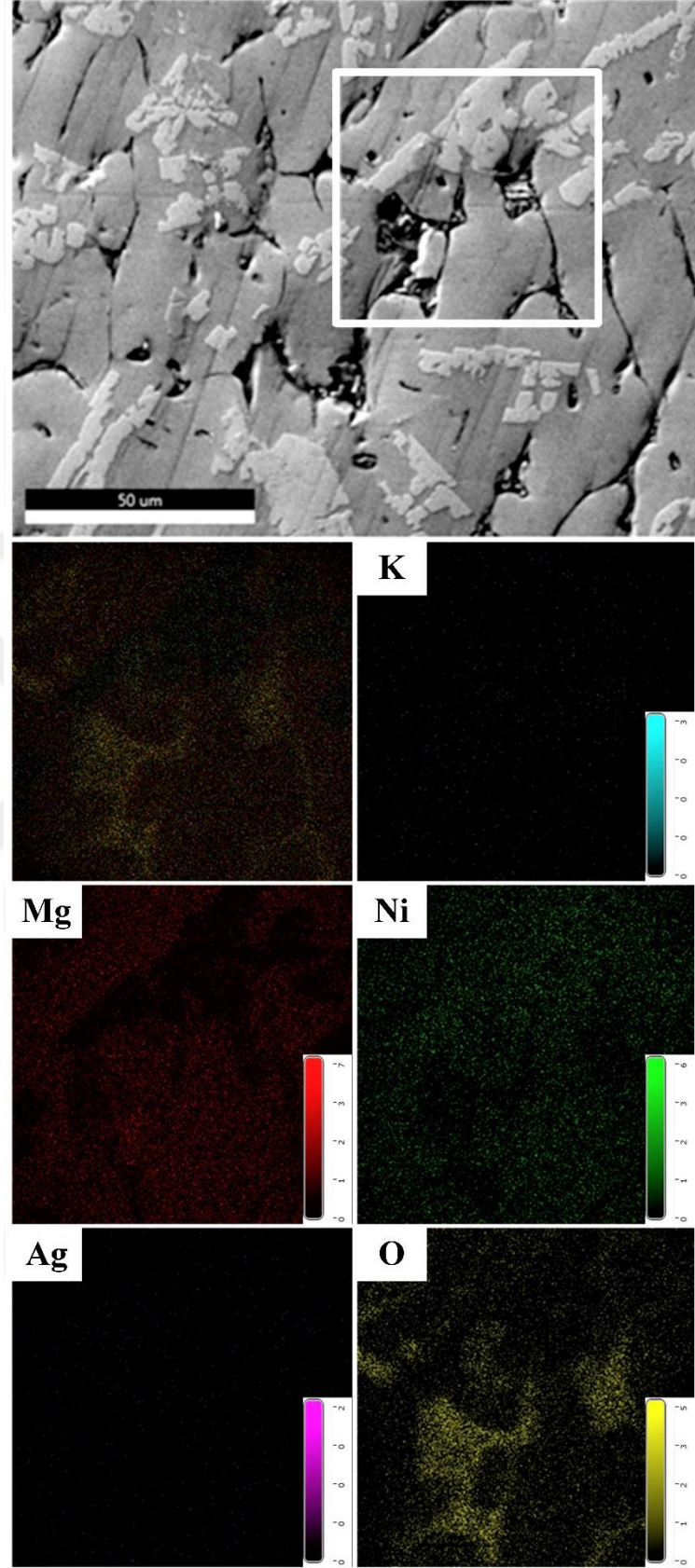
Şekil 86. $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının Bode ve faz açısı eğrileri

Çalışılan ikili ve üçlü alaşımlara uygulanan korozyon analizleri sonrası alaşımların yüzeylerinden alınan numuneler üzerinde SEM mikroyapı incelemeleri ve EDS elementel harita analizleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen görüntüler Şekil 87-96 arasında verilmiştir. Element ikamesi olup olmamasına bağlı olmaksızın tüm alaşım mikroyapılarında ortaya çıkan özellik, tane sınırlarında belirgin bir şekilde O elementinin bulunmasıdır. Bu durum tane sınırı korozyonuna işaret etmektedir. Tane sınırı veya taneler arası korozyon, taneler arasındaki herhangi bir safsızlıktan (örneğin bir elementin miktarının yüksek veya düşük olması vb.) veya düzensiz atom yerleşiminden kaynaklanabilmektedir. Bu bölgelerde metallere göre daha düşük veya yüksek konsantrasyonda bulunur. Bu nedenle taneler arası bölgeler korozyon için uygun bir ortam oluştururlar. Şekil 87’de Mg_2Ni ikili alaşımının korozyon sonrası mikroyapı ve elementel harita analizi verilmiştir. Tane sınırlarında O ve K birikmesi oluşurken, tane içlerinde Mg ve Ni renkleri baskındır. Ag ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların korozyon işlemleri sonrası elde edilen mikroyapılar ve elementel harita analizleri Şekil 88-90’da verilmiştir. Bu alaşımlarda da tane sınırları olarak görünen Ag’ce zengin faz bölgelerinde O (oksijen) ve K (potasyum) görülmüştür. Özellikle O elementinin belirgin hale gelmesi bu bölgelerin seçici olarak korozyona uğradığını göstermektedir. Ag miktarı arttıkça mikroyapıdaki Ag’ce zengin faz miktarı ve dolayısıyla toplamda tane sınırları da artmaktadır. Tane sınırlarının artması ise

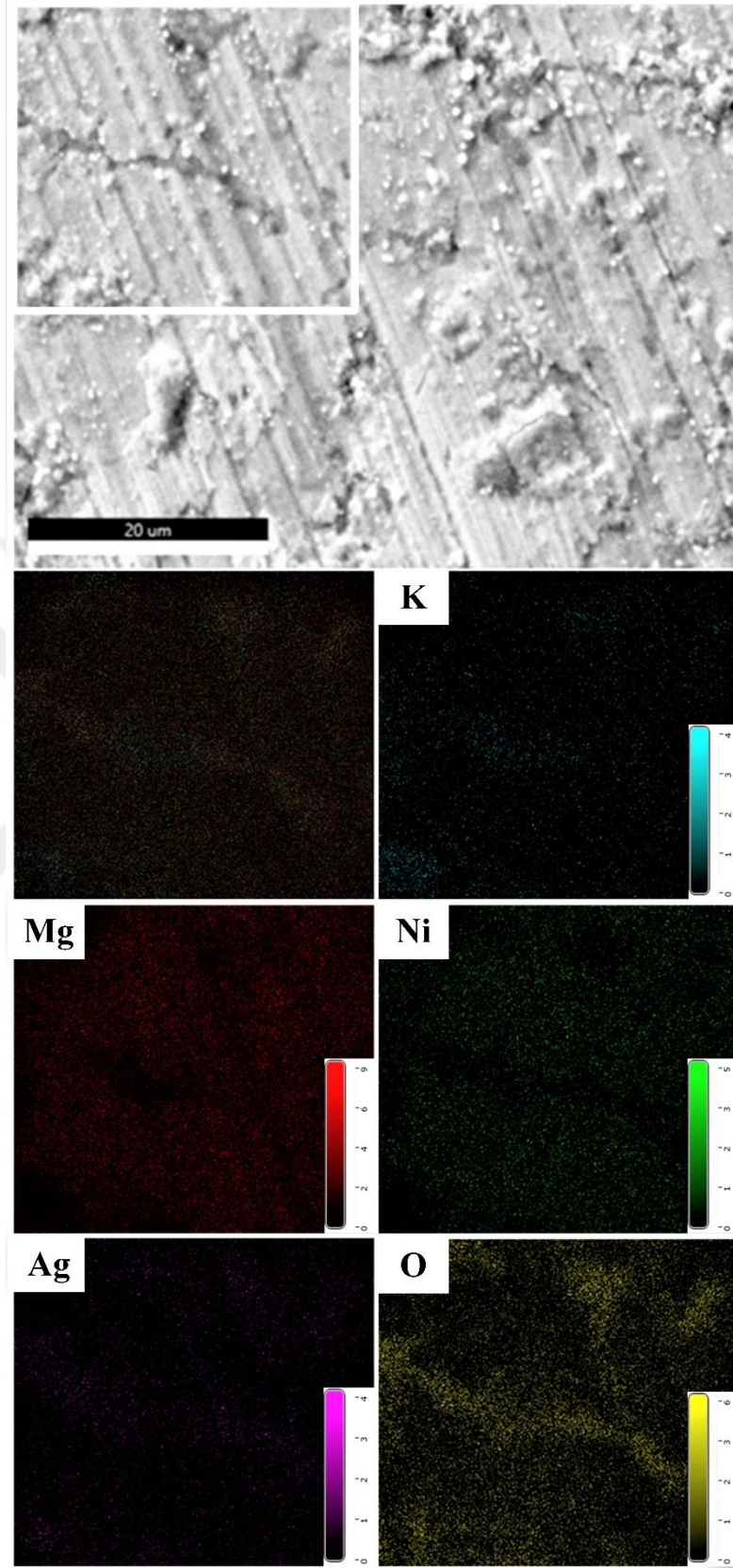
$Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının daha fazla korozyona uğramasına sebep olmaktadır. Tablo 5'daki korozyon akım yoğunlukları ile birlikte değerlendirildiğinde, $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımının korozyona uğrama hızı düşükken, $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımınınki ise yüksektir.



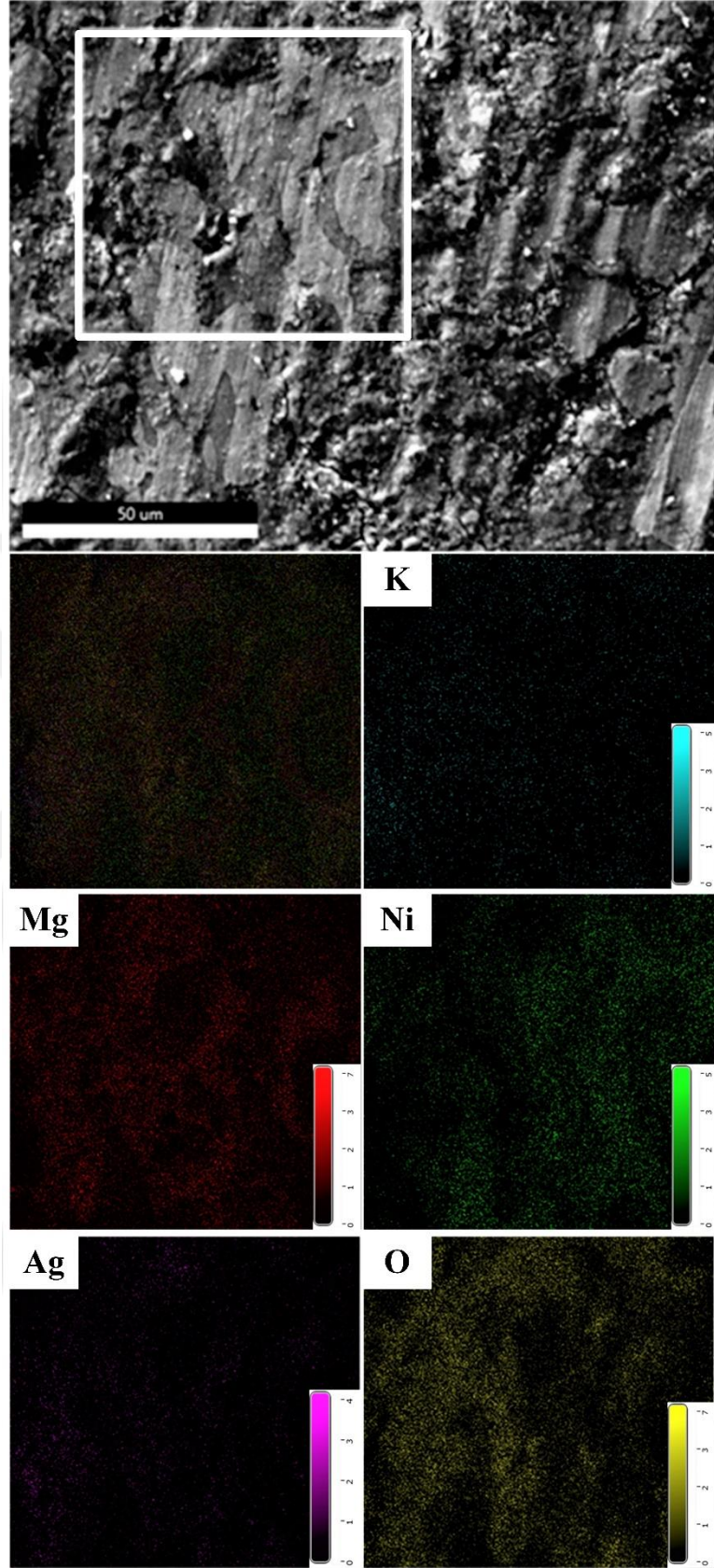
Şekil 87. Mg_2Ni ikili alaşımın korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.



Şekil 88. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ üçlü alaşımın korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.

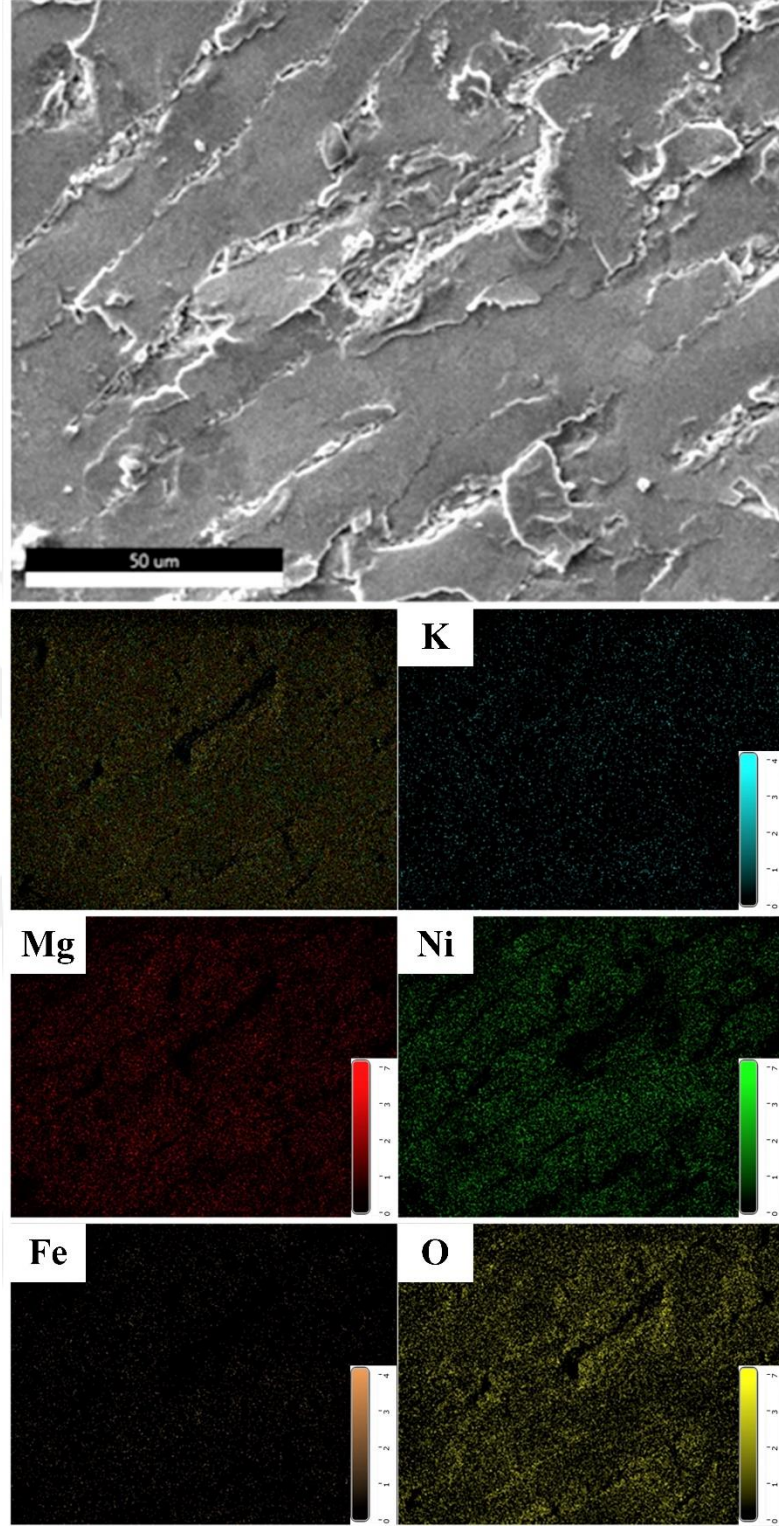


Şekil 89. $Mg_{1.90}NiAg_{0.1}$ üçlü alaşımın korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.

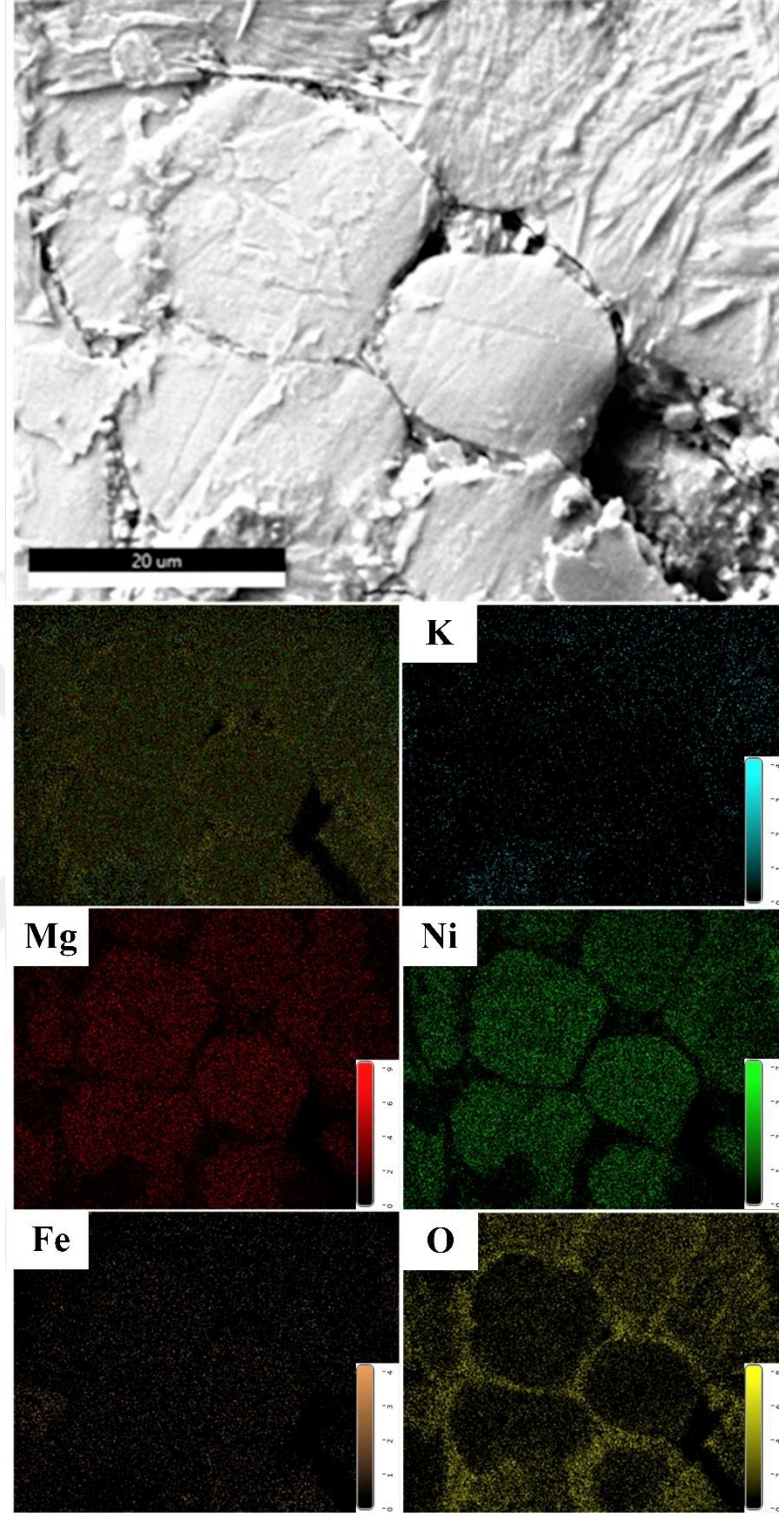


Şekil 90. $Mg_{1.80}NiAg_{0.2}$ üçlü alaşımın korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.

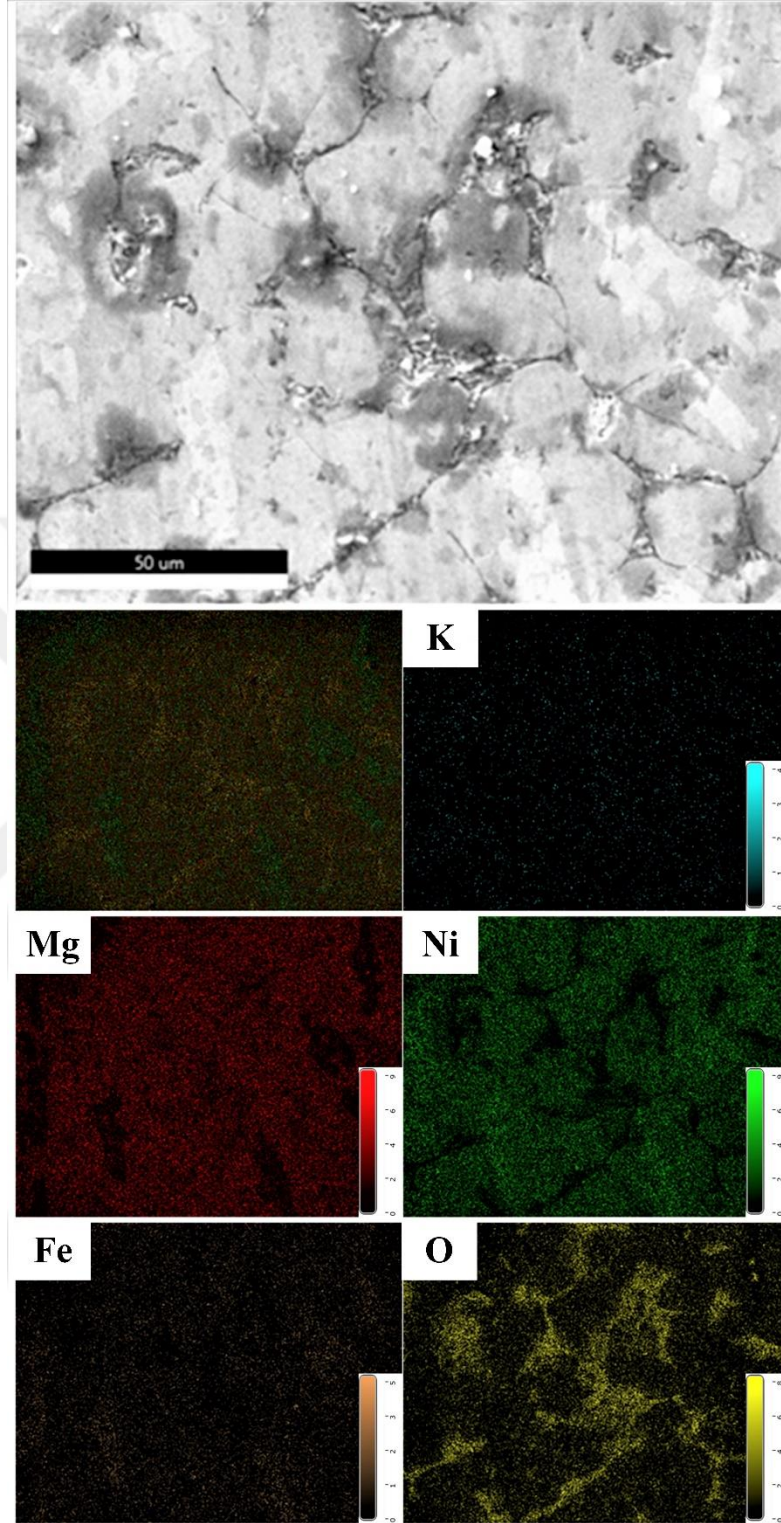
Fe ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının korozyon sonrası SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri ve EDS elementel harita analizleri Şekil 91-93'de gösterilmiştir. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ alaşımının neredeyse yüzeyinin tamamı O elementi içermektedir. O elementinin tüm yüzeye yayılması, tane sınırlarındaki korozif işlemin tüm yüzeye geçtiğini ve bir O tabakası oluşturduğunu ifade etmektedir. Diğer $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımlarının mikroyapılarında tane sınırlarında tespit edilen Mg fazının, alaşımların yüzeyinde de ortaya çıktığı görülmektedir. Tane sınırlarındaki belirgin O artışı, taneler arası korozyon olarak adlandırılabilir. Ti ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların korozyon sonrası SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri ve EDS elementel harita analizleri (Şekil 94-96) de Fe ikame edilen alaşımlarınkine benzemektedir. Tane sınırlarındaki Mg fazı, tercihli olarak korozyona uğrayarak oksit oluşturma eğilimi göstermektedir. Bu yüzden Fe ve Ti ikame miktarına bağlı olmaksızın, tüm alaşımlarda tane sınırı olduğu için taneler arası korozyon meydana gelmiştir.



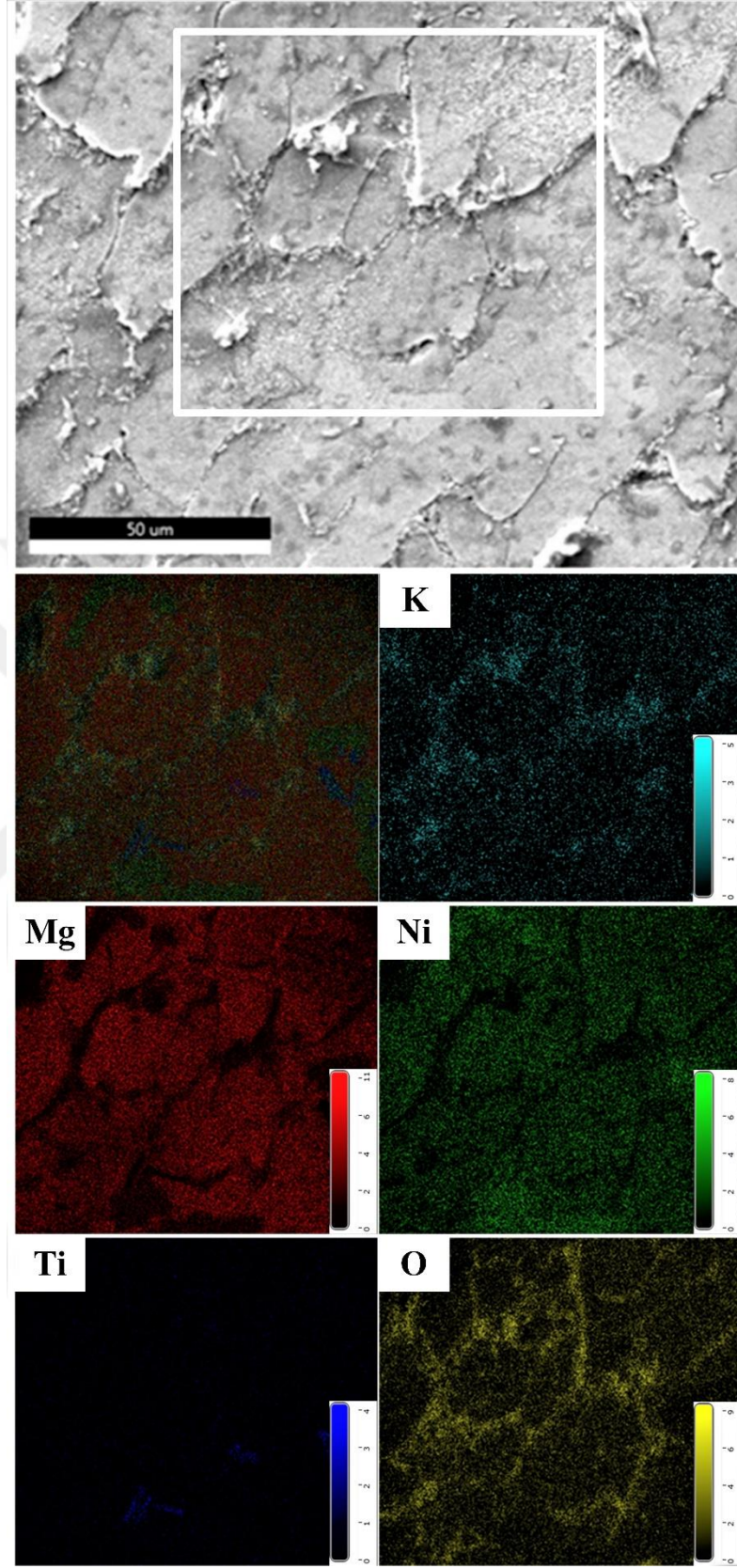
Şekil 91. $Mg_{1.95}NiFe_{0.05}$ üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.



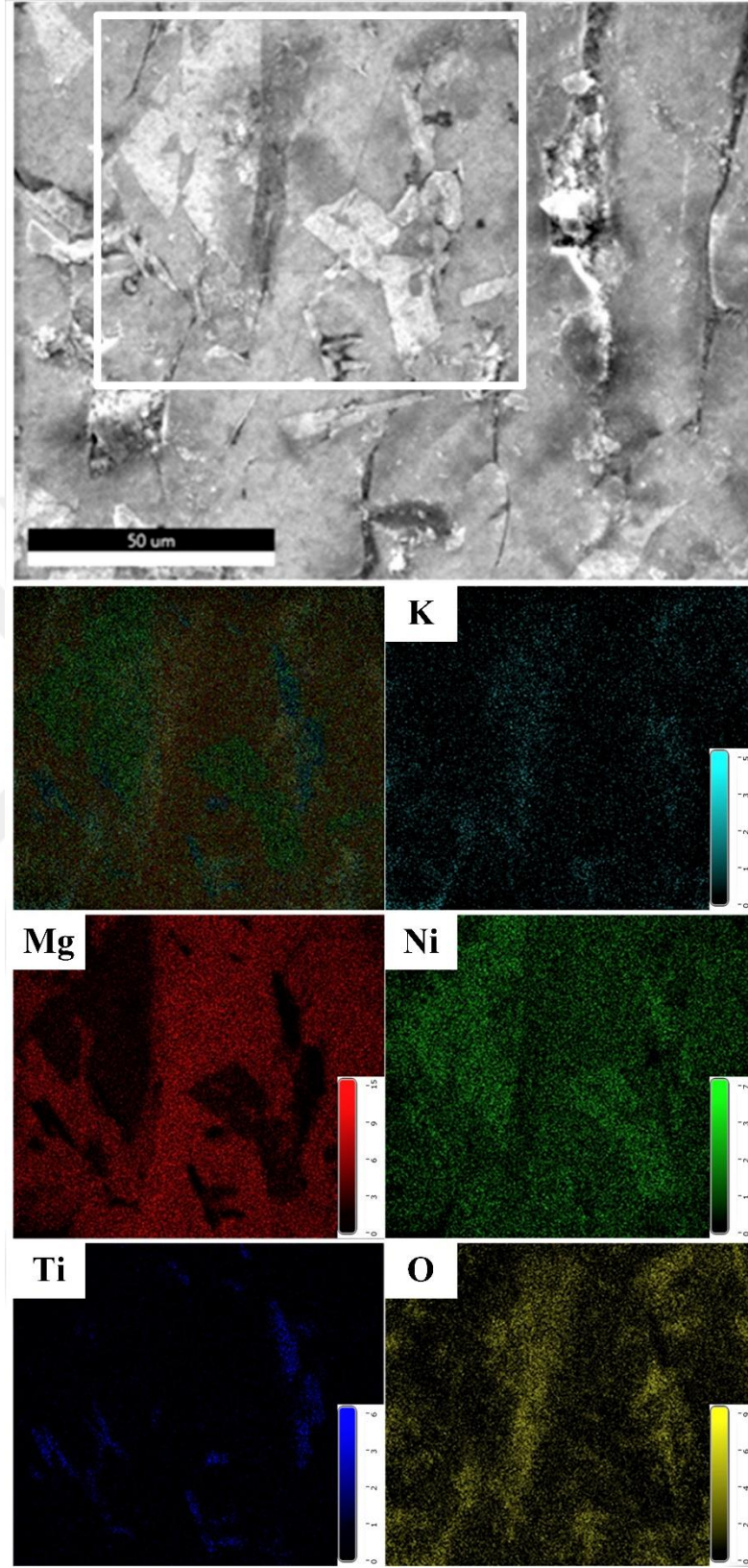
Şekil 92. $Mg_{1.90}NiFe_{0.1}$ üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.



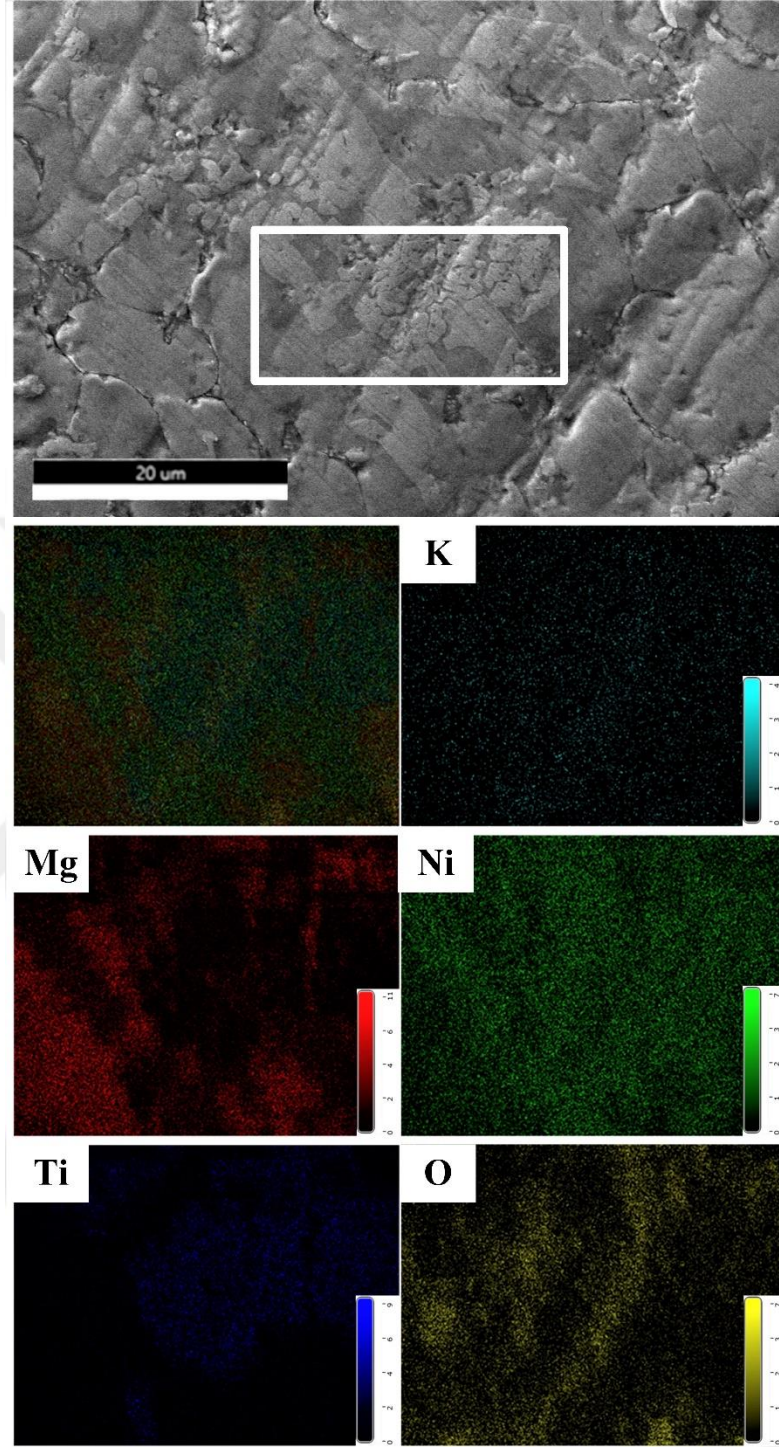
Şekil 93. $Mg_{1.80}NiFe_{0.2}$ üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.



Şekil 94. $Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi



Şekil 95. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.

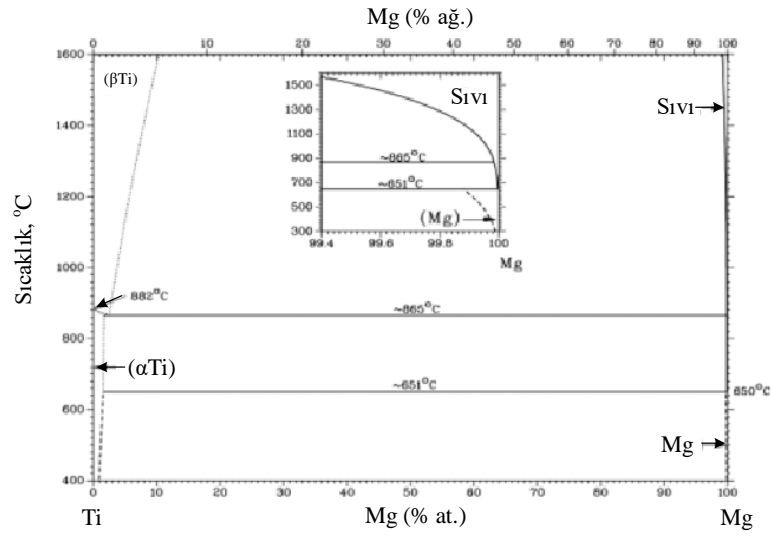


Şekil 96. $Mg_{1.80}NiTi_{0.2}$ üçlü alaşımının korozyon sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüsü ve EDS elementel harita analizi.

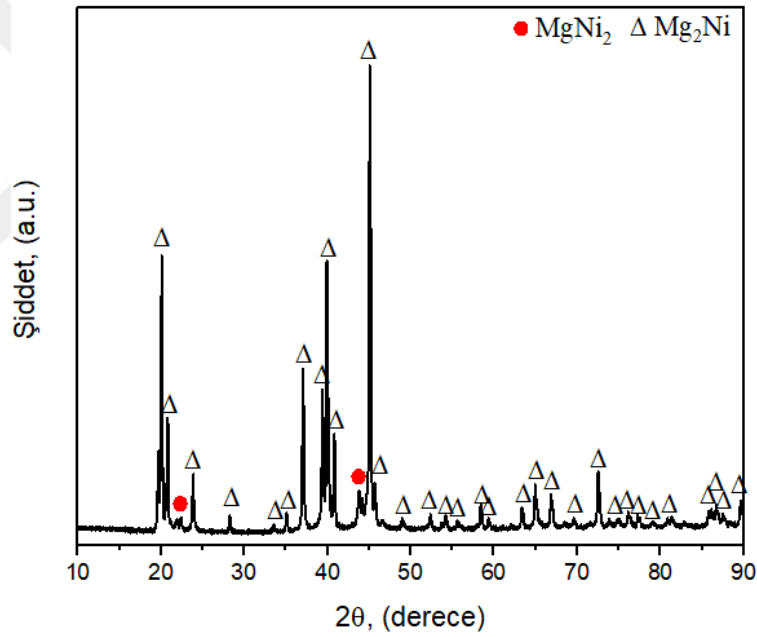
3.5. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Faz Yapıları

Vakum ark ergitme yöntemiyle ingot şeklinde hazırlanan Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü alaşımlar melt spinning yöntemiyle şerit şeklinde üretilerek hidrojen depolamaya hazır hale getirilmişlerdir. Ancak, $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımı diğer alaşımlardan farklı olarak, tam şerit formunda üretilmemiştir. Bu alaşımın şerit formunda üretilmemesinin sebeplerinden biri, artan Ti oranına (%0,2 Ti) bağlı olarak Mg-Ti arasındaki çözünürlüğün çok azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mg-Ti faz diyagramından da görülebileceği üzere (Şekil 97), Mg ve Ti arasındaki çözünürlük oldukça düşük düzeydedir ve herhangi bir intermetalik bileşik oluşumu söz konusu değildir. Diğer bir ifade ile, Ti-Mg arasında oluşan katı fazlar, yüksek sıcaklık (β -Ti) katı çözelti fazı ve düşük sıcaklık (α -Ti) ve (Mg) katı çözelti fazlarıdır (J. L. Murray, 1986). Literatürde de Ti içerisine Mg'nin eklenmesindeki zorluklardan bahsedilmiş ve bu konuda farklı yollar denenmiştir. Nishiyama tarafından yapılan çalışmada, Ti'nin Mg içerisine üç farklı şekilde eklenebileceği belirtilmiştir. Bunlardan ilki Ti tozunun mekanik alaşımlama ile katılabileceği, ikincisi $TiCl_4$ 'ün Mg indirgenmesiyle ve üçüncüsü ise titanyum hidrür (TiH_2) şeklindeki katkılamadır (Nishiyama, 1991). Ancak, Liang vd. tarafından gerçekleştirilen Mg-Ti mekanik alaşımlama işleminde, Ti'nin Mg'ye katılanmasının tam olarak gerçekleşmediği anlaşılmaktadır (Liang ve Schulz, 2003). $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımında alaşım elementlerinin % atomik oranları (at.%) Mg: 60, Ni:33,33 ve Ti: 6,67'dir. Ti-Mg faz diyagramıyla da karşılaştırıldığında (Şekil 97), 6,67 Ti oranı oldukça yüksek bir oran olup, çözünürlük sınırının dışındadır. Buna karşın, Ti ikame oranının nispeten düşük olduğu $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ ve $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşımları başarılı bir şekilde şerit halinde üretilmiştir.

Melt spinning yöntemiyle üretilen şeritlerin faz yapıları XRD analizleri yardımıyla belirlenmiştir. Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü şeritlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 98-Şekil 101'de verilmiştir. Şekil 98'de Mg_2Ni ikili alaşımları şeritlerine ait XRD desenlerinde Mg_2Ni ve $MgNi_2$ fazları tespit edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, Mg_2Ni fazına ait piklerin şiddeti $MgNi_2$ fazına kıyasla daha baskındır.

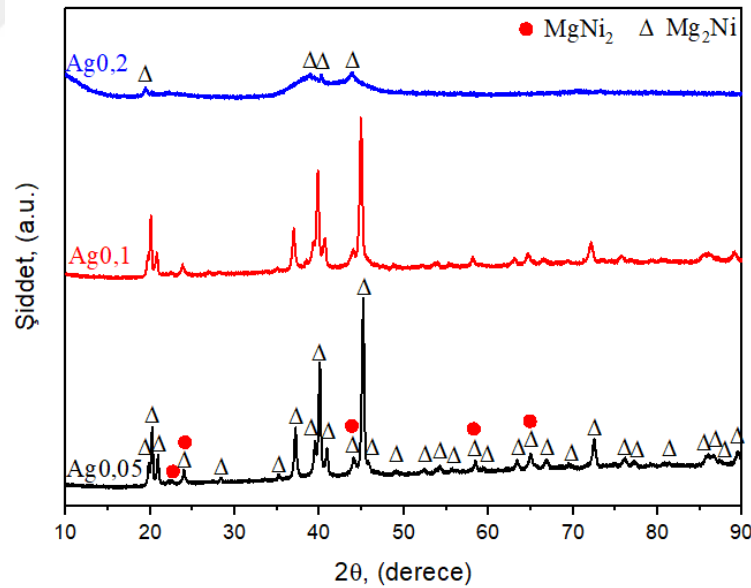


Şekil 97. Mg-Ti faz diyagramı.

Şekil 98. Mg₂Ni şeritlerinin x-ışını kırınım desenleri

Ag ikame edilmiş Mg_(2-x)NiAg_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) üçlü şeritlerin faz yapıları Şekil 99'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere, XRD diyagramında sadece Mg₂Ni ve MgNi₂ fazları tespit edilmiş olup, Ag elementinin yer aldığı herhangi bir faz tespit edilmemiştir. Ag'ce zengin fazın olmaması melt spinning üretim yönteminde kullanılan induksiyon ergitme sistemine bağlanabilir. İndüskiyon ergitme sistemi sayesinde Ag elementinin homojen bir şekilde diğer fazların kristal yapılarında tam olarak çözüldüğü

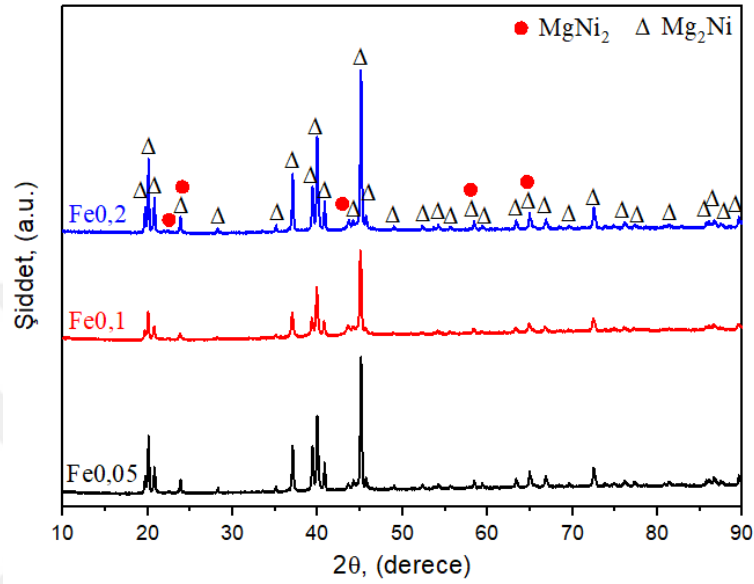
anlaşmaktadır. İndüksiyon ergitme sisteminin doğası gereği, erimiş olan bileşenler pota içerisinde durağan olmaktan ziyade dairesel veya buna benzer şekilde sürekli hareket halindedir. Bu durum alaşım bileşenlerinin birbirleri içerisinde karışımına ve çözünürlüklerine büyük katkı sağlamaktadır. Ayrıca, $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritleri kristalli bir yapıya sahipken, $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritleri kısmi amorf yapıda üretilmiştir. Cantor (Cantor, 2007) yapmış olduğu bir çalışmada, Zr-Al-Cu cam oluşum sistemleri üzerine çalışmıştır. Zr yerine, Ti, Nb ve Hf; Cu yerine Ag ve Ni elementlerinin ikame edilmesi camsı alaşımların üretimini kolaylaştırdığını ifade etmiştir. Ek olarak, amorf fazın oluşum ısısı, katı çözelti fazınınkinden daha az ise, amorf faz oluşabilmektedir. Genel olarak, amorf alaşımların oluşum eğilimi, büyük ölçüde negatif karıştırma ısısı sergileyen sistemlerde görülmektedir. Bununla birlikte, yarı kararlı kristal fazlar ve amorf fazlar, sıvı halden hızlı katılaştırma ile de elde edilebilir (Takayama, 1976). $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritlerine ait XRD grafiklerinde en şiddetli pikler $2\theta=45,07^\circ$ kırınım açılarında tespit edilmiştir. $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritlerinde ise amorf yapının dışında çok küçük şiddetlerde Mg_2Ni fazları tespit edilmiştir.



Şekil 99. $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımı şeritlerin XRD desenleri.

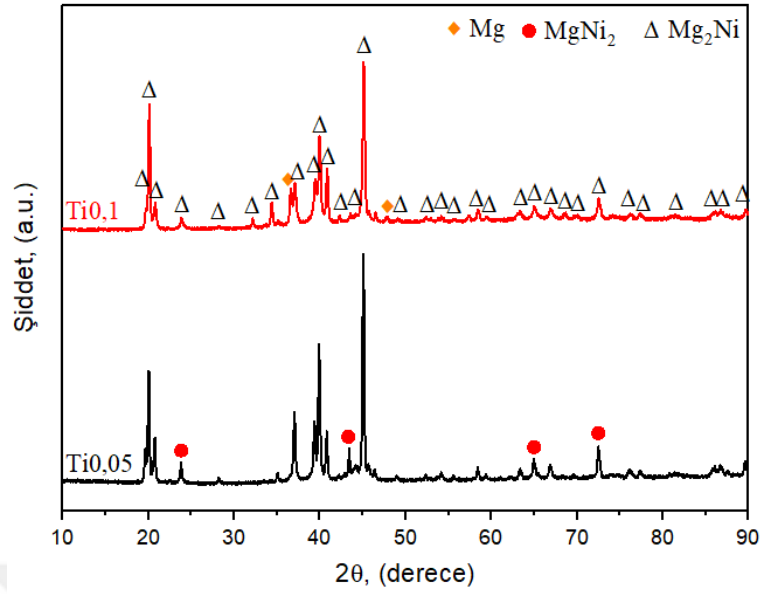
Şekil 100'de $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin x-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. XRD diyagramında Mg_2Ni ve $MgNi_2$ fazları tespit edilmiştir. Fe ikame

edilmiş şeritlere ait kırınım desenlerinde elde edilen piklerin kırınım açıları Fe katkı oranına bağlı olarak çok az bir sapma sergilemiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, Mg_2Ni fazı pikleri, $MgNi_2$ fazı piklerine kıyasla miktar olarak hem daha fazla ve hem de pik şiddetleri daha büyüktür. Mg_2Ni fazına ait en şiddetli pik $2\theta=45,13^\circ$ kırınım açısında elde edilmiştir.



Şekil 100. $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımı şeritlerin XRD desenleri.

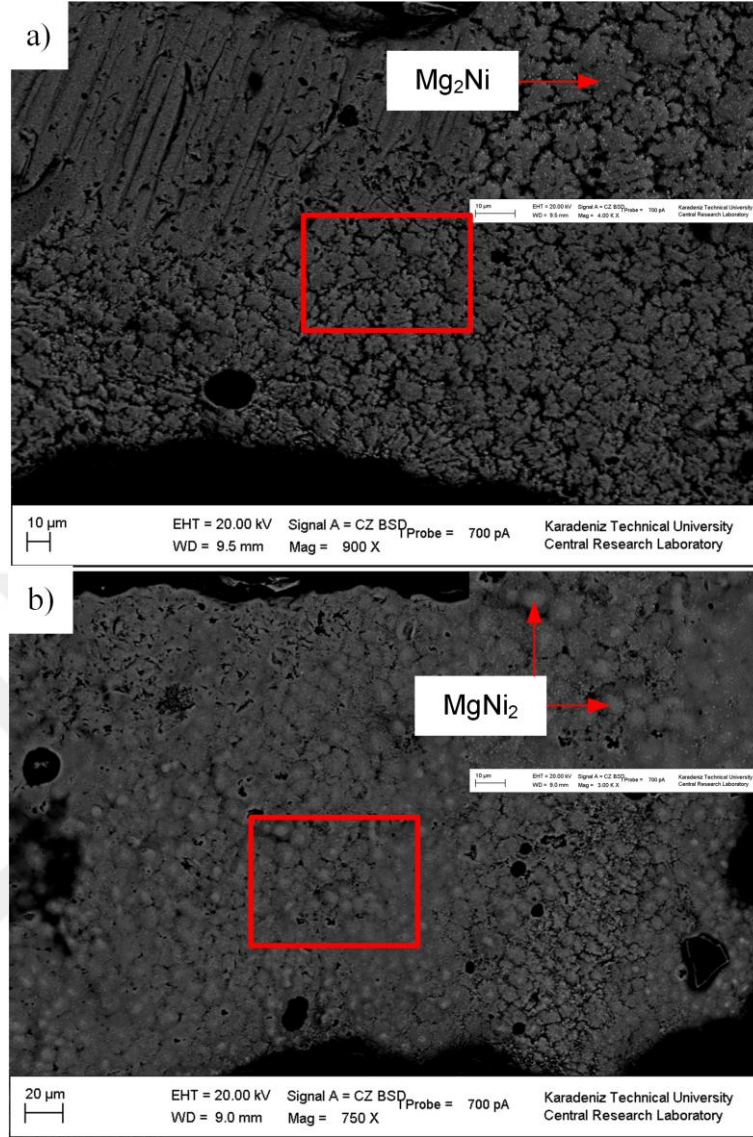
$Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) şeritlerinin x-ışını kırınım desenleri Şekil 101'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, XRD diyagramında Mg_2Ni fazı diğer fazlara göre baskın fazdır. Mg_2Ni fazının dışında $MgNi_2$ ve Mg fazları tespit edilmiştir. Mg_2Ni fazına ait en şiddetli pik $2\theta=45,10^\circ$ kırınım açısında tespit edilmiştir.



Şekil 101. $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) alaşımı şeritlerin XRD desenleri.

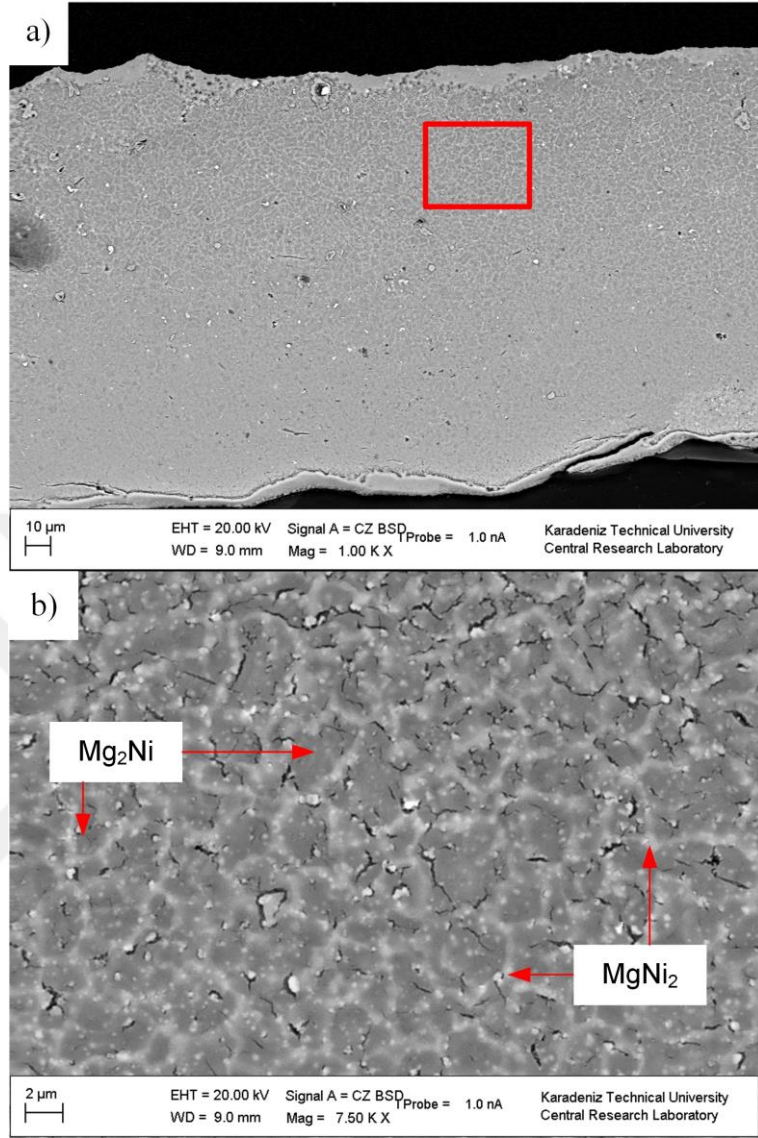
3.6. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Mikroyapıları

Melt spinning yöntemiyle üretilmiş Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; $M:Ag, Fe$ ve Ti) üçlü alaşım şeritlerinin SEM analizi ile elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 102-Şekil 110 arasında verilmiştir. Mikroyapılar genellikle eşksenli tanelerden oluşmuş olup, Mg_2Ni ve $MgNi_2$ fazları tespit edilmiştir. Mg_2Ni ikili alaşımı şeritlerine ait Şekil 102’de verilen SEM görüntüsü eşksenli bir mikroyapıya işaret etmektedir. Şekil 98’deki XRD analiz pikleri ve Şekil 102’deki mikroyapıların birbirleri ile uyum halinde olduğu anlaşılmaktadır. SEM mikroyapı görüntüsünde gri renkteki büyük taneler, Mg_2Ni fazını göstermektedir (Şekil 102.a). Mg_2Ni tanelerinin üzerinde yer alan açık gri renkteki küçük tanelerin $MgNi_2$ fazına ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 102.b).

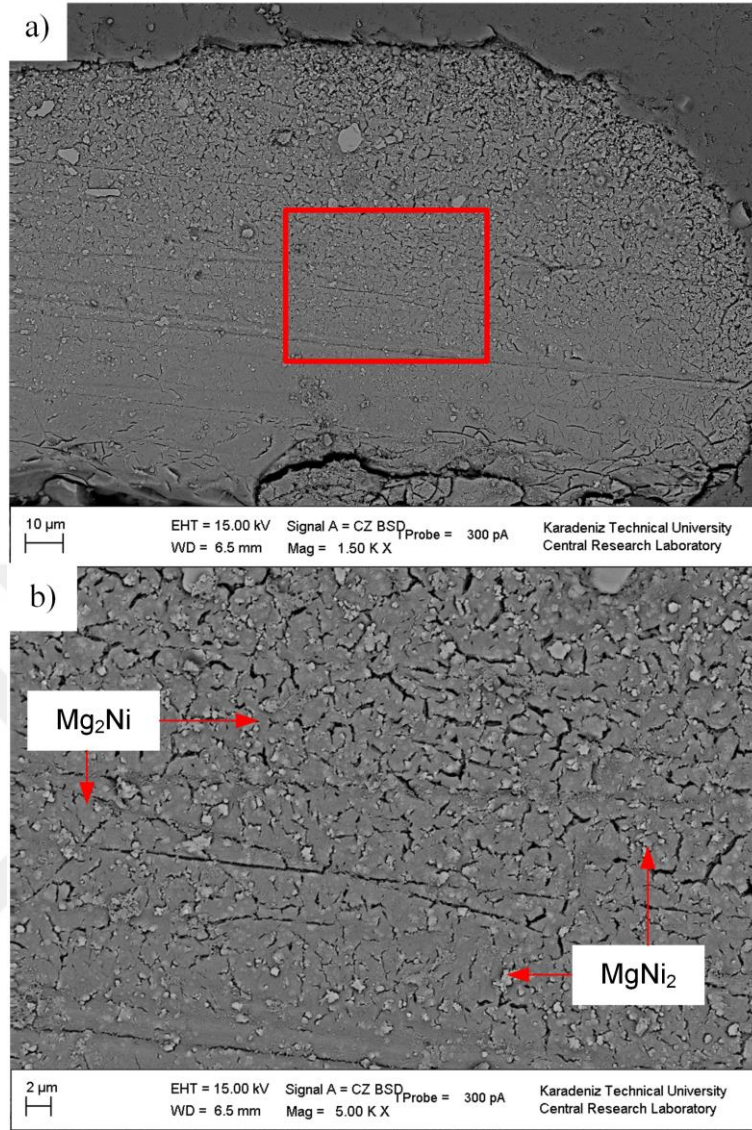


Şekil 102. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_2Ni şeritlerinin farklı bölgelerdeki (a) ve (b) SEM'deki mikroyapı görüntüleri

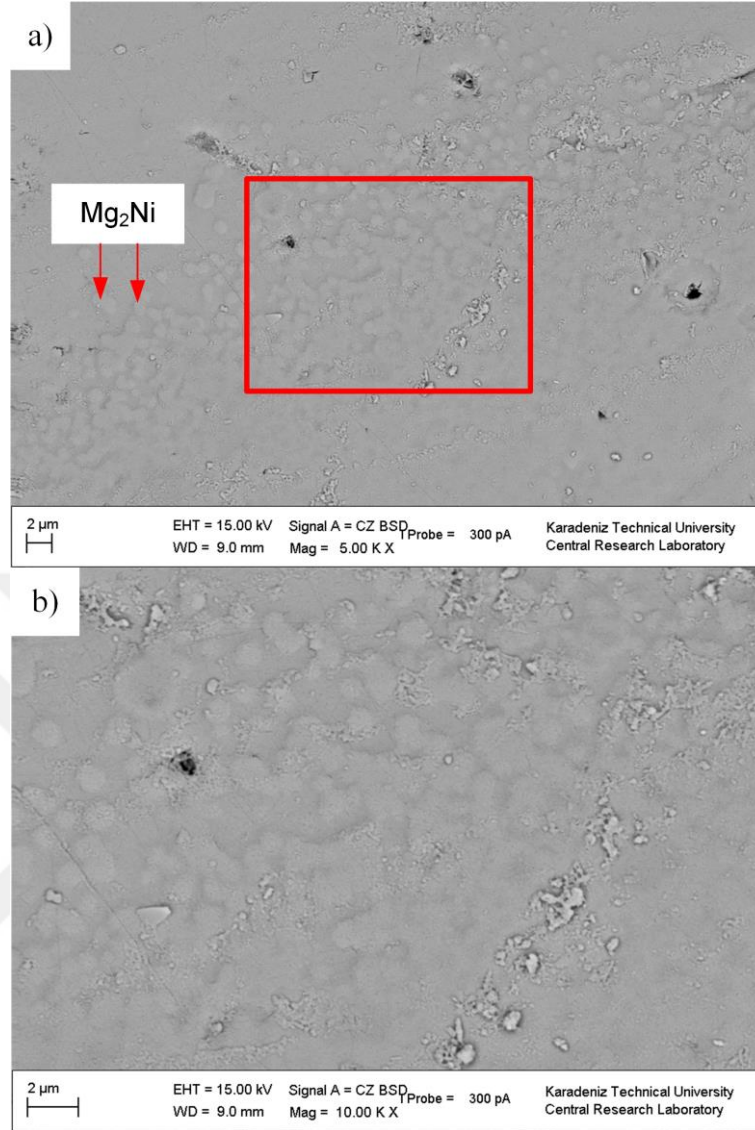
Melt spinning yöntemiyle üretilen Ag ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) üçlü alaşım şeritlerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 103-Şekil 105'te sunulmuştur. Şerit mikroyapılarının geneli itibari ile eş eksenli bir yapı sergiledikleri görülmektedir. Şekil 103'te $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımı SEM mikroyapısında tane içi koyu gri renkteki faz Mg_2Ni fazı iken, tane sınırlarındaki açık gri renkteki faz $MgNi_2$ fazını göstermektedir. $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritlerinin mikroyapısında (Şekil 104) ise ana faz olarak belirlenen Mg_2Ni fazının dışında bölge bölge $MgNi_2$ fazları oluşmuştur. $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritlerine ait Şekil 105'de verilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 103 ve 4'dekilerle benzerlik göstermektedir. Burada da mikroyapı esas olarak eş eksenli Mg_2Ni fazı tanelerinden oluşmaktadır.



Şekil 103. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1.95}NiAg_{0.05}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

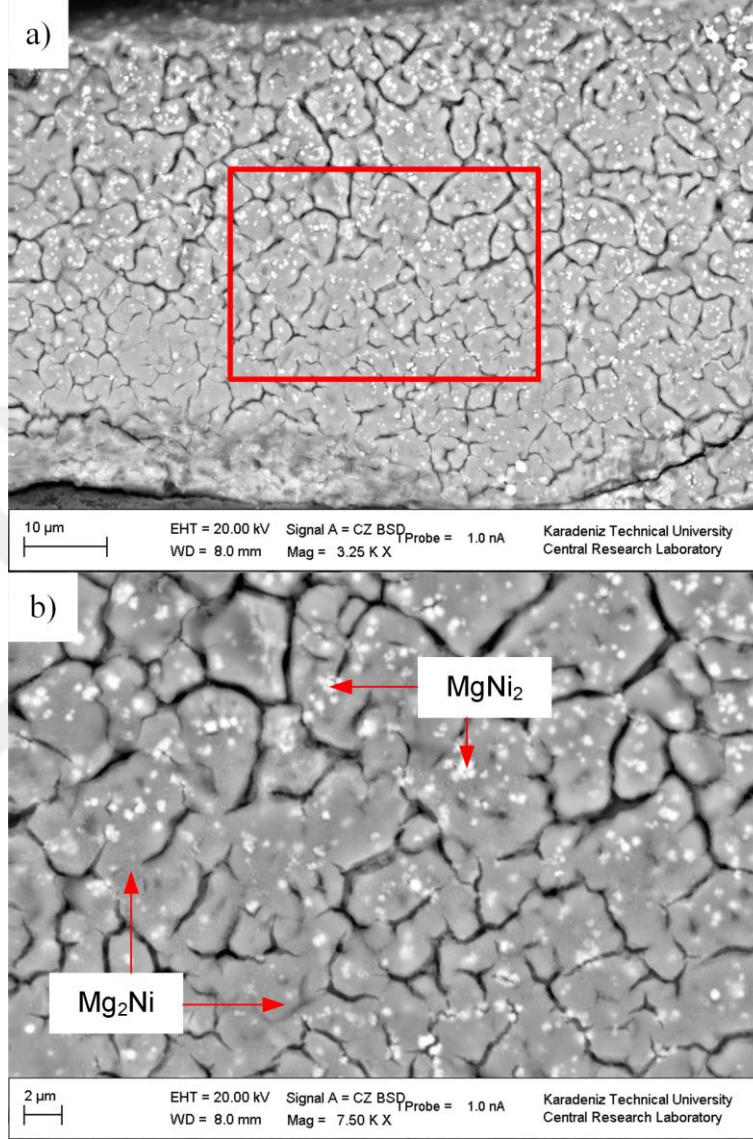


Şekil 104. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

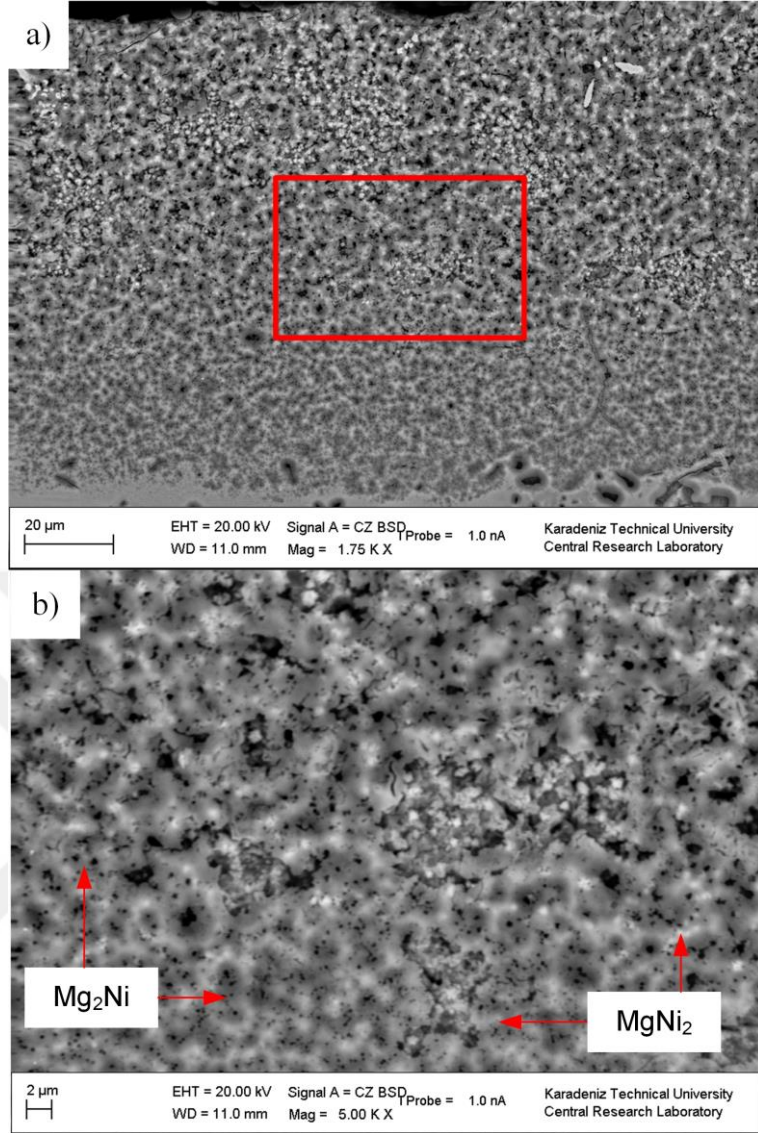


Şekil 105. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_{1,80}NiAg_{0,2} alaşımı şeritlerin SEM’den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

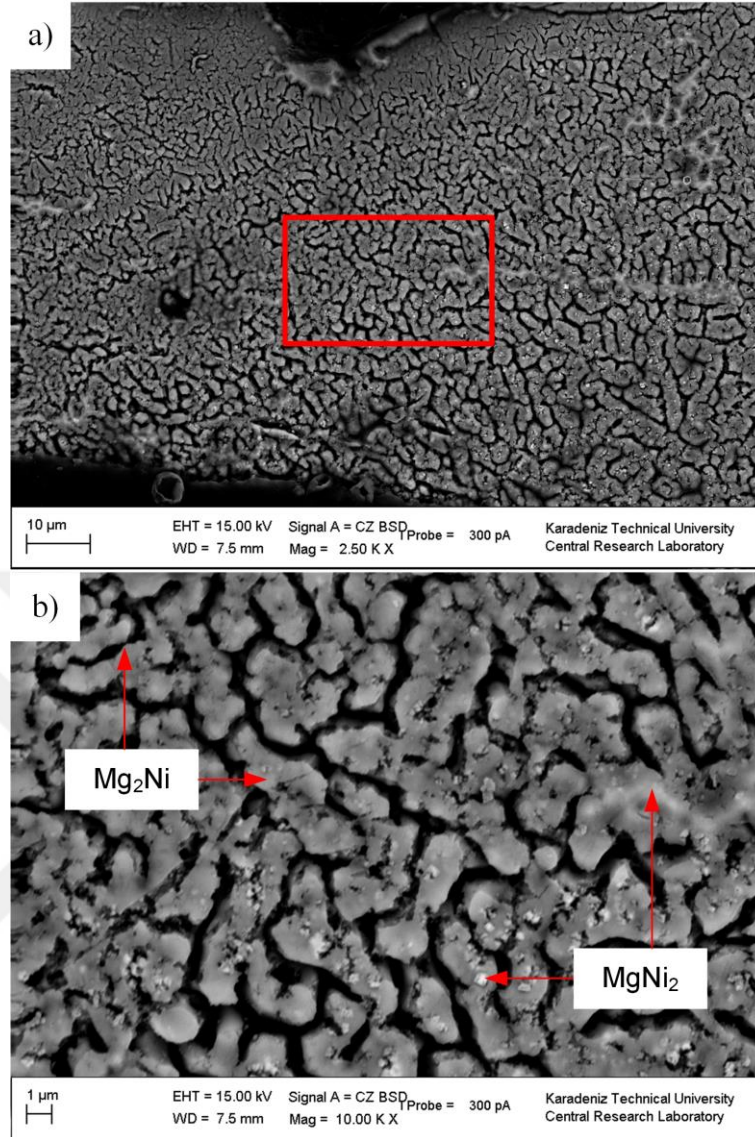
Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_(2-x)NiFe_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) alaşımına ait şeritlerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 106-Şekil 108’de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere, hücrel-dendritik şekilde mikroyapılar elde edilmiştir. Şekil 100’de XRD diyagramında elde edilen fazlar SEM mikroyapılarında tespit edilmiştir. Belirlenen Mg₂Ni ve MgNi₂ fazları SEM mikroyapı görüntüleri üzerinde işaretlenmiştir. Mg₂Ni fazları, yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılım sergilemiştir. MgNi₂ fazları ise çökelti benzeri bir şekilde tanelerin çeşitli yerlerinde bulunmaktadır. Mikroyapılarda taneler arasında oluşmuş kalın koyu bölgeler ise aşırı dağlamanın etkisini göstermektedir.



Şekil 106. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_{1.95}NiFe_{0.05} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

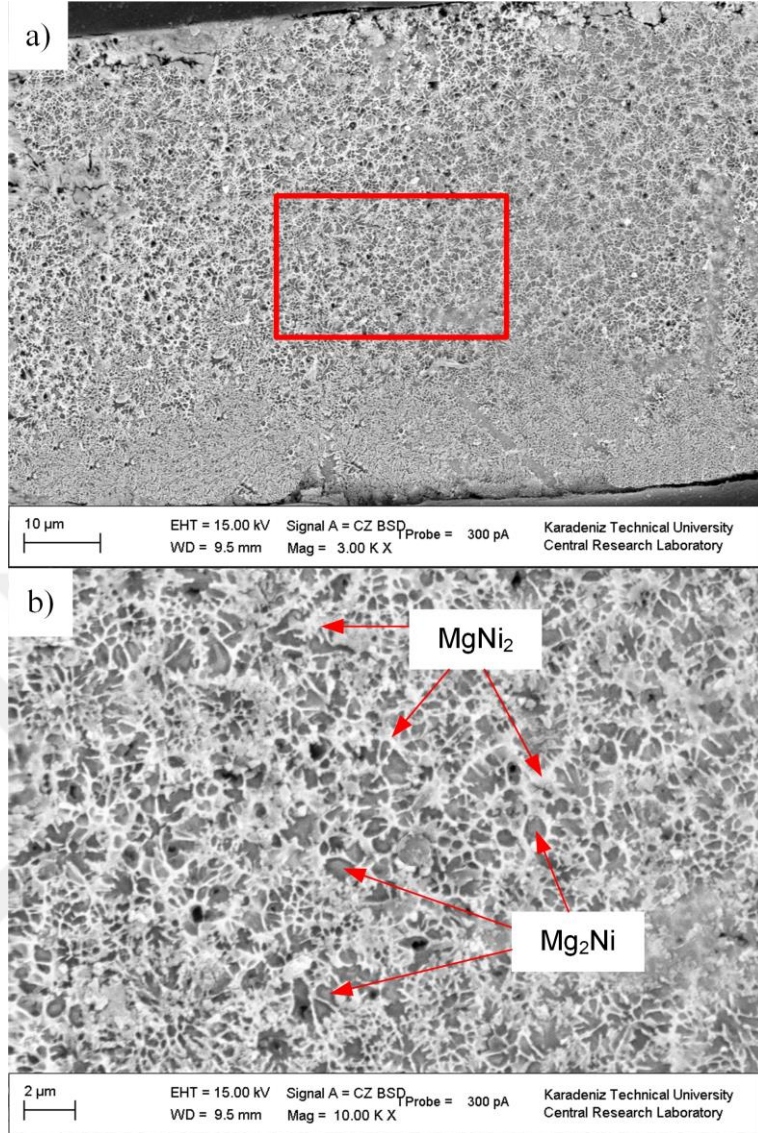


Şekil 107. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

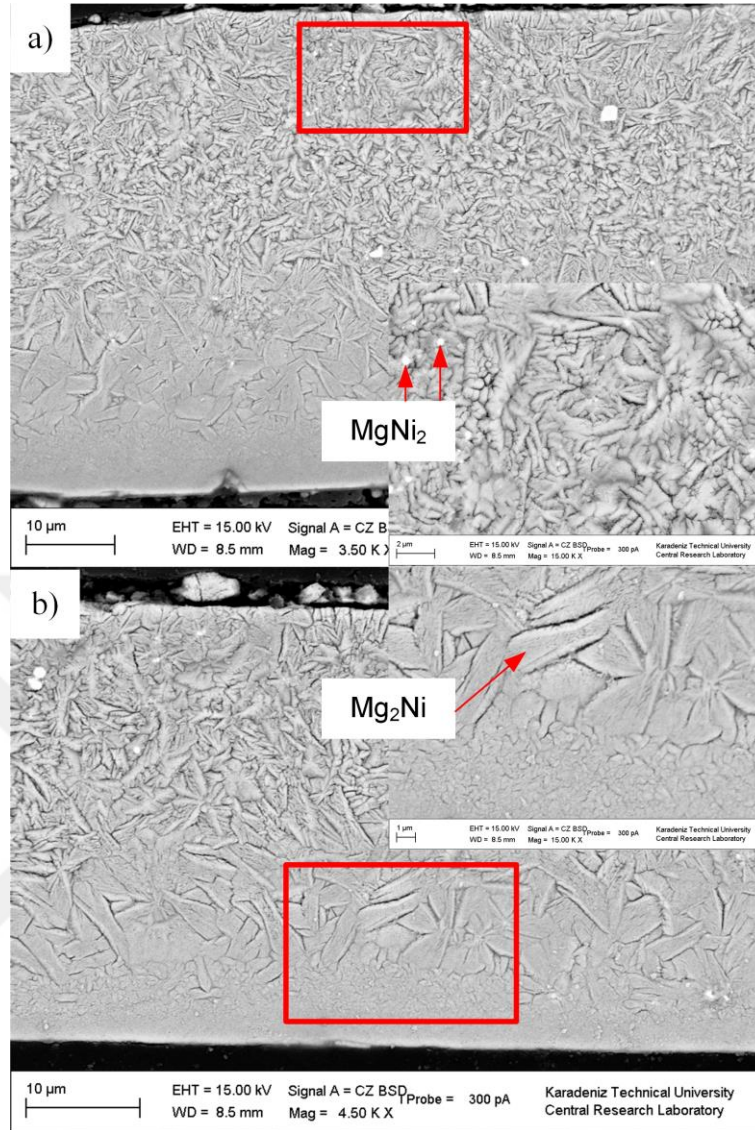


Şekil 108. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_{1,80}NiFe_{0,2} alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri. (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

Şekil 109 ve Şekil 110'da Mg_{1,95}NiTi_{0,05} ve Mg_{1,90}NiTi_{0,1} üçlü alaşım şeritlerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Üçlü MgNiFe alaşımında olduğu gibi, Mg_{1,95}NiTi_{0,05} ve Mg_{1,90}NiTi_{0,1} alaşım şeritlerinin mikroyapıları hücresele-dendritik şekilde oluşmuştur. Mikroyapı görüntülerinde tane içlerindeki koyu gri bölgeler Mg₂Ni fazı iken, tane sınırları açık renkli bölgeler MgNi₂ fazını göstermektedir.



Şekil 109. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ alaşımı şeritlerin SEM'den elde edilen mikroyapı görüntüleri (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

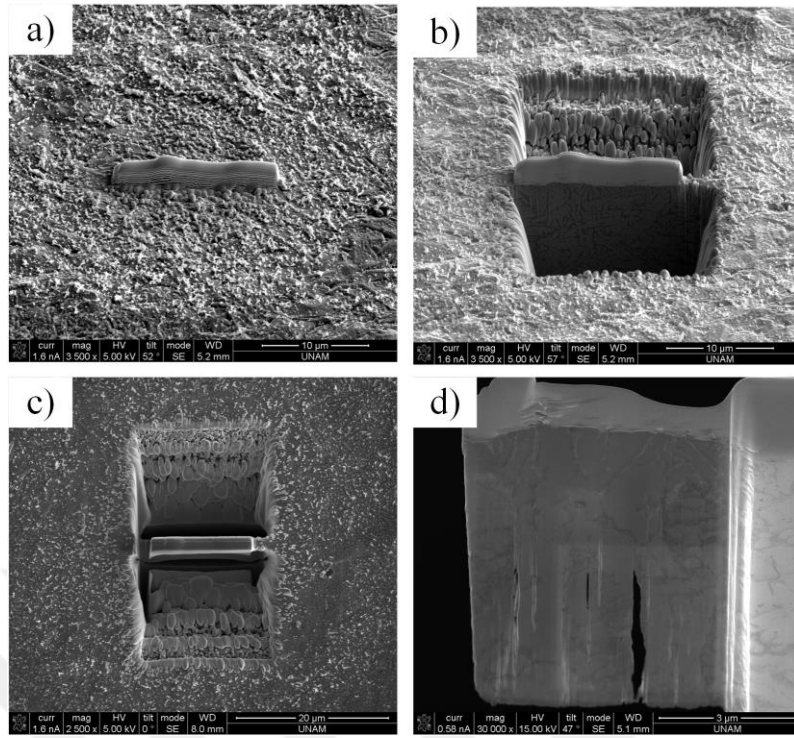


Şekil 110. Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_{1,90}NiTi_{0,1} alaşımı şeritlerin SEM'den elde mikroyapı görüntüleri (a) Küçük büyütmedeki mikroyapı, (b) yüksek büyütmedeki mikroyapı.

3.7. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin TEM Analizleri

Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_(2-x)NiAg_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2), Mg_(2-x)NiFe_x (x=0,05, 0,1 ve 0,2) ve Mg_(2-x)NiTi_x (x=0,05 ve 0,1) üçlü şeritlere ait geçirimli elektron mikroskopu (TEM) görüntüleri Şekil 112-Şekil 120'da verilmiştir. TEM analizleri için numune hazırlamak amacıyla, odaklanmış iyon ışını (FIB: Focused ion beam) yöntemi kullanılmıştır (Şekil 111). İlk olarak numuneler, numune tutucuya konulur. Numuneyi

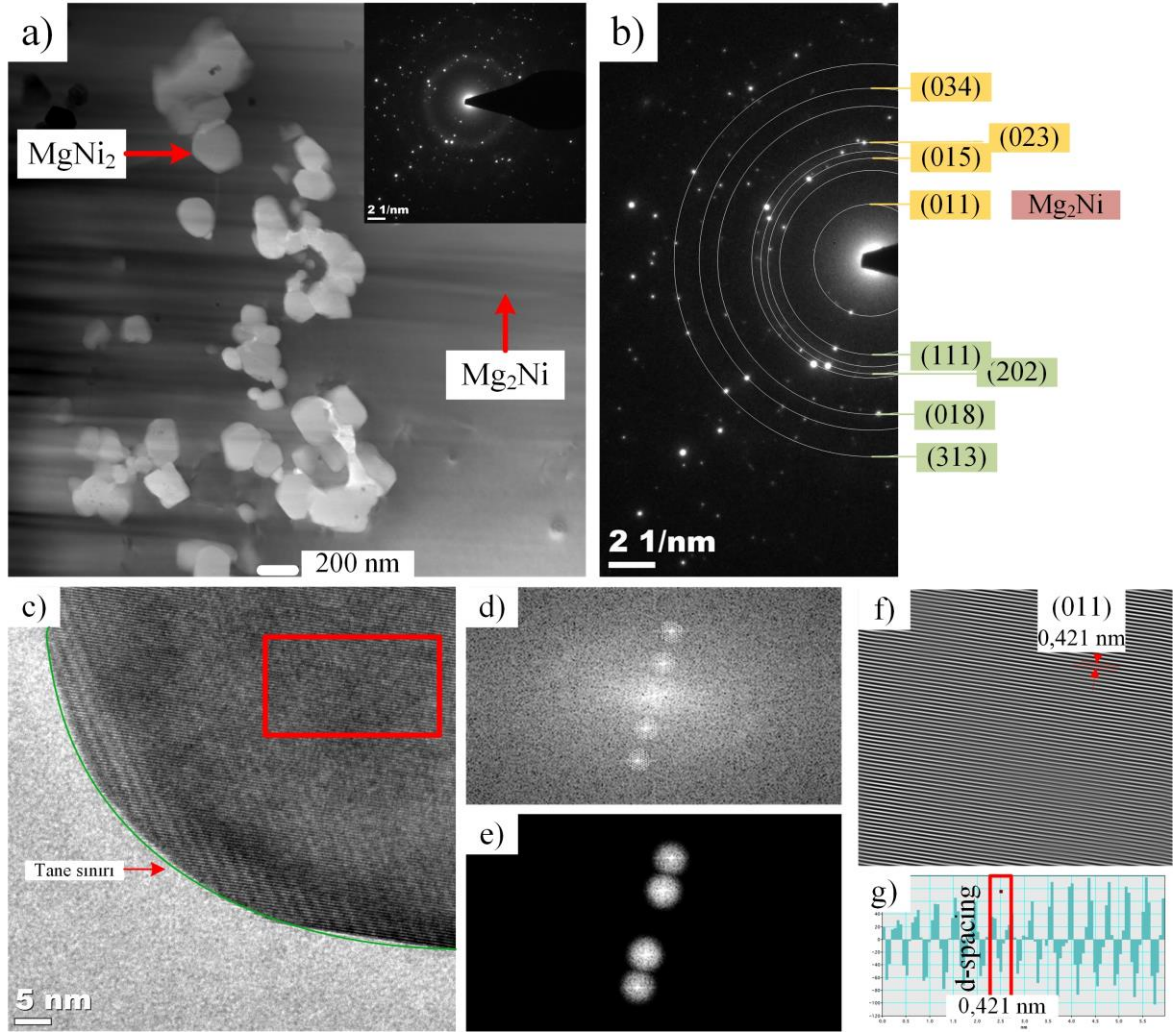
sabitlemek için gümüş pasta sürülür. Numune kenarından küçük bir miktar kesmek için keskin uç kullanılır. Hazırlanan numune ve TEM’de ölçülmesi için yerleştirilecek grit (TEM numune tutucusu), FIB ekipmanına sahip SEM cihazına yerleştirilir. Belirlenen vakum seviyesine kadar hazne vakuma alınır. Malzeme ile iletkenliğin kopmaması için numunenin açığı kısmı platin ile kaplanır (Şekil 111.a). Ardından FIB kısmı ile mikrometre boyutlu bir prob (iğne) yardımıyla malzeme yüzeyi önden ve arkadan kazılır (Şekil 111.b). Kenarları kazılan numune sol yandan tamamen, alttan tamamen ve sağ yandan yarım (L şeklinde) kesilir (Şekil 111.c). Kesilen numuneye prob yaklaştırılır ve prob ile numunenin de dahil olduğu aradaki bölge platin ile kaplanır. Bu şekilde prob ile numune birbirine kaynaklanmış olur. Numunenin kesilmemiş olan sağ kenar kısmı FIB ile kesilir. Numune tamamen proba bir bütün hale gelir. TEM numune tutucuda (gritte), kesilen numune kadar FIB kullanılarak bir boşluk açılır. Açılan bölgeye numune yerleştirilir ve platin kullanılarak kenarlardan kaynak yapılır. Grit ile bir bütün olan numune, prob ile kaynak yapıldığı noktadan kesilir. Grite kaynak ile yerleştirilen numune TEM ölçümüne hazır hale gelmiştir (Şekil 111.d). Ardından, TEM’de aydınlık alan görüntüleri, seçili alan elektron difraksiyonu (SAED) ve yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüleri elde edilmiştir. SAED görüntüleri, Gatan yazılımı kullanılarak işlenmiş ve işlenen ölçümler neticesinde belirlenen halkalar ile (hkl) düzlemleri merkezden dışarıya doğru tespit edilmiştir. Ayrıca, tüm şeritlerin aydınlık alan görüntülerinde, Mg_2Ni fazına gömülmüş bir şekilde, açık gri renkte küçük parçalar halinde $MgNi_2$ fazları görülmektedir.



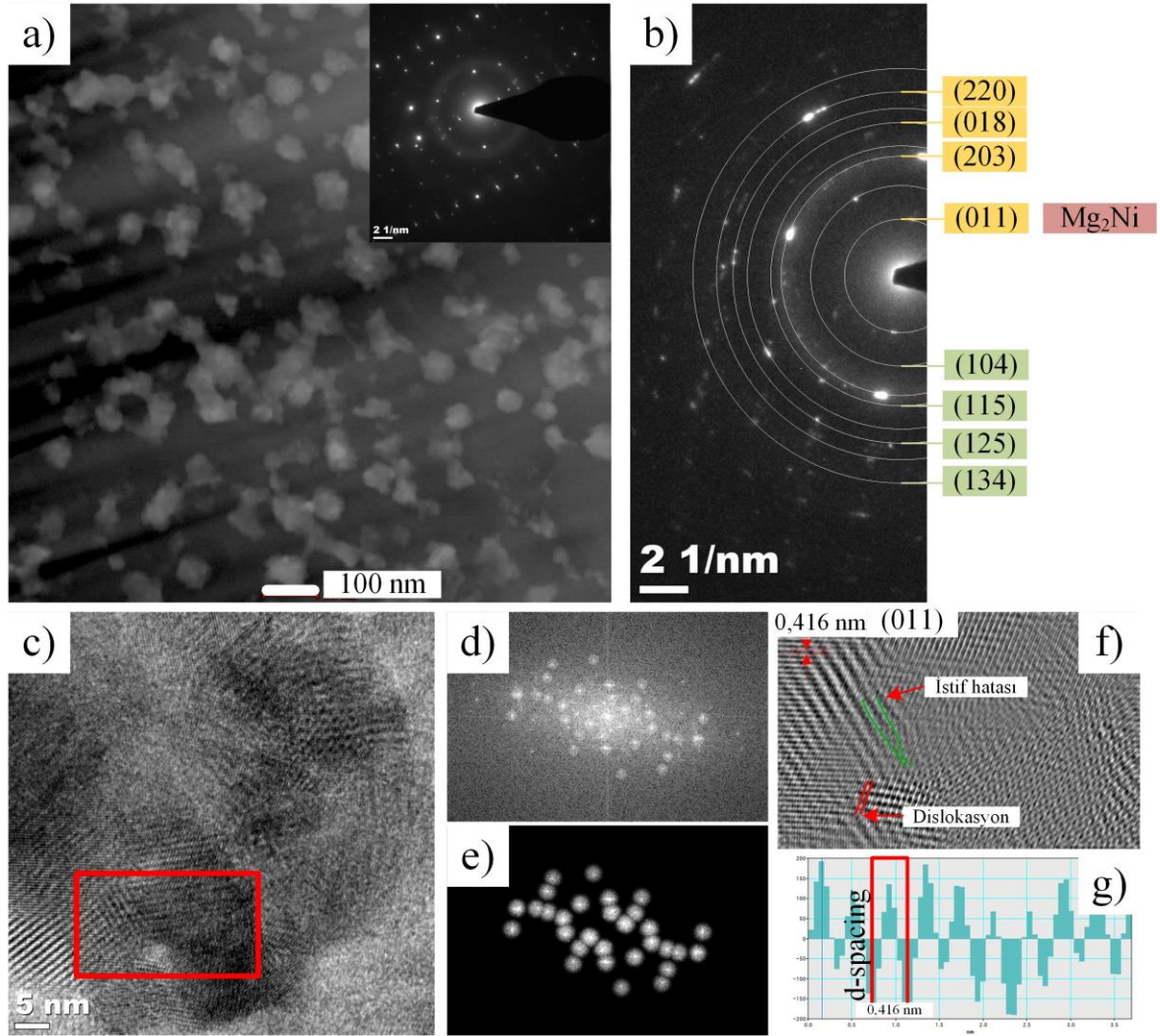
Şekil 111. TEM analizleri yapılmadan önce numunlerin FIB yöntemi kullanılarak hazırlanması (a) Malzemenin üst bölgesinin platin ile kaplanması, (b) Malzeme yüzeyinin FIB ile kazılması, (c) Kenarları kazılan numunenin kesilmesi, (d) Grite yerleştirilmiş numune

Ag ikame edilmiş $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin TEM görüntüleri Şekil 112-Şekil 114'te gösterilmiştir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritleri kristalli bir yapıya sahipken $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritleri amorf yapıya sahiptir. Her üç Ag ikame edilmiş şeritte Mg_2Ni fazına gömülü bir halde bulunan $MgNi_2$ fazları görülmektedir (Şekil 112.a, Şekil 113.a ve Şekil 114.a). Şekillerde görülen küçük $MgNi_2$ fazları 30 nm ila 300 nm aralığında değişmektedir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritlerinin SAED görüntülerindeki (Şekil 112.b ve Şekil 113.b) atomlar belirgin bir şekilde görünürken, $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritinin SAED görüntüsünde (Şekil 114.b) atomlar görünmemektedir. Ayrıca ışık halkası ise donuk bir şekildedir ve herhangi bir difraksiyon halkası belirgin değildir. $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritinin SAED görüntüsünün bu şekilde donuk ve mat olması amorf yapıyı doğrulamaktadır. Nitekim Şekil 99'da verilen $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin X-ışını kırınım desenlerinde de amorf faz yapısı ifade edilmiştir. Şekil 112.b'de görüldüğü gibi, $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritinin, Gatan yazılımıyla ölçülen (hkl) düzlemleri, merkezden (içerden) dışarıya olacak şekilde, sırasıyla (011), (111), (015), (202), (023), (018), (034) ve (313)

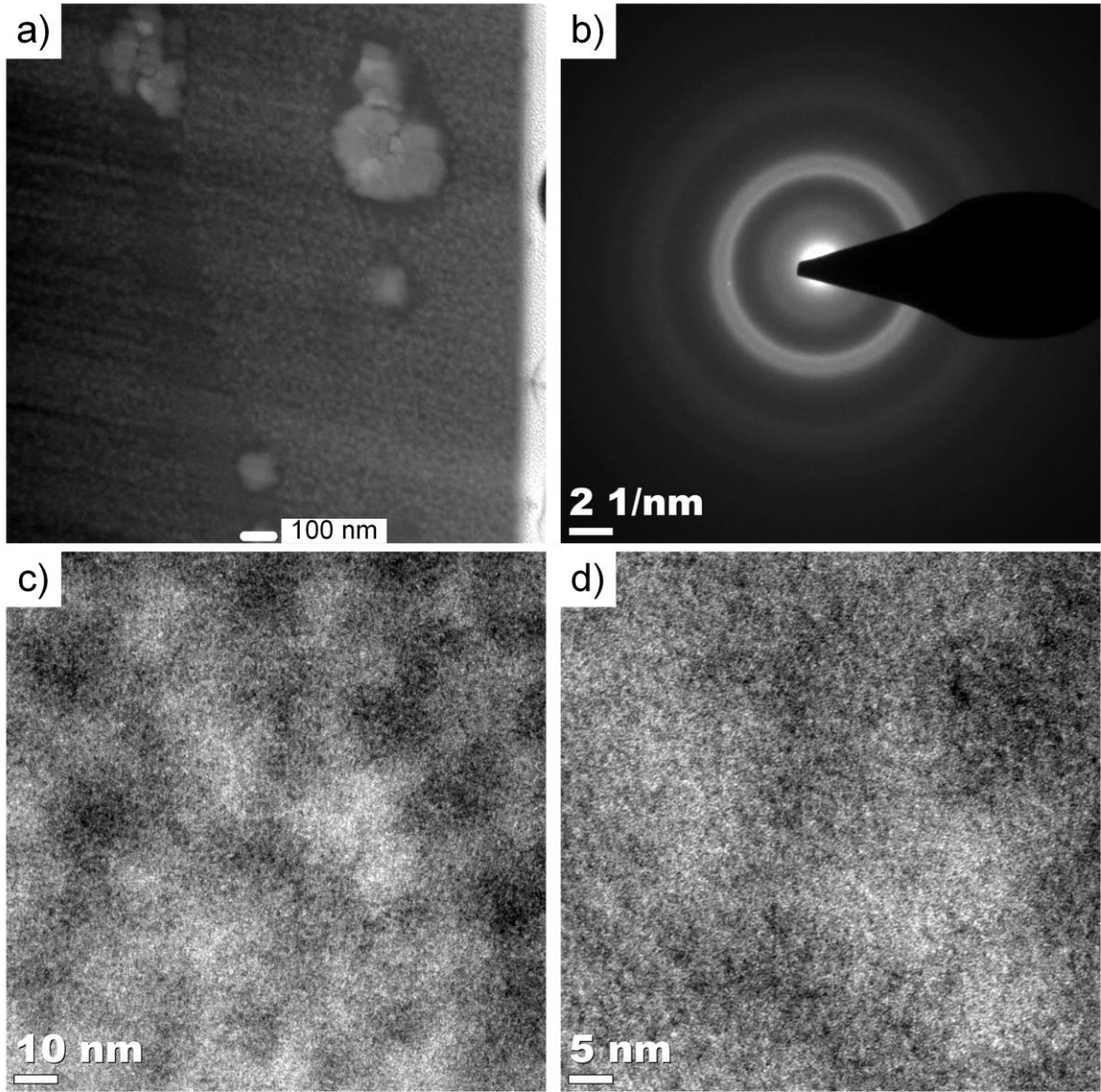
düzlemlerine ait olduğu belirlenmiştir. Şekil 113.b'de ise $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritinin yine merkezden dışarıya olacak şekilde (hkl) düzlemleri, sırasıyla (011), (104), (203), (115), (018), (125), (220) ve (134) şeklinde tespit edilmiştir. Ölçülen düzlemlerin tamamı Mg_2Ni fazına aittir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritinin HRTEM görüntüsü Şekil 112.c'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi tane sınırı belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, Şekil 112.c'deki seçili alan ve Gatan yazılımı kullanılarak oluşturulan FFT (Şekil 112.d), FFT görüntüsünden üretilen maskelenmiş FFT (Şekil 112.e) ve ters FFT (Şekil 112.f) görüntüleri yardımıyla Mg_2Ni fazının (011) düzlemine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ters FFT görüntüsünde yapının kusursuz bir dizilim gösterdiği görülmektedir. Yine bu görüntülerden elde edilen düzlemler arası mesafe değişimi (Şekil 112.g) ise 0,421 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 113.c'de verilen $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ şeritinin HRTEM görüntüsü nano boyuttaki taneleri açıkça göstermektedir. Şekil 113.c'deki seçili bölgeden, FFT (Şekil 113.d), maskelenmiş FFT (Şekil 113.e) ve ters FFT (Şekil 113.f) görüntüleri yardımıyla (011) düzlemine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ters FFT görüntüsünde yapıdaki istif hatası ve dislokasyonlar Şekil 113.f üzerinde gösterilmiştir. Ayrıca ters FFT görüntüsü yardımıyla düzlemler arası mesafe (Şekil 113.g) 0,416 nm olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu mesafe Mg_2Ni fazının (011) düzlemine aittir. Şekil 114.c ve Şekil 114.d'de $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritinin HRTEM görüntüleri verilmiştir. $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeriti amorf yapıda olduğu için herhangi bir düzlem belirlenememiştir. Hem faz yapıları hem de TEM analizleri incelendiğinde birbirine yakın değerler elde edilmesinden dolayı sadece $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritinin TEM-EDX analizi verilmiştir (Şekil 115). Şekildeki analizde açık gri bölgeler $MgNi_2$ fazı (1. Nokta) iken, koyu gri bölgeler ise Mg_2Ni fazını (2. Nokta) göstermektedir. Her iki fazda da Ag miktarı düşük miktarda görülmektedir. Bu analiz ile Ag'ün diğer fazlar içerisinde çözündüğü ispatlanmıştır.



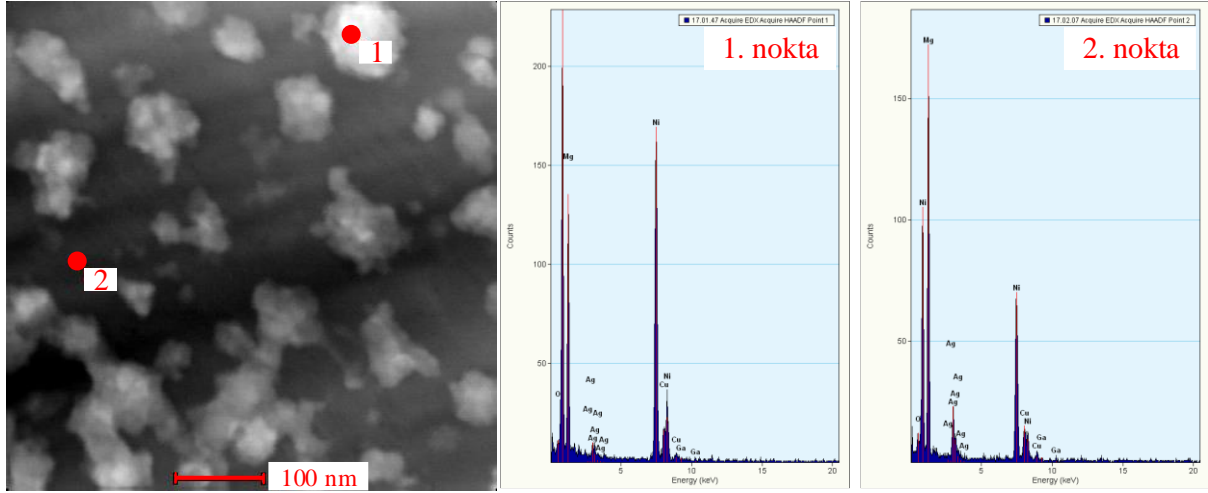
Şekil 112. $Mg_{1.95}NiAg_{0.05}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü.



Şekil 113. $Mg_{1.90}NiAg_{0.1}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü.



Şekil 114. $Mg_{1.80}NiAg_{0.2}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c),(d) HRTEM görüntüleri

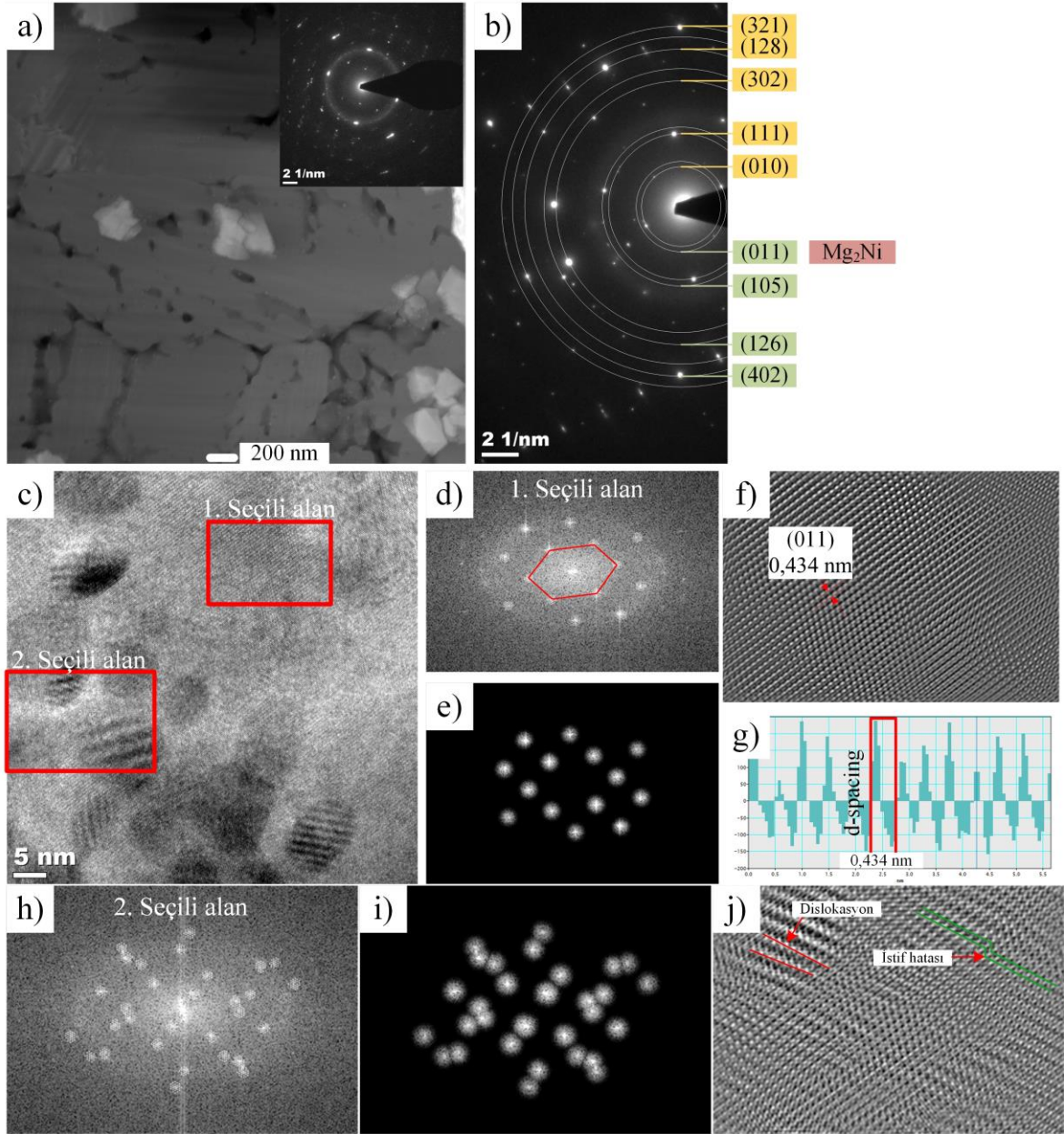


Şekil 115. $Mg_{1.95}NiAg_{0.05}$ şeritinin TEM-EDX analizi

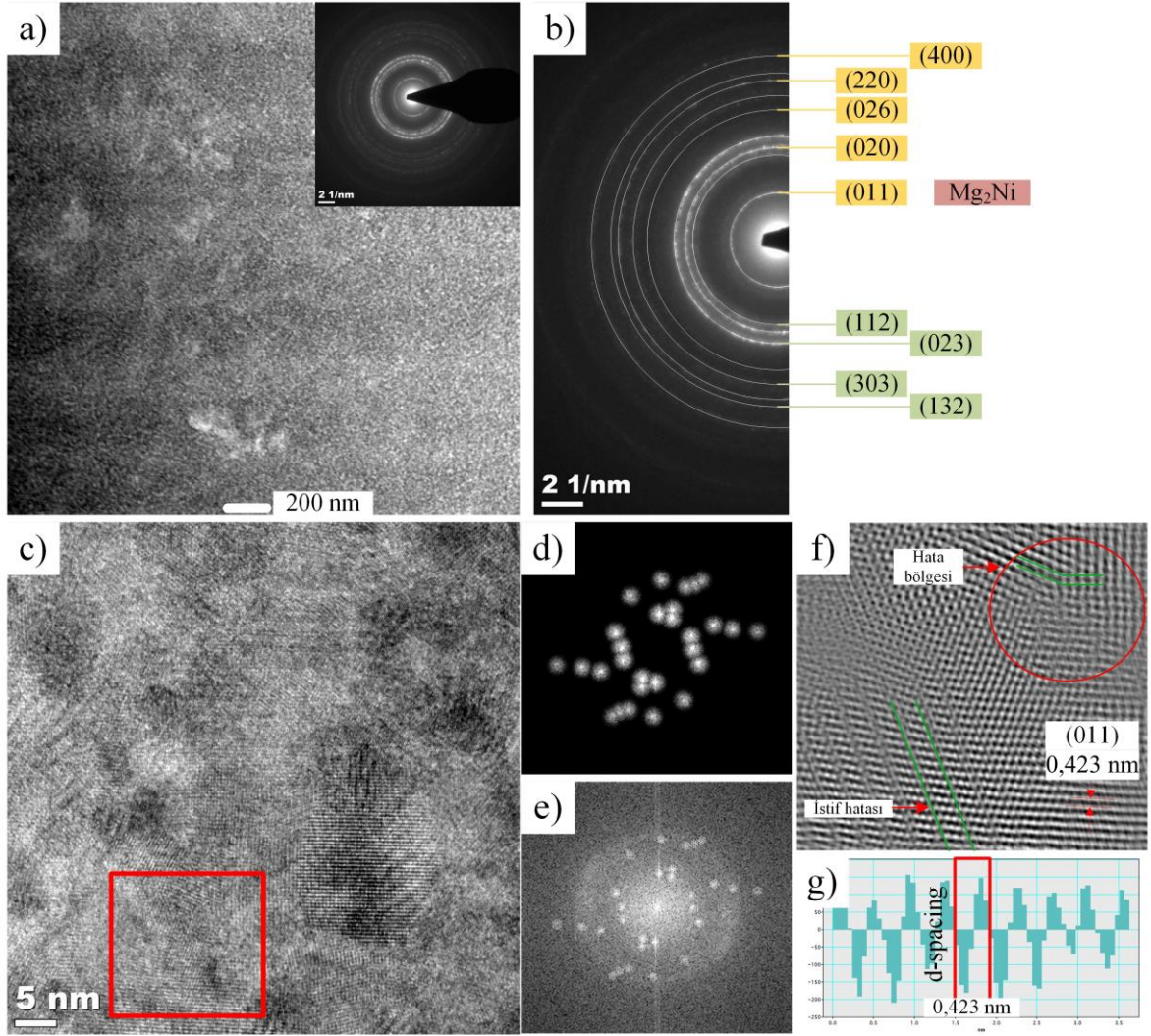
$Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerinin aydınlık-alan görüntüleri, SAED difraksiyonları ve HRTEM görüntüleri Şekil 116-Şekil 118'de verilmiştir. Şekillerdeki aydınlık alan görüntülerinden görüldüğü gibi Mg_2Ni fazı üzerinde $MgNi_2$ fazları görülmektedir (Şekil 116.a, Şekil 117.a ve Şekil 118.a). $Mg_{1.95}NiFe_{0.05}$ şeritinin SAED görüntüleri ile (hkl) düzlemleri, merkezden dışarıya doğru sırasıyla (010), (011), (111), (105), (302), (126), (128), (402) ve (321) olarak belirlenmiştir (Şekil 116.b). Şekil 117.b'de verilen $Mg_{1.90}NiFe_{0.1}$ şeritinin SAED görüntülerinden ölçülen (hkl) düzlemler merkezden dışarıya doğru (011), (112), (020), (023), (026), (303), (220), (132) ve (400) şeklindedir. $Mg_{1.80}NiFe_{0.2}$ şeritinin (hkl) düzlemleri ise (011), (104), (112), (023), (122), (304), (132), (314) ve (322)'dir (Şekil 118.b). Şekil 116.c'de $Mg_{1.95}NiFe_{0.05}$ şeritinin HRTEM görüntüsü verilmiştir. Daha iyi açıklanması adına 2 farklı bölge seçilmiş ve her iki bölgenin FFT, maskelenmiş FFT ve ters FFT görüntüleri oluşturulmuştur. 1. seçilen alandan elde edilen FFT (Şekil 116.d), maskelenmiş FFT (Şekil 116.e), ters FFT (Şekil 116.f) görüntüsünde mükemmel bir diziliş görülmektedir. Bu mükemmel diziliş atomların konumlarından yapının hekzagonal yapı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 116.d). Ters FFT görüntüsü yardımıyla düzlemler arası mesafe görüntüsünden (Şekil 116.g) 0,434 nm olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu mesafe ile oluşan (hkl) düzlemi (011) düzlemidir. 2. seçilen alandan elde edilen FFT (Şekil 116.h), maskelenmiş FFT (Şekil 116.i), ters FFT (Şekil 116.j) görüntülerinde yapıdaki dislokasyon ve istif hataları rahatlıkla görünmektedir. Şekil 117.c'de verilen HRTEM görüntüsünden FFT (Şekil 117.d), maskelenmiş FFT (Şekil 117.e), ters FFT (Şekil 117.f) ve düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü (Şekil 117.h)

Gatan yazılımıyla elde edilmiştir. Elde edilen görüntülerden, hem hatasız bölge hem de hatalı bölgeler görülmektedir. Hatasız bölgeden alınan ölçüm ile düzlemler arası mesafe 0,423 nm olarak hesaplanmıştır. Bu 0,423 nm'lik mesafe ise (011) düzlemine ait olduğu bulunmuştur. $Mg_{1,8}NiFe_{0,2}$ şeritinin HRTEM görüntüsü Şekil 118.c'de verilmiştir. HRTEM görüntüsünden FFT (Şekil 118.d), maskelenmiş FFT (Şekil 118.e) ve ters FFT (Şekil 118.f) görüntüleri elde edilmiş ve elde edilen görüntülerden kusursuz düzenli bir yapı oluştuğu belirlenmiştir. Ters FFT üzerinden yapılan ölçüm ile düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü (Şekil 118.h) bulunmuş ve bulunan görüntüden ölçülen mesafe 0,421 nm ve düzlem ise (011) olarak tespit edilmiştir.

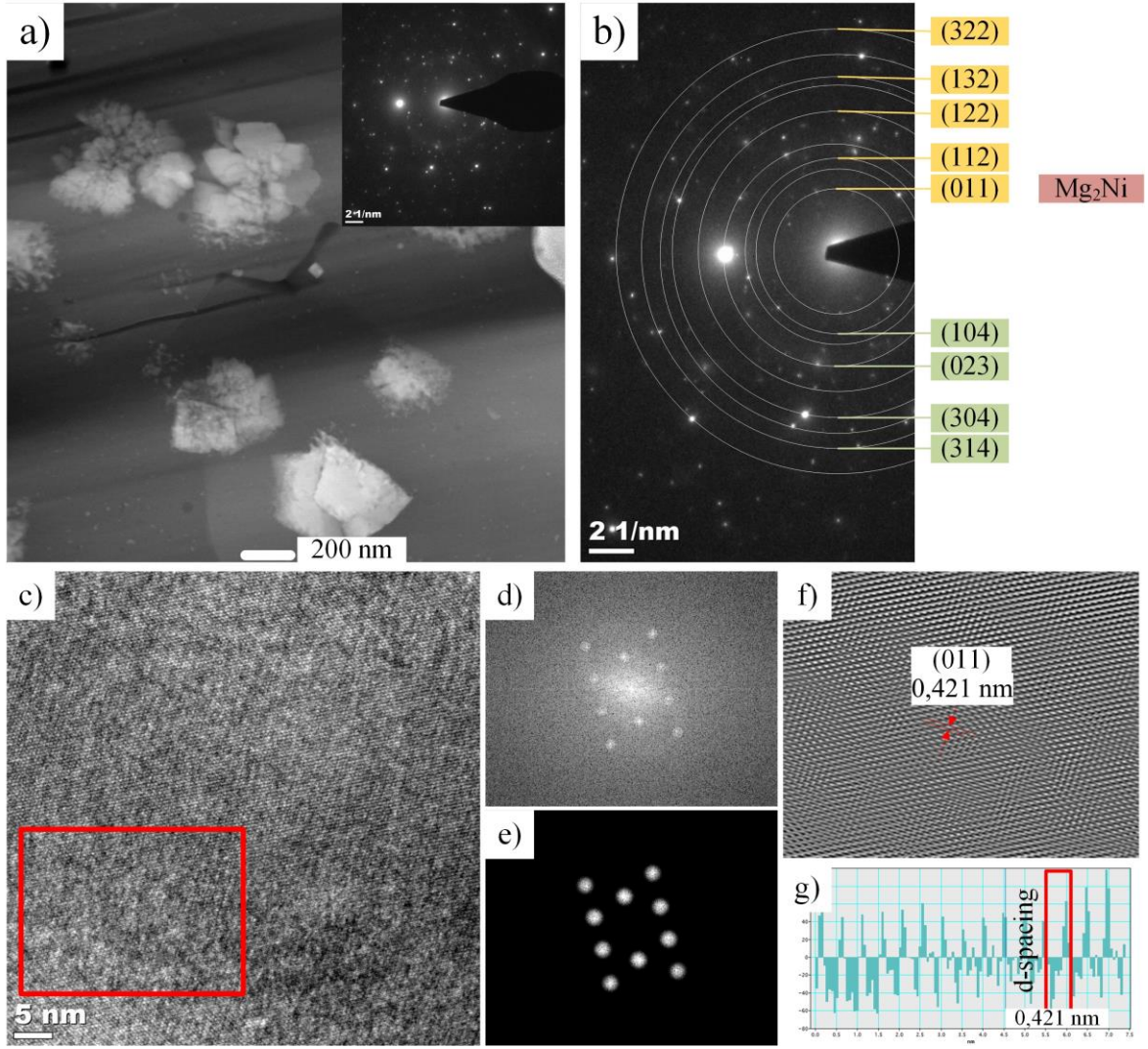




Şekil 116. $Mg_{1.95}NiFe_{0.05}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) 1. Alanın FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü, (h) 2. Alanın FFT, (i) maskelenmiş FFT ve (j) ters FFT görüntüsü.



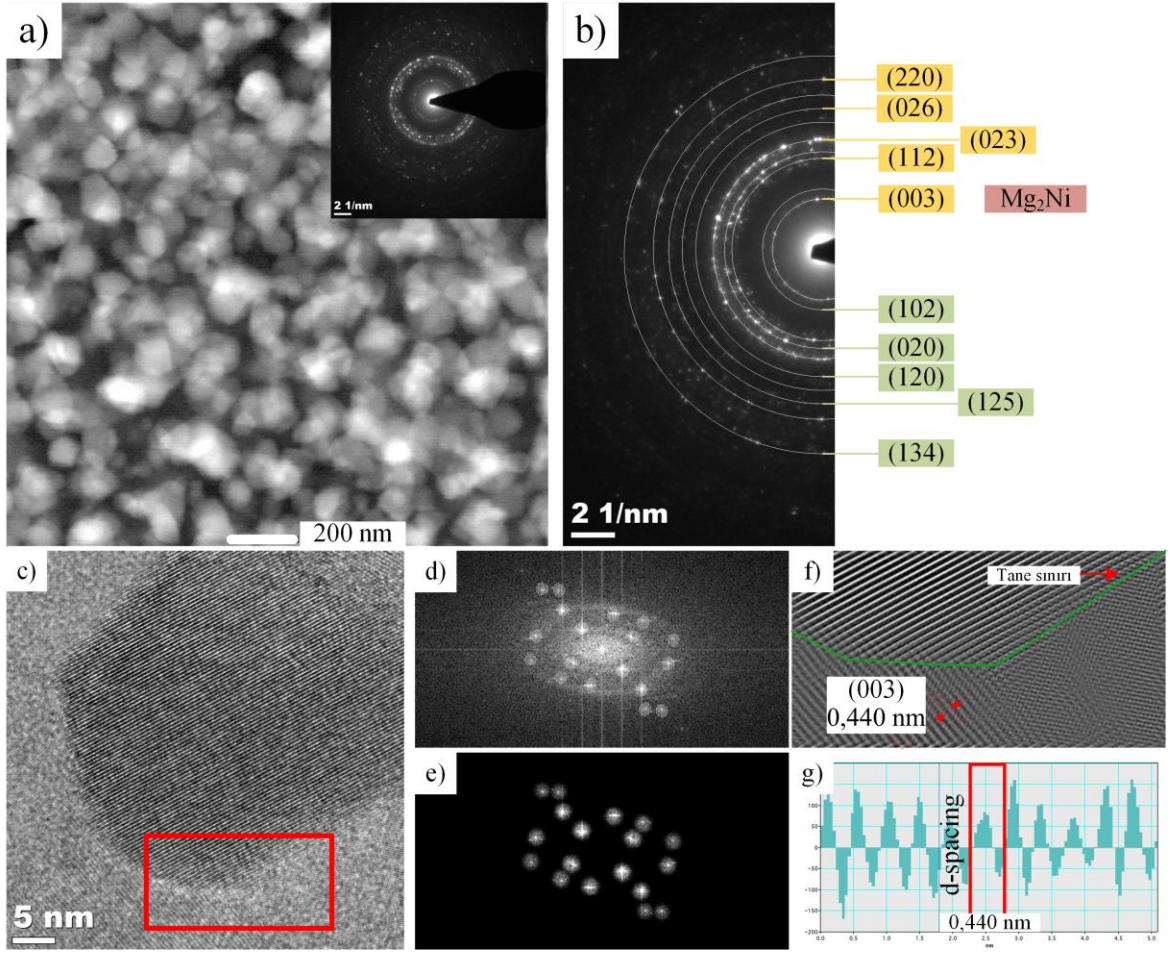
Şekil 117. $Mg_{1.9}NiFe_{0.1}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü



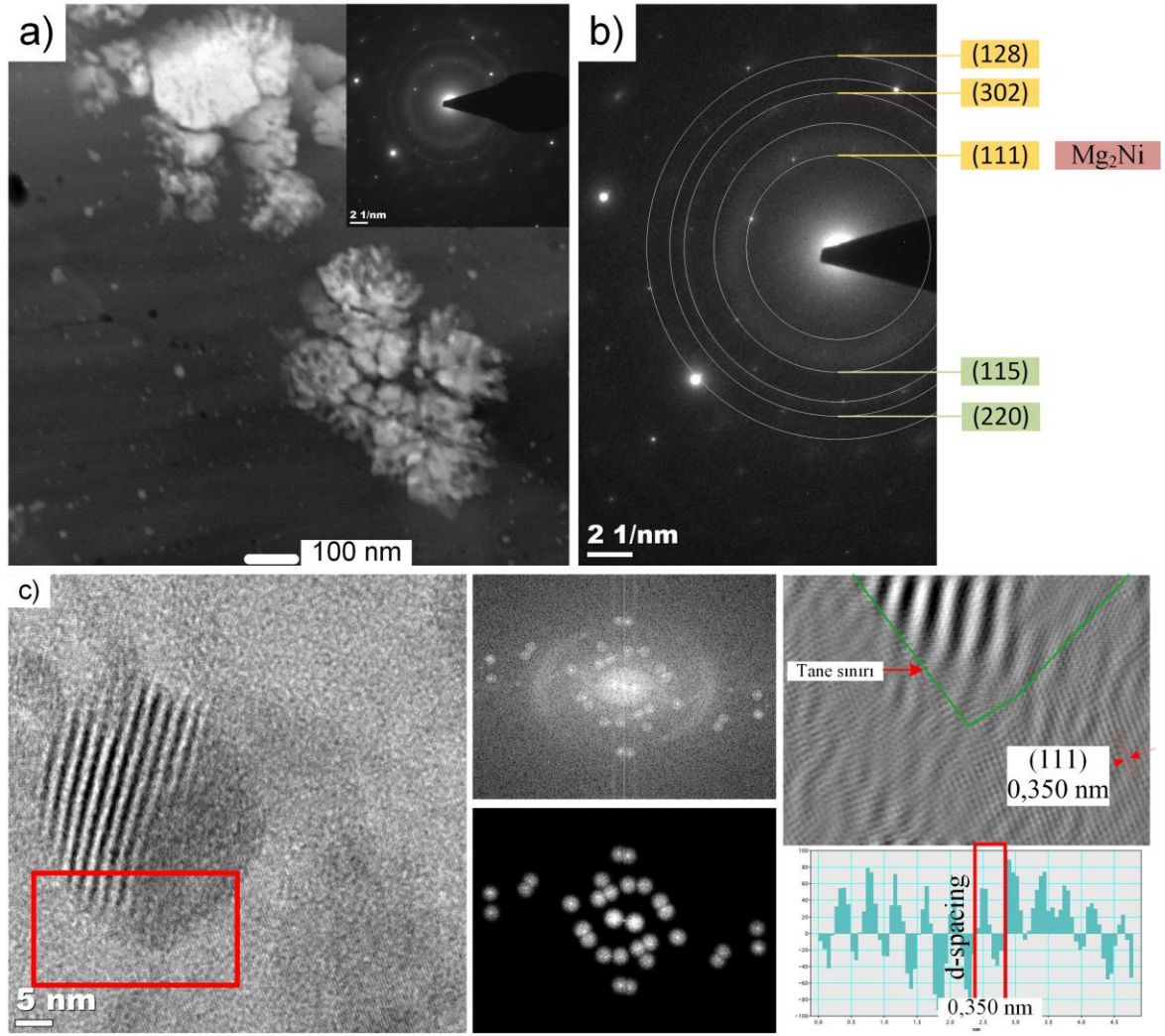
Şekil 118. $Mg_{1,8}NiFe_{0,2}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü

$Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritlerinin TEM analizleri sırasıyla Şekil 119 ve Şekil 120’de verilmiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ şeritinin aydınlık alan görüntüsünde (Şekil 119.a) matris Mg_2Ni fazının üzerinde $MgNi_2$ fazlarının yoğunluğu dikkat çekmektedir. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritinin aydınlık alan görüntüsünde (Şekil 120.a) ise $MgNi_2$ fazları daha az yoğunlukta görünmektedir. Her iki şeritin SAED görüntüleri ise Şekil 119.b ve Şekil 120.b’de verilmiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ şeritinin SAED görüntüleri üzerinden Gatan yazılımıyla ölçülen (hkl) düzlemler merkezden dışarıya doğru (003), (102), (112), (020), (023), (120), (026), (125), (220) ve (134) şeklindedir. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeriti için tespit edilen düzlemler ise (111),

(115), (302), (220) ve (128) olarak belirlenmiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ şeritinin HRTEM görüntüsü Şekil 119.c' de gösterilmiştir. HRTEM görüntüsü üzerinden seçili alan kullanılarak FFT (Şekil 119.d), maskelenmiş FFT (Şekil 119.e) ve ters FFT görüntüleri (Şekil 119.f) elde edilmiştir. Elde edilen görüntüler yardımıyla ters FFT görüntüsü üzerindeki düzlemlerin farklı yönde olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca HRTEM görüntüsü üzerinde oldukça belirgin olan tane sınırı, düzlemlerin farklı yönlerde olması ile ters FFT görüntüsü üzerinde gösterilmiştir. Ters FFT görüntüsünden elde edilen düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü ile düzlemler arası mesafe 0,440 nm ve düzlem ise (003) olarak belirlenmiştir. Şekil 120.c'de $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritinin HRTEM görüntüsü verilmiştir. HRTEM görüntüsü üzerindeki seçili alan kullanılarak FFT (Şekil 120.d), maskelenmiş FFT (Şekil 120.e), ters FFT (Şekil 120.f) ve düzlemler arası mesafe değişimi (Şekil 120.g) görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen görüntüler $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ şeriti ile benzer olup düzlemler arası mesafe 0,350 nm ve (111) düzlemi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 119. $Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü

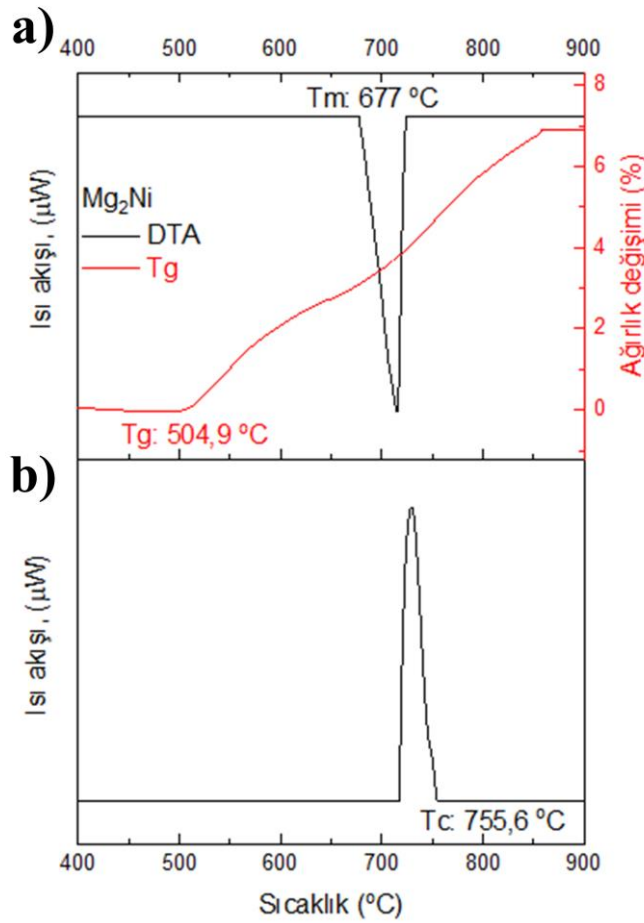


Şekil 120. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritinin (a) Aydınlık-alan görüntüsü, (b) Seçili alan elektron difraksiyonu, (c) HRTEM görüntüsü, (d) FFT, (e) maskelenmiş FFT, (f) ters FFT ve (g) düzlemler arası mesafe değişimi görüntüsü

3.8. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Termal Analizleri

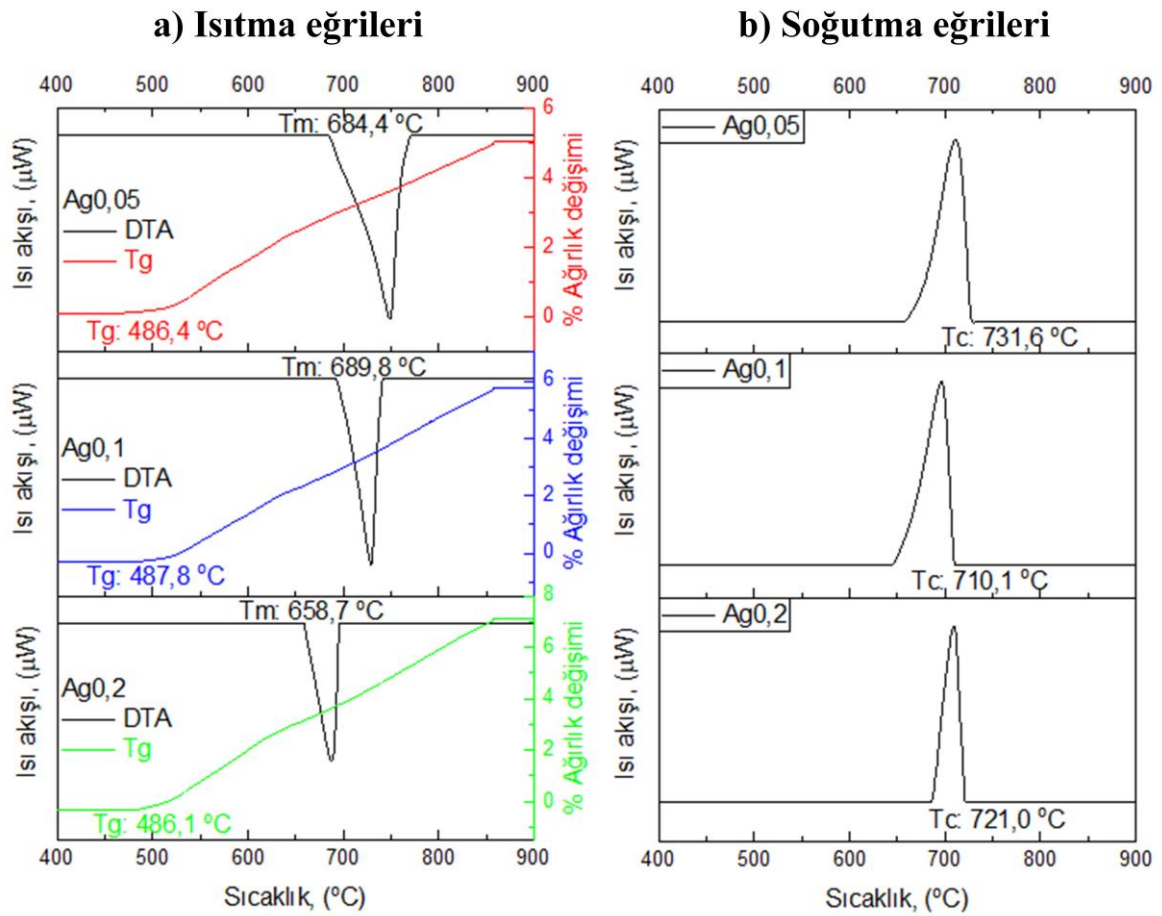
Melt spinning yöntemiyle üretilen Mg_2Ni ikili ve $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü şeritlerin faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz (TGA) teknikleri uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 121-Şekil 124'de sunulmuştur. Mg_2Ni şeritinin DTA ve TGA ısıtma eğrileri ve DTA soğutma eğrisi Şekil 121'de gösterilmiştir. Mg_2Ni şeritinin DTA ısıtma ve soğutma eğrilerinde bir adet pik elde edilmiştir. Elde edilen pik, Mg_2Ni fazının ergime sıcaklığını göstermektedir. DTA ısıtma eğrisinde (Şekil 121.a) elde edilen pikin başlangıç

sıcaklığı (T_m) $677,0\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. DTA soğutma eğrisinde ise (Şekil 121.b) pikin başlangıç sıcaklığı (T_c) $755,6\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Ayrıca, kuru hava gazı ile gerçekleştirilen analizde, Mg_2Ni ikili alaşımında ağırlık artışı ortaya çıkmıştır. TGA analizi ile tespit edilen bu artış, alaşımın oksidasyon dinamiğini göstermektedir. Ağırlık artışının başladığı sıcaklık (T_g) $504,9\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Bu sıcaklıktan başlayan ağırlık artışı, ölçümün gerçekleştirildiği $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam etmiştir. Toplam ağırlık artışı ise % 6,88 olarak tespit edilmiştir. Ark ergitmeyle üretilen alaşım (Şekil 71) ile kıyaslandığında bazı sıcaklık ve değerlerde değişiklikler olduğu saptanmıştır. Mg_2Ni alaşımının tespit edilen ergime başlangıç sıcaklığı (T_m) $750,5\text{ }^\circ\text{C}$ iken, şeritlerin ergime başlangıç sıcaklığı (T_m) $677\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Alaşımın katılma başlangıç sıcaklığı (T_c), $744\text{ }^\circ\text{C}$ iken, şeritin katılma başlangıç sıcaklığı (T_c) $755,6\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Ağırlık değişimi ise Mg_2Ni alaşımında %4,35 iken Mg_2Ni şeritinde %6,88 olarak belirlenmiştir.



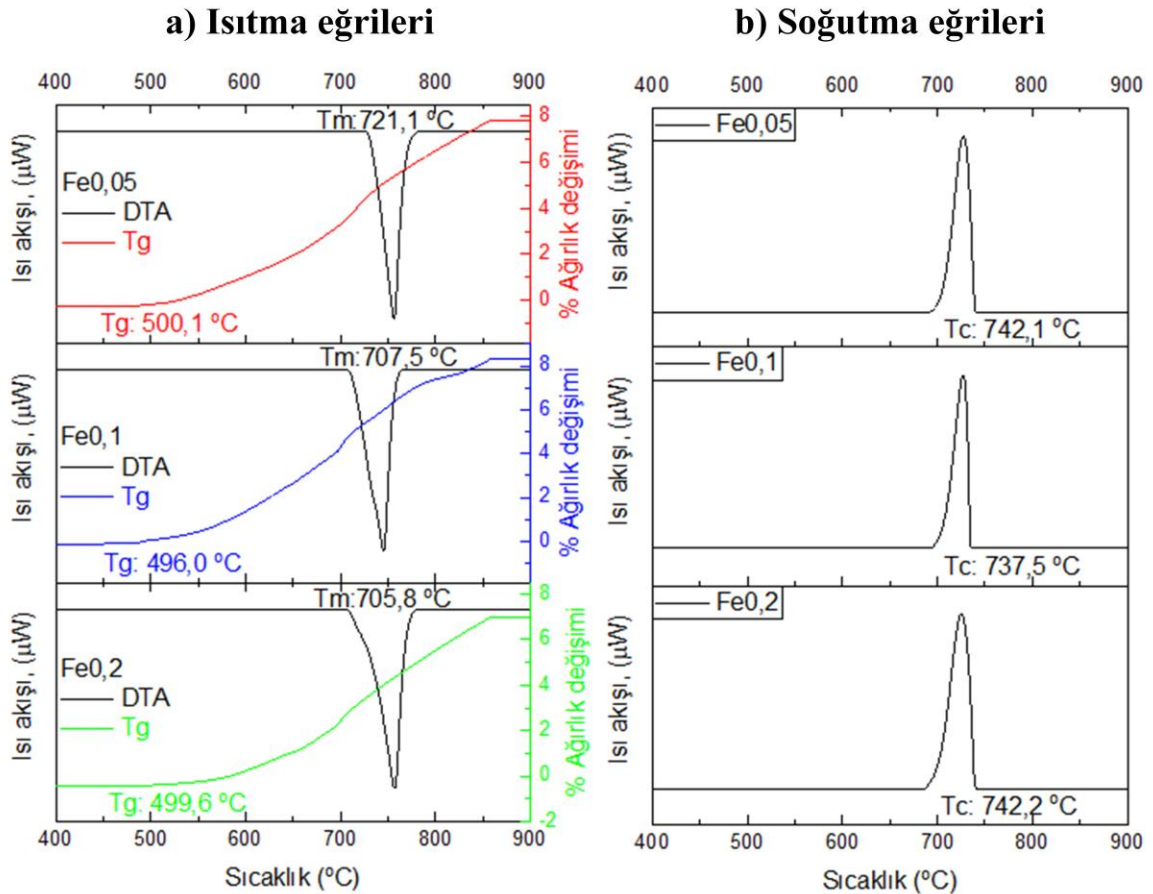
Şekil 121. Mg_2Ni şeritinin (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri ve (b) DTA soğutma eğrisi.

Ag ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin, DTA ve TGA ısıtma eğrileri, DTA soğutma eğrileri Şekil 122’de verilmiştir. Şekilde Mg_2Ni fazının ergime ve katılma başlangıç pikleri ve ağırlık değişimleri tespit edilmiştir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritlerinin ergime başlangıç sıcaklıkları (T_m) sırasıyla $684,4$ °C, $689,8$ °C ve $658,7$ °C (Şekil 122.a) ve katılma başlangıç sıcaklıkları (T_c) sırasıyla $731,6$ °C, $710,1$ °C ve $721,0$ °C (Şekil 122.b) olarak belirlenmiştir. Ag miktarı arttıkça başlangıç sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir. Ayrıca, ağırlık artışının başladığı sıcaklıklar (T_g) ise birbirine çok yakın ve yaklaşık 487 °C’dir. Ağırlık değişimleri ise $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritlerin sırasına göre % 5,02, % 5,69 ve % 7,11 olarak bulunmuştur. Ag ikame edilmiş ingot halindeki alaşımlarda tespit edilen Ag’ce zengin fazın dönüşüm sıcaklıkları, Ag ikame edilmiş şeritlerde görülmemiştir. Bu fazın XRD analizlerinde bulunmadığı daha önce izah edilmişti (Şekil 99). Dolayısıyla, DTA eğrilerinde Ag’ce zengin faza dair herhangi bir dönüşüme rastlanmamıştır.



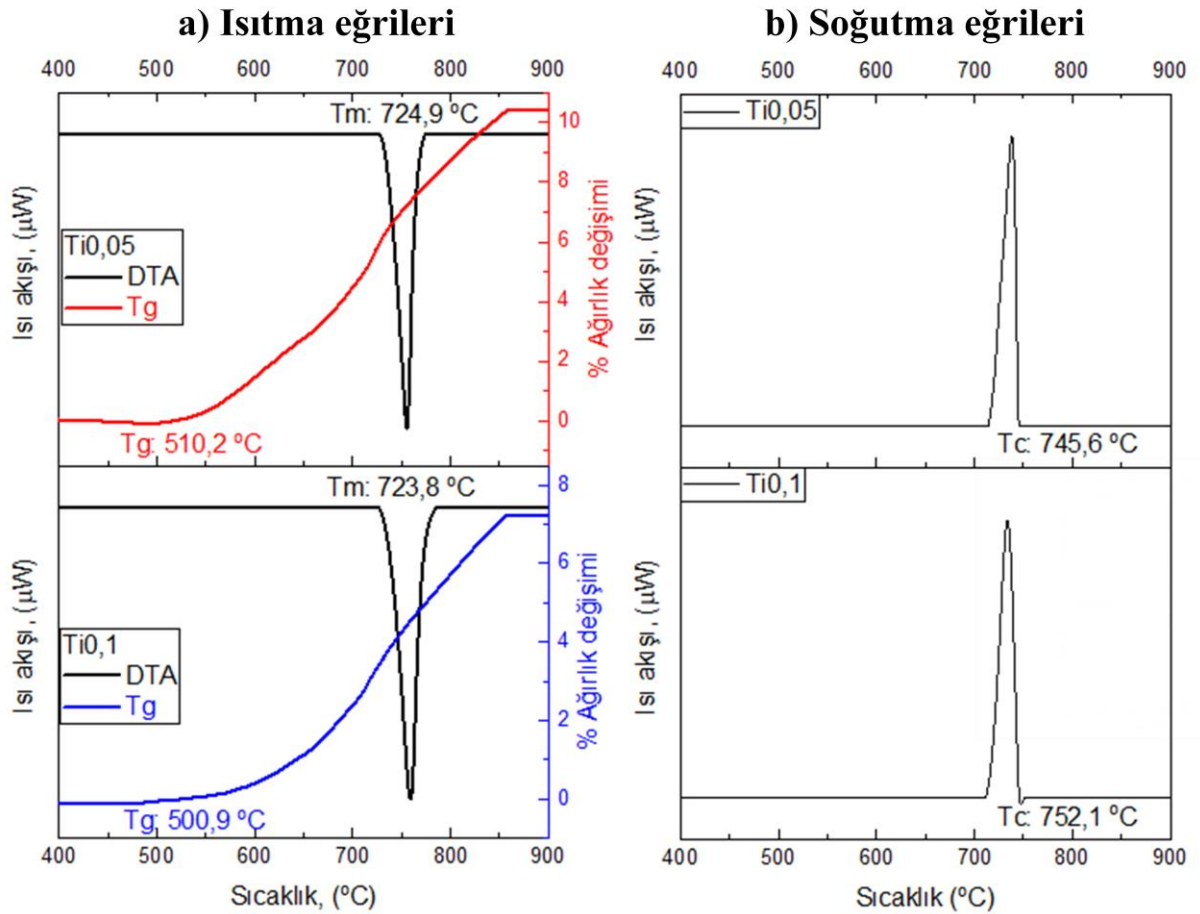
Şekil 122. Ag ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.

Şekil 123'te Fe ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerine ait termal analizler verilmiştir. DTA analizlerinde, ısıtma ve soğutma sırasında birer pik tespit edilmiştir. Tespit edilen pikler Mg_2Ni fazına ait ergime ve katılma pikleridir. $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ şeritlerinin Şekil 123.a'da verilen DTA ısıtma eğrilerinde, Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları (T_m) yazıldığı sıraya göre $721,0^\circ C$, $707,5^\circ C$ ve $705,8^\circ C$ olarak belirlenmiştir. DTA soğutma eğrilerinde ise, $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ şeritlerinde, Mg_2Ni fazının katılma başlangıç sıcaklıkları (T_c) sırasıyla $742,1^\circ C$, $737,5^\circ C$ ve $742,2^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Görüldüğü üzere, hem ısıtma hemde soğutma eğrilerinden bulunan sıcaklık değerleri arasında büyük bir fark ortaya çıkmamıştır. Tüm Fe ikameli alaşımların ağırlık değişimlerinin başlangıç sıcaklıkları (T_g) birbirlerine yakın olup, sırasıyla $500,1^\circ C$, $496,0^\circ C$ ve $499,6^\circ C$ 'dir. Ağırlık değişimleri ise %7 ila %8 aralığında değişmiştir.



Şekil 123. Fe ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.

$Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) şeritlerinin DTA ve TGA ısıtma eğrileri ile DTA soğutma eğrileri Şekil 124'te gösterilmiştir. Her iki şerit için Mg_2Ni fazına ait ergime pikleri, ergime başlangıç sıcaklıkları ve % ağırlık değişimleri Şekil 124.a'da verilmiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritlerindeki Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları (T_m), sırasıyla $724,9^\circ C$ ve $723,8^\circ C$ olarak tespit edilmiştir. Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıklarında Ti miktarı arttıkça T_m değerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritlerinin DTA soğutma eğrilerinde (Şekil 124.b) Mg_2Ni fazına ait katılma pikinde, katılma başlangıç sıcaklıkları (T_c), şerit sırasına göre $745,6^\circ C$ ve $752,1^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Mg_2Ni fazının ergime başlangıç sıcaklıkları gibi, Mg_2Ni fazının katılma başlangıç sıcaklıklarında da kayda değer bir değişim ortaya çıkmamıştır. TGA analizlerinde ise, T_g sıcaklıkları sırasıyla $510,2^\circ C$ ve $500,9^\circ C$ 'dir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritlerinin ağırlık değişimleri ise şerit sırasına göre % 10,40 ve 7,23 olarak bulunmuştur.



Şekil 124. Ti ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) şeritlerin, (a) DTA ve TGA ısıtma eğrileri, (b) DTA soğutma eğrileri.

3.9. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Şeritlerin Hidrojen Depolama Karakterizasyonları

Melt spinning yöntemiyle üretilen $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü şeritlerin, vakum atmosferinde kısa süreli öğütme işleminin ardından Sievert tipi hidrojen ölçüm cihazında 350 °C sıcaklıkta, 30 bar basınç altında ve 3 saatlik sürelerde hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerle elde edilen hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon miktarları Şekil 125, Şekil 127 ve Şekil 129'da gösterilmiştir.

3 saatlik ölçüm sonucunda, $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritlerinden elde edilen hidrojen absorpsiyon miktarları sırasıyla (ağ.) %3,11, %1,64 ve %1,51'dir (Şekil 125.a). Absorpsiyonun ardından gerçekleştirilen hidrojen desorpsiyon miktarları ise sırasıyla (ağ.) %3,05, %1,58 ve %1,42'dir (Şekil 125.b). Qian Li vd. (Qian Li vd., 2004), $Mg_{2-x}Ag_xNi$ ($x=0,05, 0,1$) alaşımlarını yanma sentezi ile üretmiş, ardından 523 ve 573 K sıcaklık aralığında 120 saniye süre ile hidrojen depolama kapasitelerini ölçmüşlerdir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımı için yapılan hidrojen ölçümlerinde; iki fazlı ($\alpha+\beta$) alaşım için normalize edilmiş değer 1 üzerinden $0,90$ hidrojen absorpsiyonu ve $0,92$ desorpsiyonuna ulaşılırken, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ alaşımı için $0,92$ hidrojen absorpsiyonu ve $0,94$ hidrojen desorpsiyonu elde edilmiştir. Qian Li vd.'nin yaptıkları bir diğer çalışmada (Qian vd., 2003); $Mg_{2-x}Ag_xNi$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,5$) alaşımlarını hidrürle yanma sentezi (hydriding combustion synthesis) yöntemi ile hazırlamışlardır. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,50}NiAg_{0,5}$ alaşımları için 573 K'de gerçekleştirilen hidrojen ölçümlerinde sırasıyla (ağ.) %3,62, %3,48 ve %2,31 H_2 absorbe edildiği bulunmuştur. Desorpsiyon kapasiteleri, alaşım sırasına göre (ağ.) %3,47, %3,36 ve %1,87 olarak bulunmuştur.

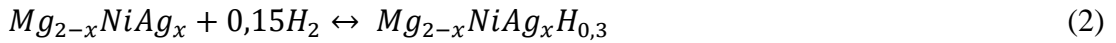
Hidrojen ölçümlerinden sonra XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen XRD diyagramı Şekil 126'da verilmiştir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritlerinin XRD analizinde, $Mg_2NiH_{0,3}$ ve Mg_2NiH_4 hekzagonal kristal yapılı fazlar tespit edilmiştir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ şeritlerinin XRD diyagramından farklı olarak, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ şeritlerinin XRD grafiklerinde $Mg_2NiH_{0,3}$ ve Mg_2NiH_4 fazlarına ilave olarak hidrür fazı içermeyen AgMg fazı da tespit edilmiştir. AgMg fazı literatürde hidrojen depolamayan bir faz olarak tanımlanmıştır (Lu vd., 2016; Qian vd., 2003). Alaşımlarda Ag miktarının artışıyla gözlemlenen hidrojen depolama kapasitesindeki azalış, hidrür oluşumu yerine AgMg fazının oluşmasına bağlanmıştır (L. Ouyang vd., 2020; Ouyang vd., 2014). Peska vd.'nin yapmış

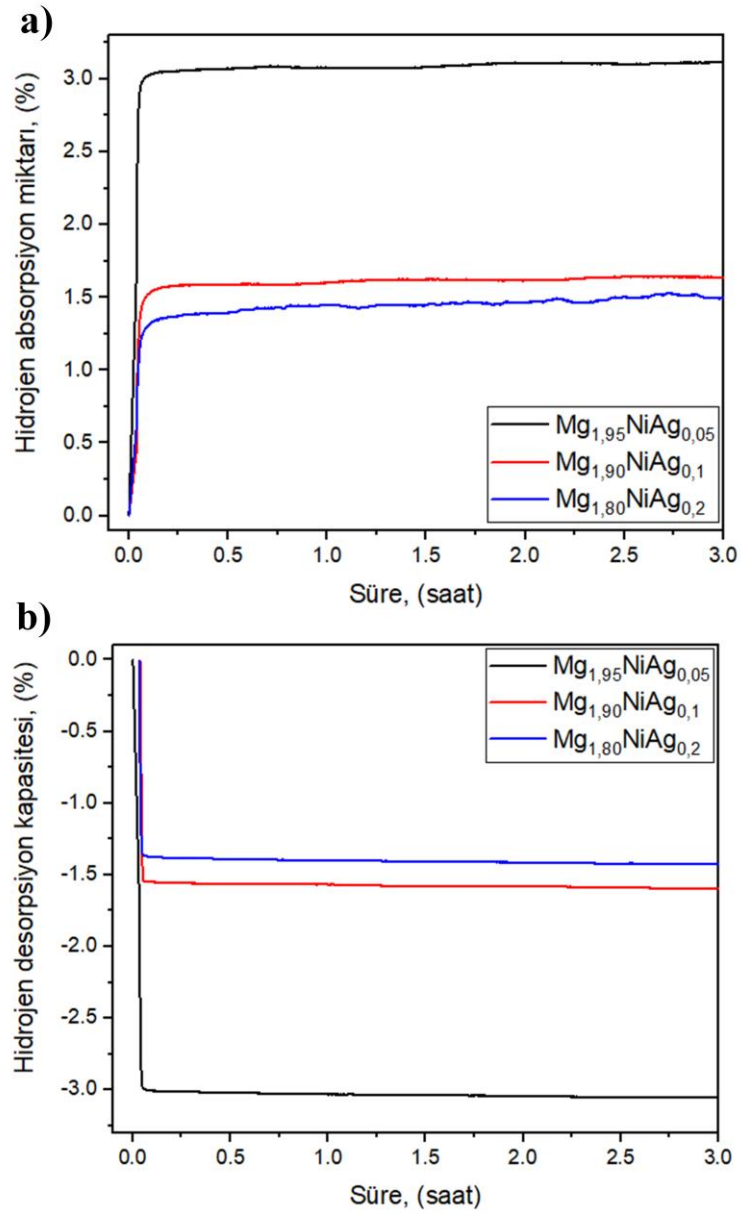
oldukları çalışmada (Peška vd., 2021); (%ağ.) 3, 5, 10, 20, 50, 60 ve 80 Ag içeren Mg-Ag alaşımları mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiştir. 400 °C’de gerçekleştirilen ölçümlerde tüm alaşımların %2 ila %6 aralığında hidrojen depoladığı anlaşılmıştır. Ancak burada % 6 hidrojen depolamasının sebebi yüksek sıcaklıkta ve saf Mg içermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca saf Mg’un hidrojene depolama kapasitesi %7 olduğu için bu sonuçlar yüksek sıcaklıkta normal karşılanmaktadır. Bu çalışmada, Mg₂Ni fazı üzerinden bir çalışma yapıldığı ve Mg içeriği düşük olduğu için depolama kapasitesi %7’nin çok daha altında bulunmuştur. Bu çalışmanın amacı Ag miktarı eklenerek hidrojen depolama kinetiğini iyileştirmektir. Artan Ag miktarı ile hidrojen depolama kapasitesinde azalma olduğu belirtilmiştir. Hidrojen ölçümlerinin ardından yapılan XRD analizlerinde, %5-20 Ag içeren alaşımlarda MgH₂ fazının baskın faz olduğu ifade edilmiştir. Bununla birlikte, %20’nin üzerindeki Ag miktarında AgMg fazının görünür olmaya başladığı belirtilmiştir.

Mg_{1,95}NiAg_{0,05} alaşımının hidrojen absorpsiyonunda aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmiştir:

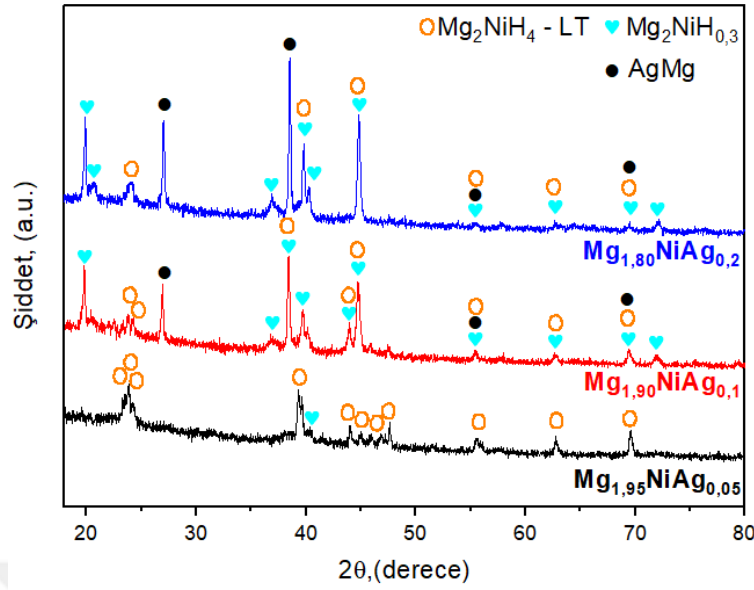


Mg_{1,95}NiAg_{0,05} şeritlerinin aksine Mg_{1,90}NiAg_{0,1} ve Mg_{1,80}NiAg_{0,2} alaşım şeritlerinde şeritlerinde, Mg_{1,95}NiAg_{0,05} alaşımından farklı olarak, istenilen β-hidrür (Mg_(2-x)NiAg_xH₄) fazı, AgMg fazının ortaya çıkmasından dolayı oluşmamıştır. Onun yerine, Mg₂Ni fazı ile katı çözelti oluşturan α-hidrür (Mg_(2-x)NiAg_xH_{0,3}) fazı oluşmuştur. Oluşum reaksiyonu aşağıda (2) ve (3) nolu eşitliklerde verilmiştir.





Şekil 125. Ag ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05$, $0,1$ ve $0,2$) şeritlerin aktivasyon sonrası (a) hidrojen absorpsiyonu, (b) hidrojen desorpsiyonu

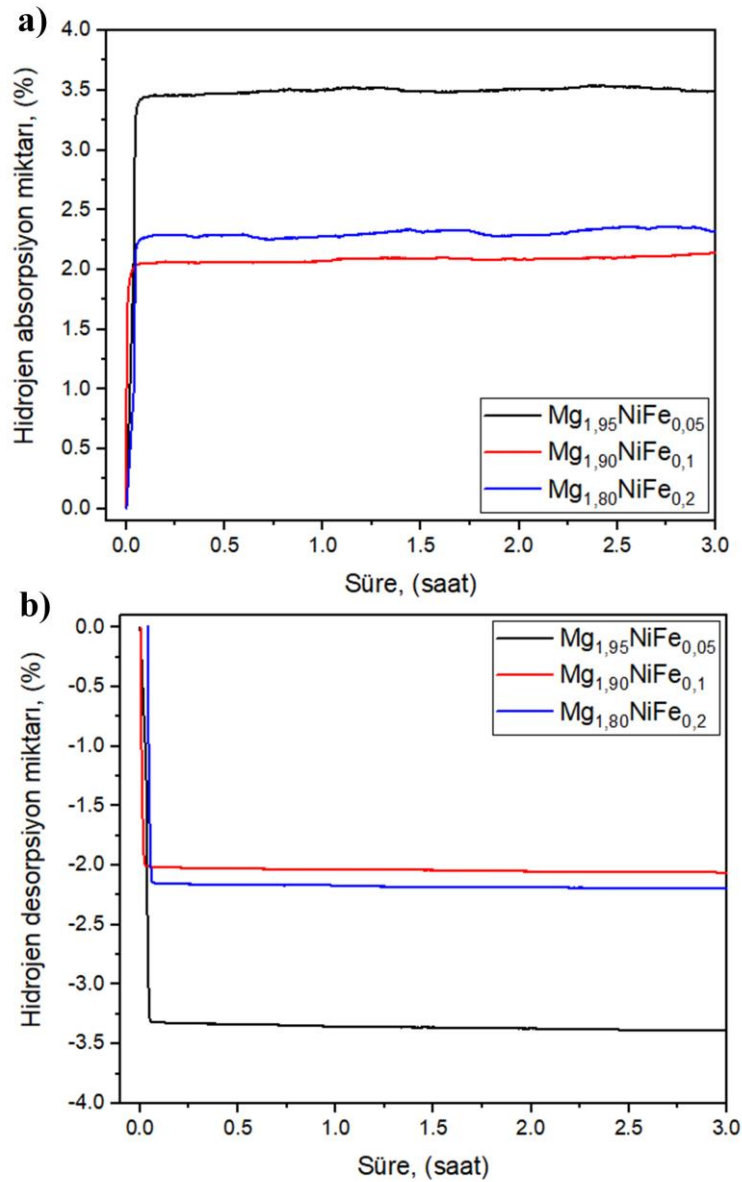
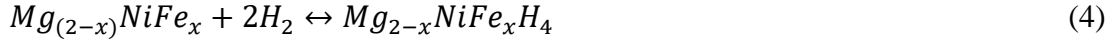


Şekil 126. Ag ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin hidrojen ölçümünün ardından yapılan XRD analizleri

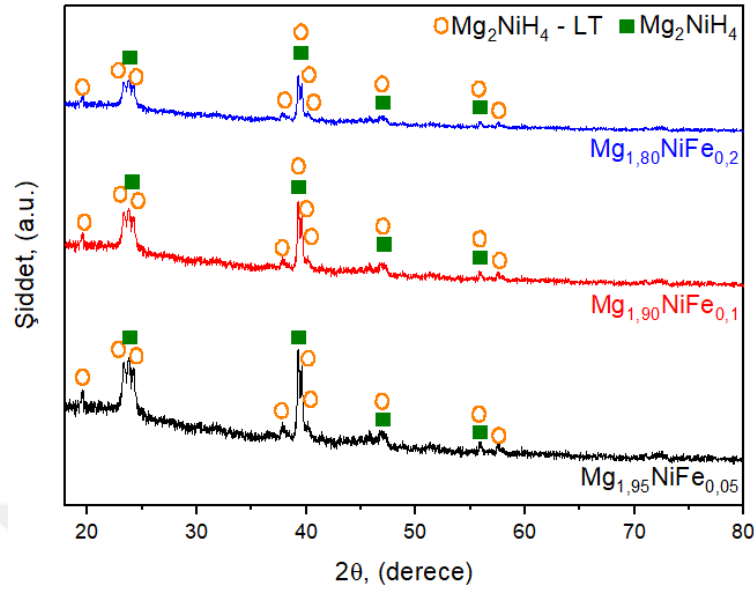
Fe ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin $350\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon ölçümleri ile H_2 depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Hidrojen absorpsiyon miktarları $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımı şeritleri için sırasıyla (ağ.) %3,49, %3,34 ve %3,48 olarak bulunmuştur. Aynı alaşım şeritleri için hidrojen desorpsiyon miktarları, alaşım sırasına göre (ağ.) %3,38, %3,22 ve %3,38 olarak bulunmuştur (Şekil 127). Hidrojen ölçümleri sonrası gerçekleştirilen XRD analizlerinde elde edilen difraksiyon pikleri Şekil 128’de verilmiştir. Fe ikame eden tüm şeritlerin XRD grafikleri birbirlerine benzer olup, her üç alaşım şeritinde Mg_2NiH_4 ’ün iki farklı kristal yapıya sahip fazları tespit edilmiştir. Elde edilen fazlar, kübik Mg_2NiH_4 ve monoklinik Mg_2NiH_4 -LT fazlarıdır. Gerek hidrojen ölçüm sonuçları ve gerekse XRD sonuçları dikkate alındığında, $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ alaşımlarının H_2 absorpsiyonunda, hidrojen dönüşüm reaksiyonunun tam olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Ni yerine bir başka geçiş metalinin eklenmesiyle üretilen $Mg_2Ni_{0,92}M_{0,08}$ ($M = Ti, V, Fe$ or Si) alaşımında (Y. Zhang vd., 2018), $300\text{ }^\circ\text{C}$ ’de tüm alaşımların yaklaşık (ağ.) %4 civarında H_2 absorpladığı bulunmuştur. Lucaci vd. yapmış oldukları çalışmada (Lucaci vd., 2009), farklı oranlarda Fe içeren $Mg_{76}Ti_{12}Fe_8Ni_4$ ve $Mg_{76}Ti_{12}Fe_4Ni_8$ alaşımlarını mekanik alaşımlama ile üretmişlerdir. Fe miktarının düşük olduğu $Mg_{76}Ti_{12}Fe_4Ni_8$ alaşımı maksimum (ağ.) %4,75 oranında H_2 depolarken, Fe miktarının yüksek olduğu $Mg_{76}Ti_{12}Fe_8Ni_4$ alaşımı ise %5,33 oranında H_2 depolamıştır. Benzer alaşımların denendiği bir başka çalışmada (Guo vd., 2007),

$Mg_{76}Ti_{12}Fe_{12-x}Ni_x$ ($x=0, 4, 8, 12$) alaşımları mekanik alaşımlama yöntemiyle hazırlanmış ve hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. $Mg_{76}Ti_{12}Fe_{12-x}Ni_x$ ($x=0, 4, 8, 12$) alaşımları için hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla (ağ. %) 2,88, 3,31, 3,12 ve 2,24 olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada Fe ikame edilmiş tüm $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin hidrojen absorpsiyon reaksiyonları aşağıdaki (4) nolu eşitlikteki gibi gerçekleşmiştir.



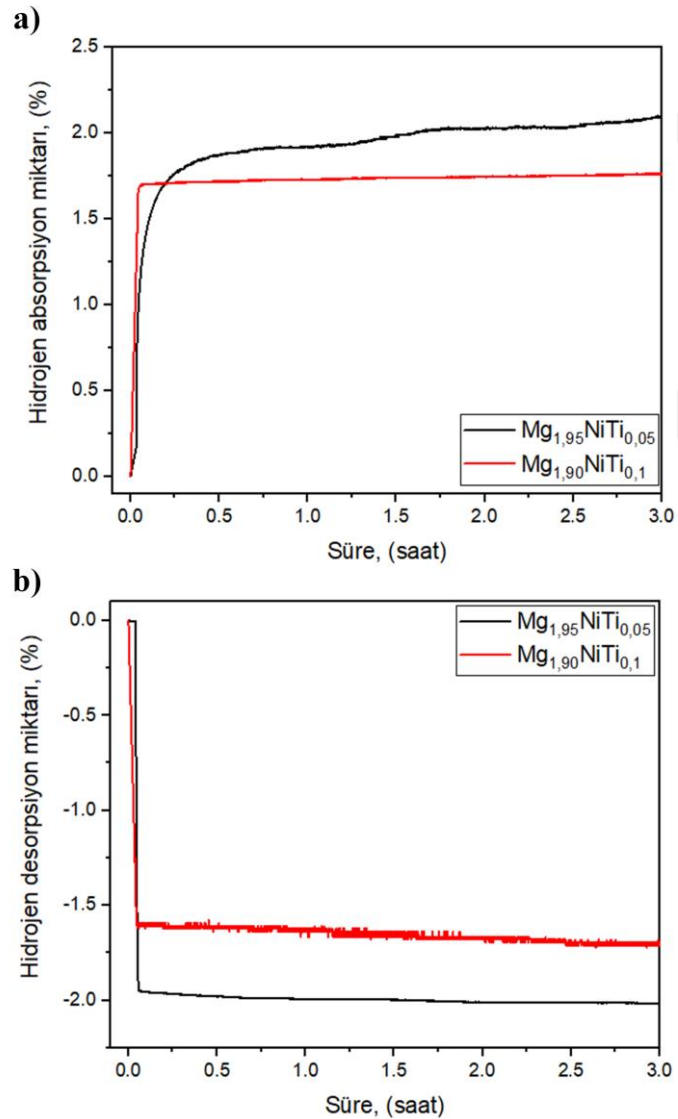
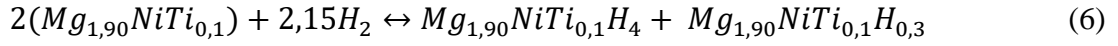
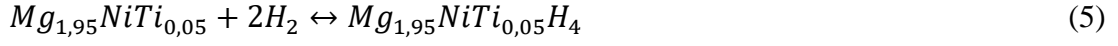
Şekil 127. Fe ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin aktivasyon sonrası (a) hidrojen absorpsiyonu, (b) hidrojen desorpsiyonu



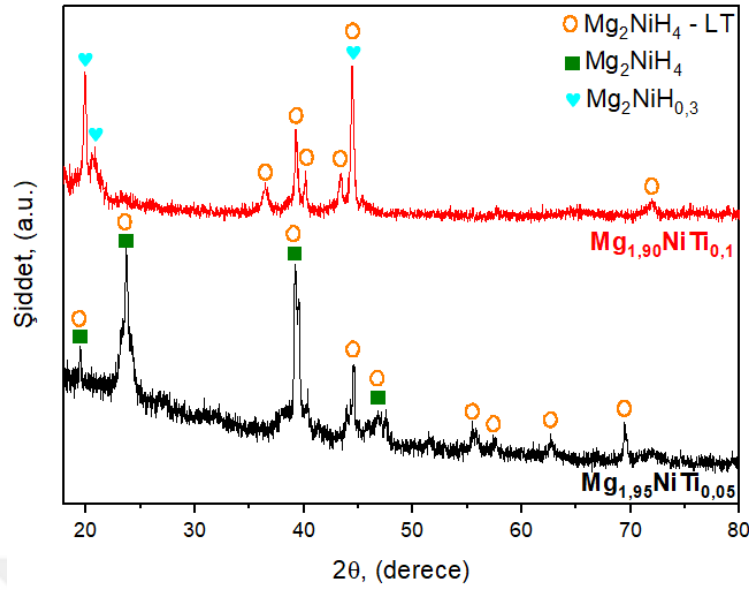
Şekil 128. Fe ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerin hidrojen ölçümünün ardından yapılan XRD analizleri

Şekil 129’da $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) şeritlerin hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon grafikleri verilmiştir. $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritleri sırasıyla (ağ.%) 2,12 ve 1,76 oranında H_2 absorbe ederken, (ağ.%) 2,01 ve 1,68 oranında H_2 desorbe etmiştir. Şekil 130’da ise $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritlerinin hidrojen ölçümlerinden sonraki XRD analizleri verilmiştir. XRD analizlerinde hegzagonal $Mg_2NiH_{0,3}$, kübik Mg_2NiH_4 ve monoklinik Mg_2NiH_4-LT fazları tespit edilmiştir. Zhong vd.’nin Mg_2Ni esaslı $Mg_2Ni_{0,7}M_{0,3}$ ($M=Al, Mn$ and Ti) alaşımlar üzerine yapmış oldukları çalışmada (Zhong vd., 2018), $Mg_2Ni_{0,7}Ti_{0,3}$ alaşımının 553 K’de yaklaşık (ağ.) %2,5 oranında H_2 depoladığını belirtmişlerdir. Yuan vd., $Mg_{2-x}Ni_{1-y}Ti_xMn_y$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$) alaşımlarını toz metalürjisi yöntemi ile ürettikleri bir çalışmada (Yuan vd., 2001), $Mg_{1,90}Ti_{0,10}Ni_{0,90}Mn_{0,10}$ alaşımının 523 K sıcaklıkta hidrojen absorpsiyon miktarının (ağ.) %3,3 olduğunu ifade etmişlerdir. Song vd. (W.-j. Song vd., 2013), Mg_2Ni esaslı alaşımlara hidrojen absorpsiyon kinetiğini arttırmak amacı ile farklı metal elementler (Nd, Zn ve Ti) eklemişlerdir. Alaşımların hidrojenasyon kinetikleri Sievert tipi cihazla araştırılmıştır. Mg_2Ni alaşımında Nd, Zn veya Ti elementlerinin eklenmesi, Mg_6Ni ve Ni_3Ti fazlarının oluşumuna neden olmuştur. Farklı elementlerin eklenmesiyle üretilen Mg_2Ni esaslı alaşımların hidrojen absorpsiyon kinetiklerinde iyileşmelerin olduğu ifade edilmiştir. Üretilen $Mg_2Ni_{0,9}Ti_{0,1}$ alaşımının 573 K sıcaklık ve 4 MPa basınçta yaklaşık (ağ.) %2 oranında H_2 absorpladığı belirtilmiştir.

$Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ şeritlerin hidrojen absorpsiyon reaksiyonları aşağıdaki (5) nolu eşitlikteki gibi gerçekleşmiştir. $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritleri için hidrojen absorpsiyon reaksiyonu ise (6) nolu eşitlikte verilmiştir.



Şekil 129. Ti ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) şeritlerin aktivasyon sonrası (a) hidrojen absorpsiyonu, (b) hidrojen desorpsiyonu



Şekil 130. Ti ikameli üçlü $Mg_{(2-x)}NiTi_x$ ($x=0,05$ ve $0,1$) şeritlerin hidrojen ölçümünün ardından yapılan XRD analizleri

3.10. Melt Spinning Üretilen Şeritlerin Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Özellikleri

Melt spinning yöntemiyle üretilen şeritler toz haline getirilerek şarj/deşarj çevrim kapasiteleri, geri bırakım hızı (şarj/deşarj kinetiği), çevrim ömrü (çevrim kararlılığı) gibi hidrojen depolama karakteristikleri elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal galvanostatik şarj/deşarj, depolanan hidrojen kapasitelerini belirlemede etkin bir yöntemdir. Şarj/deşarj kapasitesi şu formüle (Denklem 7) göre hesaplanmaktadır:

$$Q = I * t \quad (7)$$

Burada, Q şarj/deşarj kapasitesi (mAh/g), I ölçüm sırasındaki şarj veyadeşarj akımı (mA/g) ve t ise şarj/deşarj süresi (h) olarak verilmektedir. Hesaplamalarda elektrodun toplam ağırlığı değil aktif alaşım (metal hidrür olarak şerit şeklinde üretilen ve toz haline getirilen malzeme) ağırlığı kullanılmıştır. Bunun sebebi, alaşıma eklenen Ni tozlarının hidrojen depolama özelliği olmamasıdır. Hazırlanan elektrotlara Ni ilave edilmesinin nedeni uygulanan akımı alaşım içerisine etkin ve homojen bir şekilde dağıtmaya yardımcı olmasıdır.

Toz haline getirilen şeritlerin çevrim kararlılığı, kapasite koruma oranıyla incelenmektedir. Kapasite koruma oranları aşağıdaki formülle hesaplanarak bulunmuştur.

$$\text{Kapasite Koruma Oranı (\%)} = \frac{C_n}{C_{maks}} * 100 \quad (8)$$

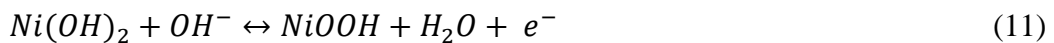
Yukarıdaki denklemde, C_{maks} = İlk deşarj kapasitesi (maksimum deşarj kapasitesi), $C_n = n$. Şarj/deşarj çevrim adımıdaki deşarj kapasitesi olarak tanımlanmaktadır.

Ni-MH piller, bir hidrojen depolama elektrotu (çalışma elektrotu) ve bir yardımcı elektrot [$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ (nikel oksihidroksit)] içeren bir elektrokimyasal hücreden oluşurlar. Yapılan deneysel çalışmalarda ise bu elektrotlara ek olarak referans elektrot (Hg/HgO) kullanılmıştır. Hidrojen depolayan alaşımlar, Ni-MH pillerin gücünde (kapasite) ve çevrim sayısında önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, bu alaşımlar, pilin elektrokimyasal özelliklerini belirler. Elektrokimyasal galvanostatik şarj/deşarj, depolanan hidrojen kapasitesini belirlemede etkin bir yöntemdir. Şarj/deşarj potansiyel eğrileri, metal hidrür yapısının oluşumu sürecindeki reaksiyonların bir sonucudur. Çalışma elektrotu olarak kullanılan bu metal hidrürler (MH_x) için hidrojen açığa çıkma reaksiyonları (Reaksiyon 8 ve Reaksiyon 9) aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



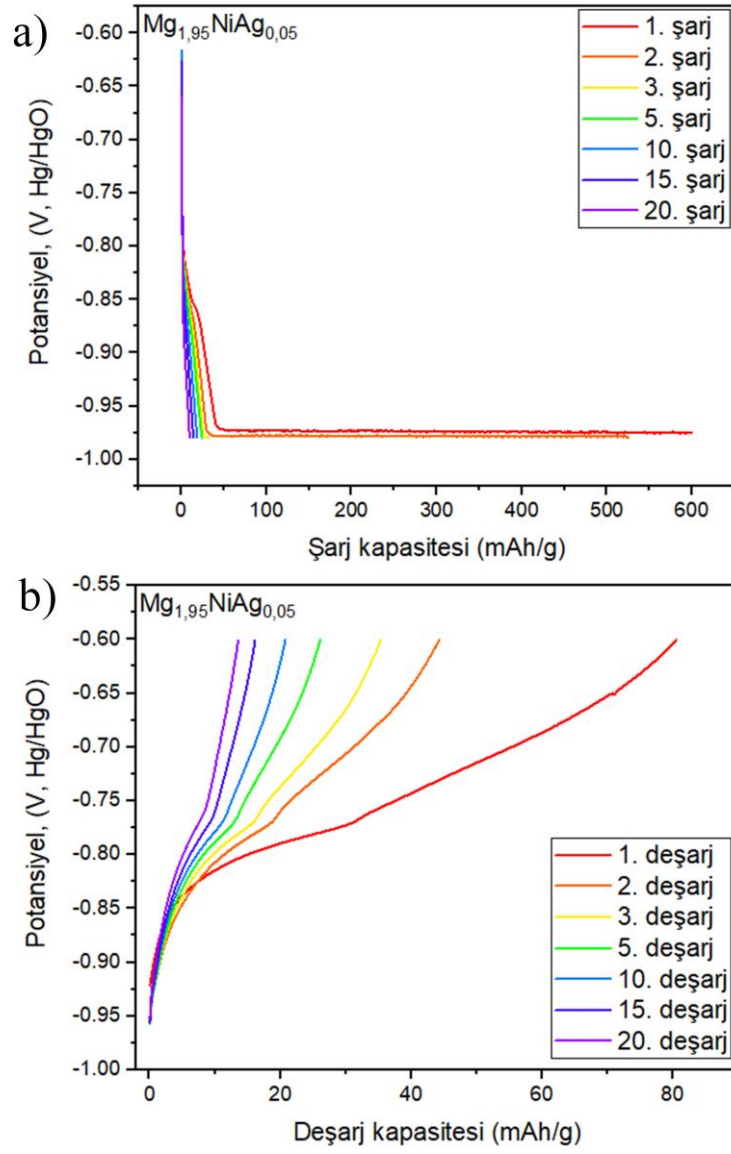
Burada x , metal hidrürün hidrojen çözünürlüğünü ve şarj esnasındaki kapasiteyi belirleyen elektron akışını gösterir. Eğer metal hidrürün hidrojen çözünürlüğü düşük ise, kısa bir potansiyel eğrisine sahiptir.

Şarj sırasında negatif elektrotta, elektrottaki su, hidrojen atomlarına ayrışır ve hidrür oluşturmak üzere alaşıma absorbe olur (Reaksiyon 10). Pozitif elektrotta ise, şarj reaksiyonu nikel hidroksitin oksidasyonu temeline dayanmaktadır (Reaksiyon 11).

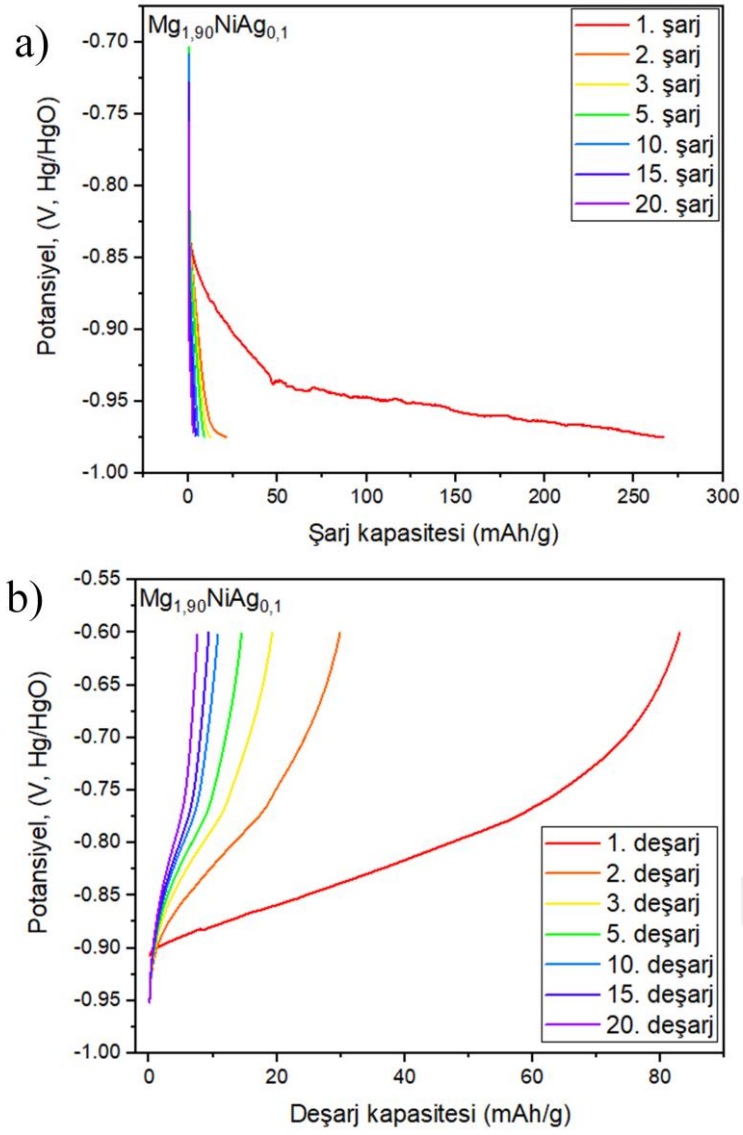


Deşarj sırasında ise negatif elektrotta Reaksiyon 10'daki hidrojen desorbe olur ve sudan gelen hidroksil iyonuyla birleşir. Pozitif elektrotta ise Reaksiyon 11'deki reaksiyonlar tersine olacak şekilde nikel oksid-hidroksit nikel hidroksite indirgenir.

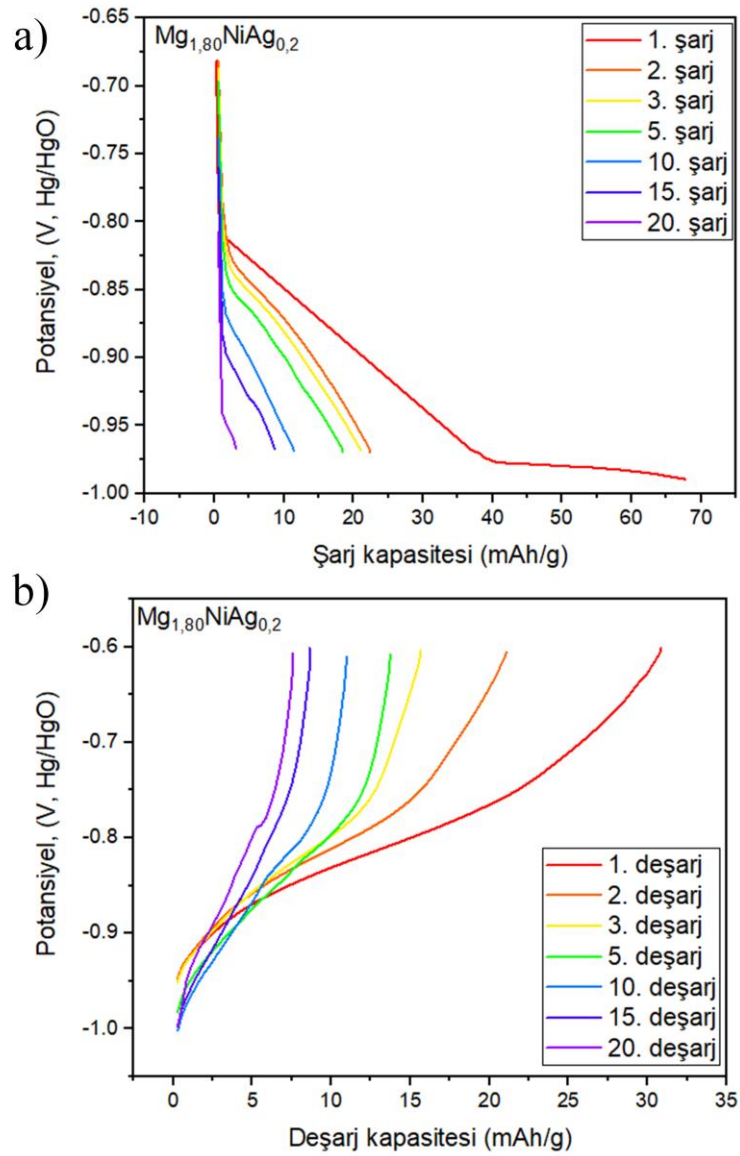
$Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü şeritlerden elde edilen numunelerin şarj/deşarj potansiyel diyagramları Şekil 131-Şekil 137'de verilmiştir. Şarj/deşarj çevrimleri 20 kez tekrar edilmiştir. Sonuçların daha net görülebilmesi ve daha iyi anlaşılabilmesi için grafikte sadece birinci, ikinci, üçüncü beşinci, onuncu, onbeşinci ve yirminci şarj/deşarj diyagramları gösterilmiştir. Şekil 131-Şekil 133'de $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerinden elde edilen numunelerin şarj/deşarj kapasiteleri verilmiştir. $Mg_{(2-x)}NiAg_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) alaşımların başlangıç deşarj kapasiteleri alaşım sırasına göre 80,62 mAh/g, 83,05 mAh/g ve 30,86 mAh/g olarak elde edilmiştir. $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ alaşımlarının başlangıç deşarj kapasiteleri birbirine yakınken $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımının deşarj kapasitesinde düşüş gerçekleşmiştir.



Şekil 131. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları

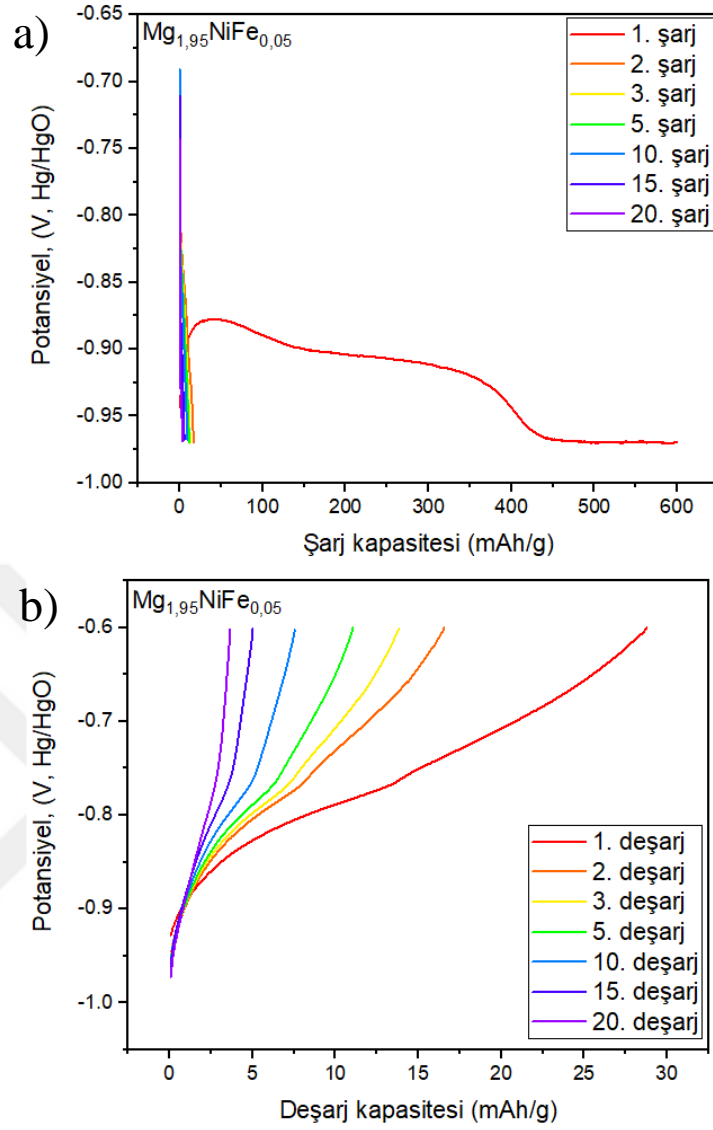


Şekil 132. Şeritlerden elde edilen Mg_{1,90}NiAg_{0,1} numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları

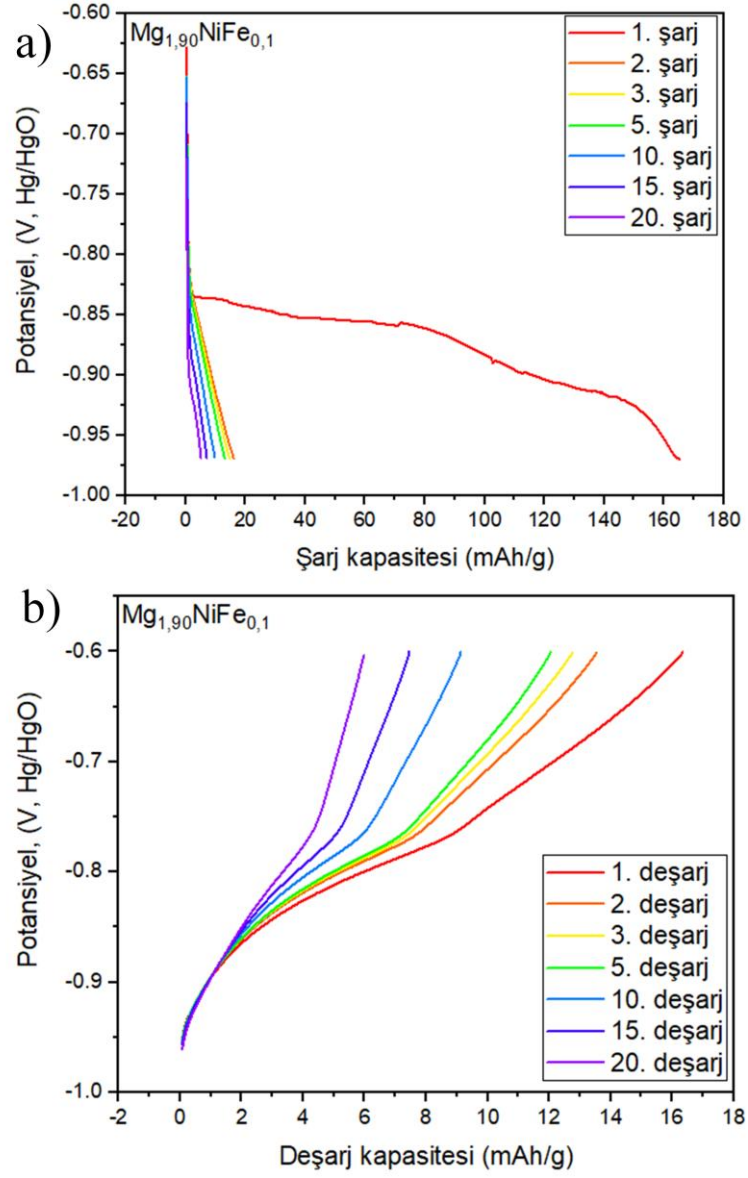


Şekil 133. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b)deşarj diyagramları

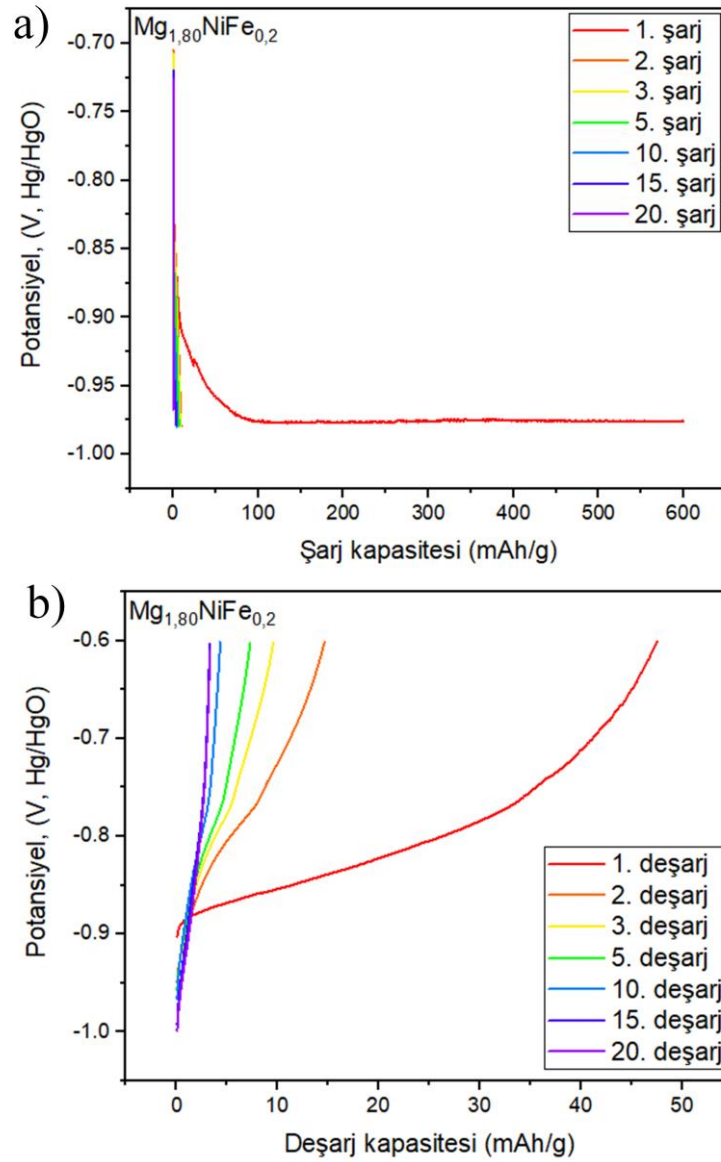
$Mg_{(2-x)}NiFe_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$) şeritlerinden elde edilen numuneler ile gerçekleştirilen elektrokimyasal hidrojen ölçümleri neticesinde ortaya çıkan şarj/deşarj kapasiteleri Şekil 134-Şekil 136’da gösterilmiştir. Fe ikame edilmiş $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımların başlangıçdeşarj kapasiteleri sırasıyla 28,76 mAh/g, 16,34 mAh/g ve 47,48 mAh/g olarak elde edilmiştir. Ancak ikame edilen Fe miktarı at.% 0,2’ye ulaştığında bir miktar artış göstermiştir.



Şekil 134. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları



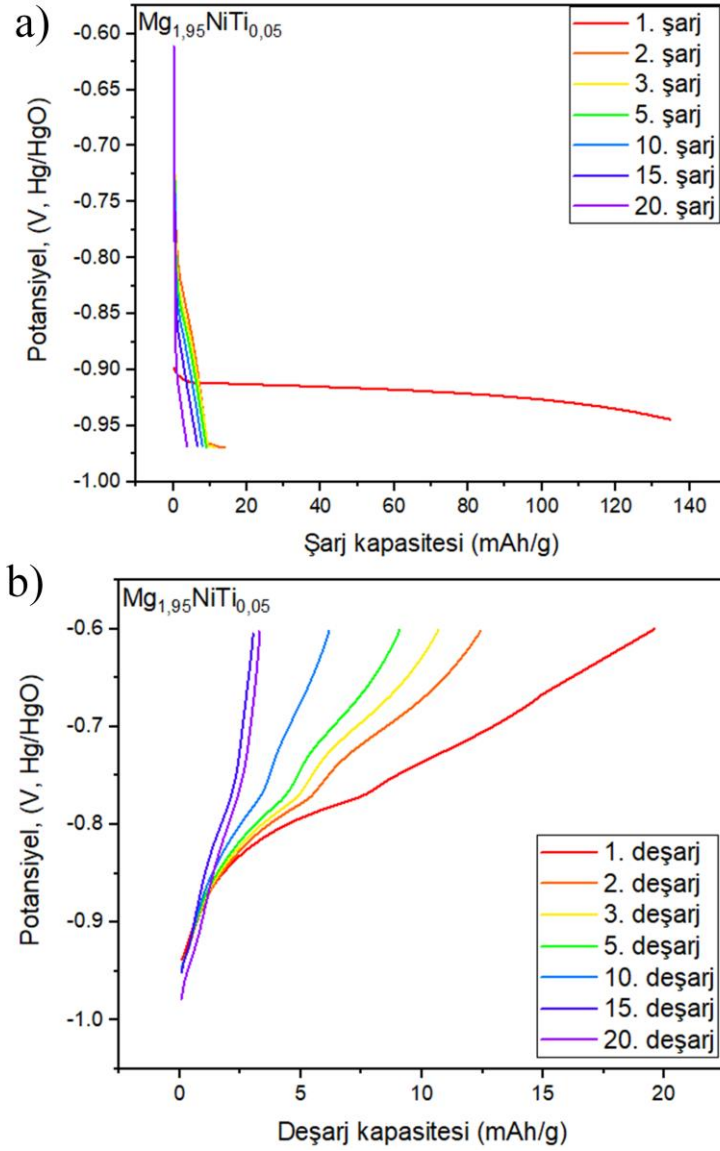
Şekil 135. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b)deşarj diyagramları



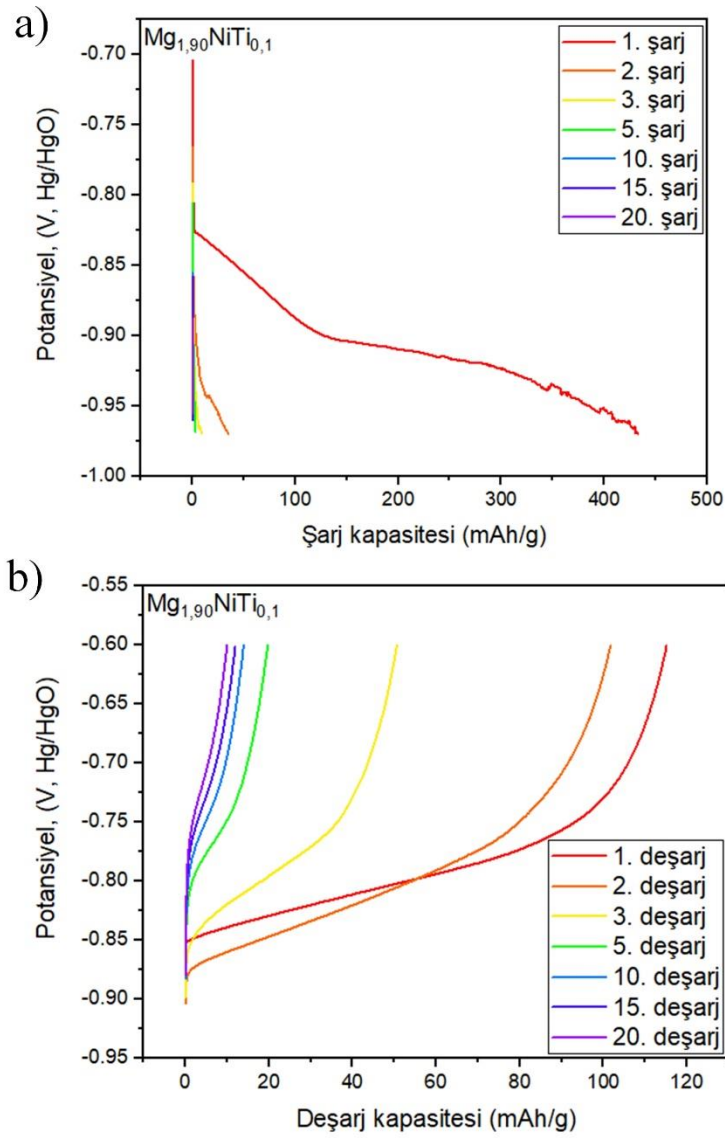
Şekil 136. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1.80}NiFe_{0.2}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları

$Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ ve $Mg_{1.90}NiTi_{0.1}$ şeritlerinden elde edilen numunelerin elektrokimyasal şarj/deşarj kapasite diyagramları Şekil 137 ve Şekil 138'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi $Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ alaşımının başlangıç deşarj kapasitesi 19,6 mAh/g ve $Mg_{1.90}NiTi_{0.1}$ alaşımının başlangıç deşarj kapasitesi 115,13 mAh/g bulunmuştur. Ti miktarı arttıkça başlangıç deşarj kapasitesi yaklaşık 10 kat artmıştır. Ti elementinin hidrür yapıcı bir element olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Ti miktarı arttıkça Mg-esaslı alaşımların yüzeyinde segregasyon oluşumu gerçekleşmekte ve hidrojen difüzyonu kolaylaşmaktadır. Al, B, Ti ve

Zr elementlerinin etkilerinin incelendiği MgNi-esaslı alaşımlar üzerine yapılan bir çalışmada (Mustafa Anik vd., 2011) titanyumun pozitif etkisi gösterilmiştir.



Şekil 137. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1.95}NiTi_{0.05}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları



Şekil 138. Şeritlerden elde edilen $Mg_{1.90}NiTi_{0.1}$ numunesinin elektrokimyasal (a) şarj, (b) deşarj diyagramları

Elde edilen başlangıç deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki deşarj kapasite değerleri kullanılarak 20. çevrimdeki kapasite koruma oranı (%) hesaplanmıştır. 1. ve 20. deşarj kapasite değerleri ve hesaplanan kapasite koruma oranı değerleri Tablo 6' de gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi en iyi kapasite koruma oranı $Mg_{1.90}NiFe_{0.1}$ alaşımında %36,47 ile elde edilirken, en kötü kapasite koruma oranı $Mg_{1.80}NiFe_{0.2}$ alaşımında elde edilmiştir.

Tablo 6. Şeritlerdem üretilen numunelerin 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki kapasite koruma oranları.

Alaşımilar	1. Deşarj kapasitesi (mAh/g)	20. Deşarj kapasitesi (mAh/g)	20. çevrimdeki kapasite koruma oranı (%)
$Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$	80,62	13,53	16,25
$Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$	83,05	7,53	9,07
$Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$	30,86	7,56	25,52
$Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$	28,76	3,62	12,58
$Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$	16,34	5,96	36,47
$Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$	47,48	3,31	6,97
$Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$	19,6	3,27	16,68
$Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$	115,13	9,93	8,63

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Ag, Fe ve Ti ikameli Mg_2Ni esaslı $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üç bileşimli alaşımlar şerit şeklinde üretilerek, yapısal, termal ve hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Vakum ark ergitmeyle üretilen $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) alaşımların hepsi başarıyla üretilmiştir.
- Ark ergitmeyle üretilen alaşımların arasından Ag miktarı ve Fe miktarı arttıkça Mg_2Ni fazının erimeye başladığı sıcaklıklar azalırken, Ti miktarı arttıkça Mg_2Ni fazının erimeye başladığı sıcaklık artmıştır.
- Hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizleri sonucunda en düşük ağırlık artışı %2,8 ile $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımında, en yüksek ağırlık artışı ise % 16 ile $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımında görülmüştür.
- $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$ alaşımı $3,14 \times 10^{-5}$ i_{corr} değeri ile korozyona en dayanıklı alaşım olarak tespit edilmiştir. Korozyona en yatkın alaşım ise $7,37 \times 10^{-3}$ i_{corr} değeri ile Mg_2Ni alaşımıdır.
- $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) alaşımlar arasından $Mg_{1,80}NiTi_{0,2}$ alaşımı hariç diğer tüm alaşımlar şerit şeklinde başarıyla üretilmiştir.
- Elde edilen şeritler arasından $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşımı kısmi amorf halde üretilmiştir.
- $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,50}NiAg_{0,5}$ alaşımları için 573 K'de gerçekleştirilen hidrojen ölçümlerinde sırasıyla (ağ.) %3,62, %3,48 ve %2,31 H_2 absorbe edildiği bulunmuştur. Desorpsiyon kapasiteleri, alaşım sırasına göre (ağ.) %3,47, %3,36 ve %1,87 olarak bulunmuştur.
- Hidrojen absorpsiyon miktarları $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşımı şeritleri için sırasıyla (ağ.) %3,49, %3,34 ve %3,48 olarak bulunmuştur. Aynı alaşım şeritleri için hidrojen desorpsiyon miktarları, alaşım sırasına göre (ağ.) %3,38, %3,22 ve %3,38 olarak bulunmuştur.
- $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ ve $Mg_{1,90}NiTi_{0,1}$ şeritleri sırasıyla (ağ.%) 2,12 ve 1,76 oranında H_2 absorbe ederken, (ağ.%) 2,01 ve 1,68 oranında H_2 desorbe etmiştir.

- $Mg_{1,95}NiAg_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiAg_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiAg_{0,2}$ alaşım şeritlerinin başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla, 80,62 mAh/g, 83,05 mAh/g ve 30,86 mAh/g ölçülmüştür. Kapasite koruma oranları ise, sırasıyla % 16,25, % 9,07 ve % 25,52 elde edilmiştir.
- Fe ikame edilmiş $Mg_{1,95}NiFe_{0,05}$, $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ ve $Mg_{1,80}NiFe_{0,2}$ alaşım şeritlerinin başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 28,76 mAh/g, 16,34 mAh/g ve 47,48 mAh/g olarak elde edilmiştir. İkame edilen Fe miktarı at.% 0,2'ye ulaştığında başlangıç deşarj kapasitesi bir miktar artış göstermiştir. 20 çevrim sonundaki kapasite koruma oranı ise en iyi $Mg_{1,90}NiFe_{0,1}$ şeritlerinden üretilen numuneden elde edilmiştir.
- $Mg_{1,95}NiTi_{0,05}$ alaşım şeritlerinin başlangıç deşarj kapasitesi 19,6 mAh/g bulunmuştur.



5. ÖNERİLER

Çalışma kapsamında $Mg_{(2-x)}NiM_x$ ($x=0,05, 0,1$ ve $0,2$; M:Ag, Fe ve Ti) üçlü şeritlerin hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesine yönelik sunulan öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Ag, Fe ve Ti elementleri yerine farklı geçiş elementleri veya oksitleri ikamesi veya dopu yapılabilir.



6. KAYNAKLAR

- Aakko-Saksa, P. T., Cook, C., Kiviaho, J. ve Repo, T., 2018. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion, Journal of Power Sources, 396, 803-823.
- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M. ve Azad, A. K., 2018. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, Energy Conversion and Management, 165, 602-627.
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. ve Popoola, O. M., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, International Journal of Hydrogen Energy, 44,29, 15072-15086.
- Acar, C. ve Dincer, I., 2014. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, International Journal of Hydrogen Energy, 39,1, 1-12.
- Akhlaghi, N. ve Najafpour-Darzi, G., 2020. A comprehensive review on biological hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, 45,43, 22492-22512.
- Andersson, J. ve Grönkvist, S., 2019. Large-scale storage of hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, 44,23, 11901-11919.
- Anik, M., Akay, I., Ozdemir, G. ve Baksan, B., 2009. Electrochemical hydrogen storage performance of Mg-Ti-Zr-Ni alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 34,24, 9765-9772.
- Anik, M., Özdemir, G., Küçükdeveci, N. ve Baksan, B., 2011. Effect of Al, B, Ti and Zr additive elements on the electrochemical hydrogen storage performance of MgNi alloy, International Journal of Hydrogen Energy, 36,2, 1568-1577.
- Apak, S., Atay, E. ve Tuncer, G., 2017. Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century, International Journal of Hydrogen Energy, 42,4, 2446-2452.
- Apostolou, D. ve Xydis, G., 2019. A literature review on hydrogen refuelling stations and infrastructure. Current status and future prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 113, 109292.
- Arteconi, A., Hewitt, N. J. ve Polonara, F., 2012. State of the art of thermal storage for demand-side management, Applied Energy, 93, 371-389.
- Barreto, J., Martins, D., Branco, M. C., Branco, J., Gonçalves, A. P., Tirolien, T. ve Bonfait, G., 2021. Hydrogen gas gap heat switch operating in the 150 K to 400 K temperature range, Cryogenics, 119, 103365.

- Bendersky, L. A., Chiu, C., Skripnyuk, V. M. ve Rabkin, E., 2011. Effect of rapid solidification on hydrogen solubility in Mg-rich Mg–Ni alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 36,9, 5388-5399.
- Bhuiya, M. M. H., Kumar, A. ve Kim, K. J., 2015. Metal hydrides in engineering systems, processes, and devices: A review of non-storage applications, International Journal of Hydrogen Energy, 40,5, 2231-2247.
- Bičáková, O. ve Straka, P., 2012. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness, International Journal of Hydrogen Energy, 37,16, 11563-11578.
- Bjorkegren, A. B., Grimmond, C. S. B., Kotthaus, S. ve Malamud, B. D., 2015. CO₂ emission estimation in the urban environment: Measurement of the CO₂ storage term, Atmospheric Environment, 122, 775-790.
- Blach, T. P. ve Gray, E. M., 2007. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts, Journal of Alloys and Compounds, 446-447, 692-697.
- Bogdanović, B., Ritter, A., Spliethoff, B. ve Straßburger, K., 1995. A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system, International Journal of Hydrogen Energy, 20,10, 811-822.
- Bowman, R. C., 2003. Development of metal hydride beds for sorption cryocoolers in space applications, Journal of Alloys and Compounds, 356-357, 789-793.
- Broom, D. 2008. Hydrogen sorption measurements on potential storage materials: experimental methods and measurement accuracy, Office for Official Publications of the European Communities.
- Broom, D. P., 2011a. Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties, Gas Sorption Measurement Techniques, Springer London, London, 117-139.
- Broom, D. P., 2011b. Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties, Introduction, Springer London, London, 1-17.
- Broom, D. P. ve Webb, C. J., 2017. Pitfalls in the characterisation of the hydrogen sorption properties of materials, International Journal of Hydrogen Energy, 42,49, 29320-29343.
- Browning, D. J., Gerrard, M. L., Lakeman, J. B., Mellor, I. M., Mortimer, R. J. ve Turpin, M. C., 2002. Studies into the Storage of Hydrogen in Carbon Nanofibers: Proposal of a Possible Reaction Mechanism, Nano Letters, 2,3, 201-205.
- Cantor, B., *Annales de chimie* 2007, Stable and metastable multicomponent alloys, 32: 245-256.
- Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M. ve Camporeale, S. M., 2022. Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition, Energy Conversion and Management, 251, 114898.
- Carriveau, R. ve Ting, D. S. K., 2016. Methane and Hydrogen for Energy Storage, 1. Hydrogen Storage and Compression, Institution of Engineering and Technology, 1-28.

- Castro, F. J. ve Meyer, G., 2000. A novel thermal desorption spectroscopy apparatus, Review of Scientific Instruments, 71,5, 2131-2133.
- Chao, B. ve Klebanoff, L., 2012. Hydrogen storage technology, materials and applications, Hydrogen storage in interstitial metal hydrides, Taylor and Francis Boca Raton, 109.
- Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O. ve Maity, S., 2013. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23, 443-462.
- Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O. ve Maity, S., 2013. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 23, 443-462.
- Checchetto, R., Trettel, G. ve Miotello, A., 2003. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids, Measurement Science and Technology, 15,1, 127-130.
- Chen, J., Takeshita, H., Tanaka, H., Kuriyama, N., Sakai, T., Uehara, I., Haruta, M. J. J. o. A. ve Compounds, 2000. Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure, 302,1-2, 304-313.
- Chen, R., Ding, X., Chen, X., Li, X., Guo, J., Su, Y., Ding, H. ve Fu, H., 2018. Tunable eutectic structure and de-/hydrogenation behavior via Cu substitution in Mg-Ni alloy, Journal of Power Sources, 401, 186-194.
- Chen, X., Huang, X., Wang, T., Barwe, S., Xie, K., Kayran, Y. U., Wintrich, D., Schuhmann, W. ve Masa, J., 2016. Traditional earth-abundant coal as new energy materials to catalyze the oxygen reduction reaction in alkaline solution, Electrochimica Acta, 211, 568-575.
- Chen, Y., Liu, Q., Yan, Y., Cheng, X. ve Liu, Y., 2010. Influence of sample cell physisorption on measurements of hydrogen storage of carbon materials using a Sieverts apparatus, Carbon, 48,3, 714-720.
- Choudhari, M. S., Sharma, V. K. ve Paswan, M., 2021. Metal hydrides for thermochemical energy storage applications, 45,10, 14465-14492.
- Christine Mahoney ve Gillen, G., 2013. Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry, An Introduction to Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry (Cluster SIMS), 1-11.
- Cleveland, C. J. ve Morris, C. G., 2013. Handbook of energy: chronologies, top ten lists, and word clouds, Elsevier.
- Cuevas, F., Joubert, J. M., Latroche, M. ve Percheron-Guégan, A., 2001. Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries, Applied Physics A, 72,2, 225-238.
- Cui, N., He, P. ve Luo, J. L., 1999. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials, Electrochimica Acta, 44,20, 3549-3558.

- da Silva Veras, T., Mozer, T. S., da Costa Rubim Messeder dos Santos, D. ve da Silva César, A., 2017. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide, International Journal of Hydrogen Energy, 42,4, 2018-2033.
- Das, D. ve Veziroğlu, T. N., 2001. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature, International Journal of Hydrogen Energy, 26,1, 13-28.
- Deng, A. Q., Fan, J. B. ve Qian, K. N., 2011. Crystal Structure and Electrochemical Properties of AB₃-Type Earth Mg Ni-Based Hydrogen Storage Alloys, Advanced Materials Research, 156-157, 108-112.
- Ding, X., Chen, R., Chen, X., Fang, H., Wang, Q., Su, Y. ve Guo, J., 2021. A novel method towards improving the hydrogen storage properties of hypoeutectic Mg-Ni alloy via ultrasonic treatment, Journal of Magnesium and Alloys.
- Durbin, D. J. ve Malardier-Jugroot, C., 2013. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, International Journal of Hydrogen Energy, 38,34, 14595-14617.
- Falahati, H. ve Barz, D. P. J., 2013. Evaluation of hydrogen sorption models for AB₅-type metal alloys by employing a gravimetric technique, International Journal of Hydrogen Energy, 38,21, 8838-8851.
- Friedlmeier, G., Arakawa, M., Hirai, T. ve Akiba, E., 1999. Preparation and structural, thermal and hydriding characteristics of melt-spun Mg-Ni alloys, Journal of Alloys and Compounds, 292,1, 107-117.
- Fu, H., Wu, W., Dou, Y., Liu, B., Li, H. ve Peng, Q., 2016. Hydrogen diffusion kinetics and structural integrity of superhigh pressure Mg-5 wt%Ni alloys with dendrite interface, Journal of Power Sources, 320, 212-221.
- Gross, K. J., Carrington, K., Barcelo, S., Karkamkar, A., Purewal, J., Ma, S., Zhou, H., Dantzer, P., Ott, K. ve Burrell, T. J. D. o. E. W., DC, 2012. Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials.
- Guo, J., Yang, K., Xu, L., Liu, Y. ve Zhou, K., 2007. Hydrogen storage properties of Mg₇₆Ti₁₂Fe₁₂-xNi_x (x=0,4,8,12) alloys by mechanical alloying, International Journal of Hydrogen Energy, 32,13, 2412-2416.
- Gupta, R. B., 2008. Hydrogen fuel: production, transport, and storage, Crc Press.
- Ham, S., Kang, S. ve Kim, K.-J., 2020. A Numerical Study for Performance Prediction of a Metal Hydride Thermal Energy Conversion System Elaborating the Superadiabatic Condition, 13,12, 3095.
- Han, D. J., Bang, K. R., Cho, H. ve Cho, E. S., 2020. Effect of carbon nanoscaffolds on hydrogen storage performance of magnesium hydride, Korean Journal of Chemical Engineering, 37,8, 1306-1316.
- Han, S. C., Lee, P. S., Lee, J. Y., Zuttel, A. ve Schlapbach, L., 2000. Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 306,1-2, 219-226.

- Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A. ve Hissel, D., 2021. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 149, 111311.
- Hauback, B. C. ve Mauroy, H., 2016. Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials, Neutron Scattering: Introduction, H. Fritzsche, J. Huot ve D. Fruchart editors, Springer International Publishing, Cham, 7-29.
- Hauck, J., 1986. Interstitial Site Occupancy of Hydrogen Atoms in Laves Phases and Structurally Related Compounds, 90,8, 708-711.
- Hirose, K., 2010. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage, John Wiley & Sons.
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. ve Wang, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today, 139,4, 244-260.
- Hong, S.-H., Bae, J.-S., Kwon, S. N. ve Song, M. Y., 2011. Hydrogen storage properties of Mg-23.5Ni-xCu prepared by rapid solidification process and crystallization heat treatment, International Journal of Hydrogen Energy, 36,3, 2170-2176.
- Hossain, M. A., Jewaratnam, J. ve Ganesan, P., 2016. Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process – A review, International Journal of Hydrogen Energy, 41,38, 16637-16655.
- Hou, X., Hu, R., Zhang, T., Kou, H., Song, W. ve Li, J., 2015. Microstructure and electrochemical hydrogenation/dehydrogenation performance of melt-spun La-doped Mg₂Ni alloys, Materials Characterization, 106, 163-174.
- Huang, C.-W., Wu, H.-C. ve Li, Y.-Y., 2007. Hydrogen storage in platelet graphite nanofibers, Separation and Purification Technology, 58,1, 219-223.
- Huang, L.-J., Wang, Y.-X., Wu, D.-C., Tang, J.-G., Wang, Y., Liu, J.-X., Huang, Z., Jiao, J.-Q. ve Liu, J.-Q., 2014. Electrode properties and the dehydrogenation process of amorphous Mg–Ni–La alloys, Journal of Power Sources, 249, 35-41.
- Huiberts, J. N., Griessen, R., Rector, J. H., Wijngaarden, R. J., Dekker, J. P., de Groot, D. G. ve Koeman, N. J., 1996. Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties, Nature, 380,6571, 231-234.
- Itoh, H., Kautomori, T., Takeda, H., Ohnishi, K. J. E. C. ve II, C. S. W. E. O. H.-V., 2009. Other applications (actuator, hydrogen purification, and isotope separation), 8, 272.
- Jacob, I., 1981. On the occupation of interstitial sites by hydrogen atoms in A₆B₂₃-type intermetallic compounds (A = Y, Th; B = Mn), Solid State Communications, 40,11, 1015-1018.
- Joo, S. ve Liang, H., 2013. Encyclopedia of Tribology, Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), Q. J. Wang ve Y.-W. Chung editors, Springer US, Boston, MA, 2989-2994.
- Joubert, J. M., Latroche, M. ve Percheron-Guégan, A., 2002. Metallic Hydrides II: Materials for Electrochemical Storage, MRS Bulletin, 27,9, 694-698.
- Jurczyk, M., 2017. Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage, CRC Press.

- Kadono, J., Maruoka, T., Nakazawa, D., Hoshiyama, Y. ve Miyake, H., 2017. Measuring the effects of boron mass addition to V–Fe hydrogen storage alloys on their hydrogen absorbing–desorbing characteristics and loss of boron by hydrogenation by employing new analysis methods; hybrid of Sieverts' method, inert gas fusion method, and gravimetric method, International Journal of Hydrogen Energy, 42,2, 996-1003.
- Kalinci, Y., Hepbasli, A. ve Dincer, I., 2009. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis, International Journal of Hydrogen Energy, 34,21, 8799-8817.
- Kalinichenka, S., Röntzsch, L., Baecht, C. ve Kieback, B., 2010. Hydrogen desorption kinetics of melt-spun and hydrogenated Mg₉₀Ni₁₀ and Mg₈₀Ni₁₀Y₁₀ using in situ synchrotron, X-ray diffraction and thermogravimetry, Journal of Alloys and Compounds, 496,1, 608-613.
- Kapdan, I. K. ve Kargi, F., 2006. Bio-hydrogen production from waste materials, Enzyme and Microbial Technology, 38,5, 569-582.
- Kaur, M. ve Pal, K., 2019. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint, Journal of Energy Storage, 23, 234-249.
- Kayfeci, M. ve Keçebaş, A., 2019. Solar Hydrogen Production, Chapter 4 - Hydrogen storage, F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini ve D. Ferrero editors, Academic Press, 85-110.
- Kim, K., Kim, S. H., Kim, S. H. ve Yu, C. H., 2018. Hydrogen-absorbing alloy-based metal-hydride actuation for application in rehabilitative systems, Technology and health care : official journal of the European Society for Engineering and Medicine, 26,S1, 43-53.
- Knotek, V., Ekrt, O., Lhotka, M. ve Vojtěch, D., 2016. Electrochemical hydriding and thermal dehydriding properties of nanostructured hydrogen storage MgNi₂₆ alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26,8, 2136-2143.
- Kolesnichenko, V., Karonik, V., Tsyganova, S. ve Kupriyanova, T. J. I. A. N. S., Met., 1988. Phase Equilibriums in the System Mg--Ag in the Epsilon Phase Region,5, 186-191.
- Kumar, G., Mathimani, T., Rene, E. R. ve Pugazhendhi, A., 2019. Application of nanotechnology in dark fermentation for enhanced biohydrogen production using inorganic nanoparticles, International Journal of Hydrogen Energy, 44,26, 13106-13113.
- Lass, E. A., 2011. Hydrogen storage measurements in novel Mg-based nanostructured alloys produced via rapid solidification and devitrification, International Journal of Hydrogen Energy, 36,17, 10787-10796.
- Latroche, M., Rodríguez-Carvajal, J., Percheron-Guégan, A. ve Bourée-Vignerot, F., 1995. Structural studies of LaNi₄CoD_{6.11} and LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}D_{5.57} by means of neutron powder diffraction, Journal of Alloys and Compounds, 218,1, 64-72.

- Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q. ve Richel, A., 2021. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment, Biomass and Bioenergy, 144, 105920.
- Li, J.-j., Zhou, J.-f., Zhao, X.-y., Yang, M., Ma, L.-q. ve Shen, X.-d., 2015. Electrochemical hydrogen storage properties of non-equilibrium $Ti_{2-x}Mg_xNi$ alloys, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25,11, 3729-3735.
- Li, Q., Chou, K.-C., Lin, Q., Jiang, L.-J. ve Zhan, F., 2004. Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag–Mg–Ni alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 29,8, 843-849.
- Li, Q., Chou, K. C., Lin, Q., Jiang, L. J. ve Zhan, F., 2004. Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag–Mg–Ni alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 29,8, 843-849.
- Li, Q., Yuan, X., Hu, X., Meers, E., Ong, H. C., Chen, W.-H., Duan, P., Zhang, S., Lee, K. B. ve Ok, Y. S., 2022. Co-liquefaction of mixed biomass feedstocks for bio-oil production: A critical review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 154, 111814.
- Li, Y., Liu, Z., Zhang, Y. ve Ren, H., 2018. A comparative study on the microstructure and cycling stability of the amorphous and nanocrystallization $Mg_{60}Ni_{20}La_{10}$ alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 43,41, 19141-19151.
- Li, Z.-y., Li, S.-l., Yuan, Z.-m., Zhang, Y.-h. ve Qi, Y., 2019. Microstructure, hydrogen storage thermodynamics and kinetics of $La_5Mg_{95-x}Ni_x$ ($x=5, 10, 15$) alloys, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 29,5, 1057-1066.
- Liang, G. ve Schulz, R., 2003. Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying, Journal of Materials Science, 38,6, 1179-1184.
- Liao, S., Wang, F., Wu, T. ve Pan, W., 2016. Crude oil price decision under considering emergency and release of strategic petroleum reserves, Energy, 102, 436-443.
- Libowitz, G. G., Hayes, H. F. ve Gibb Jr, T. R. J. T. J. o. P. C., 1958. The system zirconium–nickel and hydrogen, 62,1, 76-79.
- Lim, C., Kim, D., Song, C., Kim, J., Han, J. ve Cha, J.-S., 2015. Performance and emission characteristics of a vehicle fueled with enriched biogas and natural gases, Applied Energy, 139, 17-29.
- Lim, M., Tibballs, J. E. ve Rossiter, P. L., 1997. Thermodynamic Assessment of the Ag–Mg Binary System %J International Journal of Materials Research, 88,2, 162-169.
- Lin-jun, H., Yan-xin, W., Jian-guo, T., Jing-quan, L., Yao, W. ve Ji-xian, L. J. I. J. E. S., 2011. Microstructure Changes of Amorphous Mg-Ni-Nd Alloys During Charge/Discharge Cycling and its Thermodynamic Verification, 6, 5287-5297.
- Lin, H.-J., Zhang, C., Wang, H., Ouyang, L., Zhu, Y., Li, L., Wang, W. ve Zhu, M., 2016. Controlling nanocrystallization and hydrogen storage property of Mg-based amorphous alloy via a gas-solid reaction, Journal of Alloys and Compounds, 685, 272-277.

- Liu, B.-F., Ren, N.-Q., Tang, J., Ding, J., Liu, W.-Z., Xu, J.-F., Cao, G.-L., Guo, W.-Q. ve Xie, G.-J., 2010. Bio-hydrogen production by mixed culture of photo- and dark-fermentation bacteria, International Journal of Hydrogen Energy, 35,7, 2858-2862.
- Liu, J., Cheng, H., Han, S., Liu, H. ve Huot, J., 2020. Hydrogen storage properties and cycling degradation of single-phase La_{0.60}R_{0.15}Mg_{0.25}Ni_{3.45} alloys with A2B7-type superlattice structure, Energy, 192, 116617.
- Liu, K., Song, C. ve Subramani, V., 2010. Hydrogen and syngas production and purification technologies, John Wiley & Sons.
- Liu, W., Webb, C. ve Gray, E. M. J. I. J. o. H. E., 2016. Review of hydrogen storage in AB₃ alloys targeting stationary fuel cell applications, 41,5, 3485-3507.
- Lototsky, M. V., Yartys, V. A., Pollet, B. G. ve Bowman, R. C., 2014. Metal hydride hydrogen compressors: A review, International Journal of Hydrogen Energy, 39,11, 5818-5851.
- Lu, Y., Wang, H., Liu, J., Li, Z., Ouyang, L. ve Zhu, M., 2016. Hydrogen-Induced Reversible Phase Transformations and Hydrogen Storage Properties of Mg–Ag–Al Ternary Alloys, The Journal of Physical Chemistry C, 120,48, 27117-27127.
- Lucaci, M., Biris, A. R., Orban, R. L., Sbarcea, G. B. ve Tsakiris, V., 2009. Effects of mechanical alloying on the hydrogen storage properties of the Mg₇₆Ti₁₂Fe₁₂–xNi_x (x=4, 8) materials, Journal of Alloys and Compounds, 488,1, 163-168.
- Maiorov, V. A., 2020. Metal Hydride Switchable Mirrors (Review), Optics and Spectroscopy, 128,1, 148-165.
- Malik, S. K., Takeshita, T. ve Wallace, W. E., 1977. Hydrogen induced magnetic ordering in Th₆Mn₂₃, Solid State Communications, 23,9, 599-602.
- Marella, M. ve Tomaselli, M., 2006. Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage, Carbon, 44,8, 1404-1413.
- Melitos, G., Voulkopoulos, X. ve Zabaniotou, A. J. R. E. E. S., 2021. Waste to Sustainable Biohydrogen Production Via Photo-Fermentation and Biophotolysis – A Systematic Review, 6, 45.
- Midilli, A., Kucuk, H., Topal, M. E., Akbulut, U. ve Dincer, I., 2021. A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities, International Journal of Hydrogen Energy, 46,50, 25385-25412.
- Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E. ve Li, H.-w., 2017. Hydrogen - A sustainable energy carrier, Progress in Natural Science: Materials International, 27,1, 34-40.
- Moradi, R. ve Groth, K. M., 2019. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis, International Journal of Hydrogen Energy, 44,23, 12254-12269.
- Murray, J. L., 1986. The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7,3, 245-248.
- Murray, L. J., Dincă, M. ve Long, J. R., 2009. Hydrogen storage in metal–organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38,5, 1294-1314.

- Muthu, P. ve Sinnaeruvadi, K., 2017. Structural and Optical Properties Correlation of Nickel Doped Magnesium-Titanium Alloys with Sorption Kinetics Reaction for Hydrogen Storage Application, Transactions of the Indian Institute of Metals, 70,3, 581-587.
- Muthukumar, P., Kumar, A., Raju, N. N., Malleswararao, K. ve Rahman, M. M., 2018. A critical review on design aspects and developmental status of metal hydride based thermal machines, International Journal of Hydrogen Energy, 43,37, 17753-17779.
- Nakamura, J., Iwase, K., Hayakawa, H., Nakamura, Y. ve Akiba, E., 2009. Structural Study of La₄MgNi₁₉ Hydride by In Situ X-ray and Neutron Powder Diffraction, The Journal of Physical Chemistry C, 113,14, 5853-5859.
- Naterer, G. F., Dincer, I. ve Zamfirescu, C., 2013. Hydrogen Production from Nuclear Energy, Integrated Nuclear Hydrogen Production Systems, Springer, 439-471.
- Naterer, G. F., Suppiah, S., Stolberg, L., Lewis, M., Ferrandon, M., Wang, Z., Dincer, I., Gabriel, K., Rosen, M. A., Secnik, E., Easton, E. B., Trevani, L., Pioro, I., Tremaine, P., Lvov, S., Jiang, J., Rizvi, G., Ikeda, B. M., Lu, L., Kaye, M., Smith, W. R., Mostaghimi, J., Spekkens, P., Fowler, M. ve Avsec, J., 2011a. Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle – Progress of international consortium, I: Experimental unit operations, International Journal of Hydrogen Energy, 36,24, 15472-15485.
- Naterer, G. F., Suppiah, S., Stolberg, L., Lewis, M., Ferrandon, M., Wang, Z., Dincer, I., Gabriel, K., Rosen, M. A., Secnik, E., Easton, E. B., Trevani, L., Pioro, I., Tremaine, P., Lvov, S., Jiang, J., Rizvi, G., Ikeda, B. M., Lu, L., Kaye, M., Smith, W. R., Mostaghimi, J., Spekkens, P., Fowler, M. ve Avsec, J., 2011b. Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle – Progress of international consortium, II: Simulations, thermochemical data and materials, International Journal of Hydrogen Energy, 36,24, 15486-15501.
- Nazir, H., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Muthuswamy, N., Buan, M. E. M., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lymperopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A. ve Kannan, A. M., 2020. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods, International Journal of Hydrogen Energy, 45,27, 13777-13788.
- Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H. ve Sumathy, K., 2006. An overview of hydrogen production from biomass, Fuel Processing Technology, 87,5, 461-472.
- Niaz, S., Manzoor, T. ve Pandith, A. H., 2015. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 457-469.
- Niermann, M., Beckendorff, A., Kaltschmitt, M. ve Bonhoff, K., 2019. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties, International Journal of Hydrogen Energy, 44,13, 6631-6654.
- Nikolaidis, P. ve Poullikkas, A., 2017. A comparative overview of hydrogen production processes, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 67, 597-611.
- Nishimoto, A., Koyama, M., Yamato, S., Oda, Y., Awane, T. ve Noguchi, H., 2015. Detection of Charged Hydrogen in Ferritic Steel through Cryogenic Secondary Ion Mass Spectrometry, ISIJ International, 55,1, 335-337.

- Nishiyama, K., Magnesium-titanium type alloy and method for producing the same. (1991).
- Norgate, T., Haque, N. ve Koltun, P., 2014. The impact of uranium ore grade on the greenhouse gas footprint of nuclear power, Journal of Cleaner Production, 84, 360-367.
- Obara, S. y., Morel, J., Okada, M. ve Kobayashi, K., 2015. Study on the dynamic characteristics of an integrated coal gasification fuel cell combined cycle, International Journal of Hydrogen Energy, 40,43, 14996-15011.
- OECD ve Agency, N. E., 2006. Nuclear Production of Hydrogen.
- Oesterreicher, H., Clinton, J. ve Bittner, H. J. M. R. B., 1976. Hydrides of La• Ni compounds, 11,10, 1241-1247.
- Organization, W. H., 2018. COP24 special report: health and climate change.
- Ouyang, L., Liu, F., Wang, H., Liu, J., Yang, X.-S., Sun, L. ve Zhu, M., 2020. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review, Journal of Alloys and Compounds, 832, 154865.
- Ouyang, L. Z., Cao, Z. J., Yao, L., Wang, H., Liu, J. W. ve Zhu, M., 2014. Comparative investigation on the hydrogenation/dehydrogenation characteristics and hydrogen storage properties of Mg₃Ag and Mg₃Y, International Journal of Hydrogen Energy, 39,25, 13616-13621.
- Ouyang, L. Z., Huang, J. L., Wang, H., Liu, J. W. ve Zhu, M., 2017. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review, Materials Chemistry and Physics, 200, 164-178.
- Ouyang, L. Z., Liu, F., Wang, H., Liu, J. W., Yang, X. S., Sun, L. X. ve Zhu, M., 2020. Magnesium -based hydrogen storage compounds: A review, Journal of Alloys and Compounds, 832.
- Pal, D. B., Singh, A. ve Bhatnagar, A., 2022. A review on biomass based hydrogen production technologies, International Journal of Hydrogen Energy, 47,3, 1461-1480.
- Palade, P., Sartori, S., Maddalena, A., Principi, G., Lo Russo, S., Lazarescu, M., Schinteie, G., Kuncser, V. ve Filoti, G., 2006a. Hydrogen storage in Mg-Ni-Fe compounds prepared by melt spinning and ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 415,1-2, 170-176.
- Palade, P., Sartori, S., Maddalena, A., Principi, G., Lo Russo, S., Lazarescu, M., Schinteie, G., Kuncser, V. ve Filoti, G., 2006b. Hydrogen storage in Mg-Ni-Fe compounds prepared by melt spinning and ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 415,1, 170-176.
- Pandey, B., Prajapati, Y. K. ve Sheth, P. N., 2019. Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review, International Journal of Hydrogen Energy, 44,47, 25384-25415.

- Pérez Escobar, D., Duprez, L., Atrens, A. ve Verbeken, K., 2014. Influence of experimental parameters on thermal desorption spectroscopy measurements during evaluation of hydrogen trapping, Journal of Nuclear Materials, 450,1, 32-41.
- Perkins, G., Batalha, N., Kumar, A., Bhaskar, T. ve Konarova, M., 2019. Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 115, 109400.
- Peška, M., Smektalska, K., Dworecka-Wójcik, J., Terlicka, S., Gašior, W., Gierlotka, W., Dębski, A. ve Polański, M., 2021. Hydrogen sorption behavior of mechanically synthesized Mg–Ag alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 46,66, 33152-33163.
- Pohlmann, C., Röntzsch, L., Kalinichenka, S., Hutsch, T., Weißgärber, T. ve Kieback, B., 2011. Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun Mg₉₀Ni₁₀ flakes and expanded natural graphite, Journal of Alloys and Compounds, 509, S625-S628.
- Prokofev, M., Kolesnichenko, V. ve Karonik, V. J. I. A. N. S. N. M., 1985. Mg–Ag system, 21, 1332-1334.
- Pyle, D. S., Gray, E. M. ve Webb, C. J., 2017. A sieverts apparatus for measuring high-pressure hydrogen isotherms on porous materials, International Journal of Hydrogen Energy, 42,31, 20111-20119.
- Qian, L., Qin, L., Lijun, J., Chou, K.-C., Feng, Z., Qiang, Z. ve Xiuying, W., 2003. Properties of hydrogen storage alloy Mg_{2-x}Ag_xNi (x=0.05, 0.1, 0.5) by hydriding combustion synthesis, Journal of Alloys and Compounds, 359,1, 128-132.
- Ramirez-Cuesta, A. J., Jones, M. O. ve David, W. I. F., 2009. Neutron scattering and hydrogen storage, Materials Today, 12,11, 54-61.
- Ratnakar, R. R., Gupta, N., Zhang, K., van Doorne, C., Fesmire, J., Dindoruk, B. ve Balakotaiah, V., 2021. Hydrogen supply chain and challenges in large-scale LH₂ storage and transportation, International Journal of Hydrogen Energy, 46,47, 24149-24168.
- Reilly, J. J. ve Wiswall, R. H., 1968. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄, Inorganic Chemistry, 7,11, 2254-2256.
- Reilly Jr, J. J. ve Wiswall Jr, R. H. J. I. c., 1968. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄, 7,11, 2254-2256.
- Reiser, A., Bogdanović, B. ve Schlichte, K., 2000. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems, International Journal of Hydrogen Energy, 25,5, 425-430.
- Ren, N., Guo, W., Liu, B., Cao, G. ve Ding, J., 2011. Biological hydrogen production by dark fermentation: challenges and prospects towards scaled-up production, Current Opinion in Biotechnology, 22,3, 365-370.
- Ruggeri, S., Roue, L., Huot, J., Schulz, R., Aymard, L. ve Tarascon, J. M., 2002. Properties of mechanically alloyed Mg–Ni–Ti ternary hydrogen storage alloys for Ni–MH batteries, Journal of Power Sources, 112,2, 547-556.

- Rusman, N. A. A. ve Dahari, M., 2016. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications, International Journal of Hydrogen Energy, 41,28, 12108-12126.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. ve Hirscher, M., 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy, 32,9, 1121-1140.
- Sankir, M. ve Sankir, N. D., 2017. Hydrogen production technologies, John Wiley & Sons.
- Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Khoo, K. S., Show, P.-L., Femina Carolin, C., Fetcia Jackulin, C., Jeevanantham, S., Karishma, S., Show, K.-Y., Lee, D.-J. ve Chang, J.-S., 2021. Biohydrogen from organic wastes as a clean and environment-friendly energy source: Production pathways, feedstock types, and future prospects, Bioresource Technology, 342, 126021.
- Schlapbach, L. ve Zuttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature, 414,6861, 353-358.
- Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A. ve Fierro, V., 2019. Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 102, 150-170.
- Shao, H. ve Li, X., 2016. Effect of nanostructure and partial substitution on gas absorption and electrochemical properties in Mg₂Ni-based alloys, Journal of Alloys and Compounds, 667, 191-197.
- Sharma, V. K. ve Anil Kumar, E., 2017. Metal hydrides for energy applications – classification, PCI characterisation and simulation, International Journal of Energy Research, 41,7, 901-923.
- Sharma, V. K. ve Kumar, E. A., 2017. Metal hydrides for energy applications - classification, PCI characterisation and simulation, International Journal of Energy Research, 41,7, 901-923.
- Sheppard, D. A., Paskevicius, M., Javadian, P., Davies, I. J. ve Buckley, C. E., 2019. Methods for accurate high-temperature Sieverts-type hydrogen measurements of metal hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 787, 1225-1237.
- Singla, S., Shetti, N. P., Basu, S., Mondal, K. ve Aminabhavi, T. M., 2022. Hydrogen production technologies - Membrane based separation, storage and challenges, Journal of Environmental Management, 302, 113963.
- Sinigaglia, T., Lewiski, F., Santos Martins, M. E. ve Mairesse Siluk, J. C., 2017. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review, International Journal of Hydrogen Energy, 42,39, 24597-24611.
- Siraj, M. S., 2012. Energy resources—The ultimate solution, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16,4, 1971-1976.
- Smith, R. M., Flanagan, R. J., Perrett, D. ve Whelpton, R., 2005. Electrochemical Detection in HPLC: Analysis of Drugs and Poisons, The electrochemical detector, R. M. Smith, R. J. Flanagan, D. Perrett ve R. Whelpton editors, The Royal Society of Chemistry, 21-55.

- Song, M., Kwon, S., Mumm, D. R. ve Park, H. R., 2013. Hydrogenation reaction of Mg-Based alloys fabricated by rapid solidification, Metals and Materials International, 19,2, 309-314.
- Song, W.-j., Li, J.-s., Zhang, T.-b., Hou, X.-j., Kou, H.-c., Xue, X.-y. ve Hu, R., 2013. Microstructure and hydrogenation kinetics of Mg₂Ni-based alloys with addition of Nd, Zn and Ti, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23,12, 3677-3684.
- Song, W., Li, J., Zhang, T., Hou, X. ve Kou, H., 2015. Dehydrogenation behavior and microstructure evolution of hydrogenated magnesium–nickel–yttrium melt-spun ribbons, RSC Advances, 5,67, 54258-54265.
- Song, W., Liu, J., Dong, H., Zhang, G., Shen, J., Chen, Y. ve Wei, Q., 2020. Microstructural evolution and hydrogen storage properties of melt-spun eutectic Mg_{76.87}Ni_{12.78}Y_{10.35} alloy with low hydrides formation/decomposition enthalpy, International Journal of Hydrogen Energy, 45,33, 16644-16653.
- Song, W. J., Li, J. S., Zhang, T. B., Hou, X. J., Kou, H. C., Xue, X. Y. ve Hu, R., 2013. Microstructure and hydrogenation kinetics of Mg₂Ni-based alloys with addition of Nd, Zn and Ti, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23,12, 3677-3684.
- Srivastava, N., Srivastava, M., Mishra, P. K., Kausar, M. A., Saeed, M., Gupta, V. K., Singh, R. ve Ramteke, P. W., 2020. Advances in nanomaterials induced biohydrogen production using waste biomass, Bioresource Technology, 307, 123094.
- Stevie, F., 2015. Secondary ion mass spectrometry: Applications for depth profiling and surface characterization, Momentum Press.
- Stevie, F. A., Zhou, C., Hopstaken, M., Saccomanno, M., Zhang, Z. ve Turansky, A., 2016. SIMS measurement of hydrogen and deuterium detection limits in silicon: Comparison of different SIMS instrumentation, Journal of Vacuum Science and technology B, 34,3, 03H103.
- Struzhkin, V. V., Militzer, B., Mao, W. L., Mao, H.-k. ve Hemley, R. J., 2007. Hydrogen Storage in Molecular Clathrates, Chemical Reviews, 107,10, 4133-4151.
- Sun, N. N., Xu, B. E., Zhao, S. S., Sun, Z., Li, X. Y. ve Meng, L. P., 2015. Influences of Al, Ti and Nb doping on the structure and hydrogen storage property of Mg(BH₄)₂(001) surface - A theoretical study, International Journal of Hydrogen Energy, 40,33, 10516-10526.
- Sun, Y., Shen, C., Lai, Q., Liu, W., Wang, D.-W. ve Aguey-Zinsou, K.-F., 2018. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art, Energy Storage Materials, 10, 168-198.
- Takayama, S. J. J. o. M. S., 1976. Amorphous structures and their formation and stability, 11,1, 164-185.
- Takeshita, T., Wallace, W. ve Craig, R. J. I. C., 1974. Solubility of hydrogen in rare earth-tricobalt compounds, 13,9, 2283-2284.

- Tarhan, C. ve Çil, M. A., 2021. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods, Journal of Energy Storage, 40, 102676.
- Tashie-Lewis, B. C. ve Nnabuife, S. G., 2021. Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review, Chemical Engineering Journal Advances, 8, 100172.
- Tsao, C.-S., Liu, Y., Li, M., Zhang, Y., Leao, J. B., Chang, H.-W., Yu, M.-S. ve Chen, S.-H., 2010. Neutron Scattering Methodology for Absolute Measurement of Room-Temperature Hydrogen Storage Capacity and Evidence for Spillover Effect in a Pt-Doped Activated Carbon, The Journal of Physical Chemistry Letters, 1,10, 1569-1573.
- Van Essen, R. H. ve Buschow, K. H. J., 1980. Hydrogen sorption characteristics of Ce-3d and Y-3d intermetallic compounds, Journal of the Less Common Metals, 70,2, 189-198.
- Vanýsek, P., Tavassol, H. ve Pilson, K.-L., Meeting Abstracts 2013, The Role of the Reference and Counter Electrodes in Electrochemical Impedance Measurement: 2684-2684.
- Viswanathan, B., 2017. Energy Sources, Chapter 10 - Hydrogen Storage, B. Viswanathan editor, Elsevier, Amsterdam, 185-212.
- Voskuilen, T., Zheng, Y. ve Pourpoint, T., 2010. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials, International Journal of Hydrogen Energy, 35,19, 10387-10395.
- Walker, G., 2008. Solid-State Hydrogen Storage, 1 - Hydrogen storage technologies, G. Walker editor, Woodhead Publishing, 3-17.
- Wang, J., Hudon, P., Kevorkov, D., Chartrand, P., Jung, I.-H. ve Medraj, M., 2014. Thermodynamic and Experimental Study of the Mg-Sn-Ag-In Quaternary System, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 35,3, 284-313.
- Wang, L. B., Tang, Y. H., Wang, Y. J., Li, Q. D., Song, H. N. ve Yang, H. B., 2002. The hydrogenation properties of Mg_{1.8}Ag_{0.2}Ni alloy, Journal of Alloys and Compounds, 336,1-2, 297-300.
- Wang, W., Zhang, L., Rodríguez-Pérez, I. A., Zhao, Y., Liu, X., Zhang, S., Guo, W., Ren, K., Li, Y. ve Han, S., 2019. A novel AB₄-type RE-Mg-Ni-Al-based hydrogen storage alloy with high power for nickel-metal hydride batteries, Electrochimica Acta, 317, 211-220.
- Webb, C. J. ve Gray, E. M., 2014a. Analysis of uncertainties in gas uptake measurements using the gravimetric method, International Journal of Hydrogen Energy, 39,13, 7158-7164.
- Webb, C. J. ve Gray, E. M., 2014b. The effect of inaccurate volume calibrations on hydrogen uptake measured by the Sieverts method, International Journal of Hydrogen Energy, 39,5, 2168-2174.

- Wei, L. T., Pan, X. Z., Wu, D. H., Wang, H. C., Shao, L., Zheng, J. ve Tang, B. Y., 2015. Effects of single- and co-substitution of Ti on dehydrogenation of Mg₂NiH₄: A first-principles study, Computational Materials Science, 103, 45-51.
- Wei, T. Y., Lim, K. L., Tseng, Y. S. ve Chan, S. L. I., 2017. A review on the characterization of hydrogen in hydrogen storage materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 1122-1133.
- Westlake, D. G., 1982. Occupied interstices in the hydrides and deuterides of A₆B₂₃-type intermetallic compounds, Scripta Metallurgica, 16,9, 1049-1051.
- Wu, L. M., Zhou, C. H., Keeling, J., Tong, D. S. ve Yu, W. H., 2012. Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation, migration and accumulation, Earth-Science Reviews, 115,4, 373-386.
- Yan, H., Xiong, W., Wang, L., Li, B., Li, J. ve Zhao, X., 2017. Investigations on AB₃-, A₂B₇- and A₅B₁₉-type LaYNi system hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 42,4, 2257-2264.
- Yan, Q., Wang, A., Wang, G., Yu, W. ve Chen, Q., 2011. Nuclear power development in China and uranium demand forecast: Based on analysis of global current situation, Progress in Nuclear Energy, 53,6, 742-747.
- Yang, T., Wang, P., Xia, C., Li, Q., Liang, C. ve Zhang, Y., 2019. Characterization of microstructure, hydrogen storage kinetics and thermodynamics of a melt-spun Mg₈₆Y₁₀Ni₄ alloy, International Journal of Hydrogen Energy, 44,13, 6728-6737.
- Yartys, V. A., Vajeeston, P., Riabov, A. B., Ravindran, P., Denys, R. V., Maehlen, J. P., Delaplane, R. G. ve Fjellvåg, H., 2008. Crystal chemistry and metal-hydrogen bonding in anisotropic and interstitial hydrides of intermetallics of rare earth (R) and transition metals (T), RT₃ and R₂T₇ %J Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 223,10, 674-689.
- Yim, C. D., You, B. S., Na, Y. S. ve Bae, J. S., 2007. Hydriding properties of Mg-xNi alloys with different microstructures, Catalysis Today, 120,3, 276-280.
- Yoshimura, K., Langhammer, C. ve Dam, B., 2013. Metal hydrides for smart window and sensor applications, Mrs Bulletin, 38,6, 495-503.
- Yoshimura, K., Yamada, Y. ve Okada, M., 2002. Optical switching of Mg-rich Mg-Ni alloy thin films, 81,25, 4709-4711.
- Young, K., Chao, B., Huang, B. ve Nei, J., 2014. Effects of Cu-substitution on La_{0.62}Ce_{0.38}(NiCoMnAlSiZr)_{5.3} metal hydride alloy, Journal of Alloys and Compounds, 588, 235-241.
- Yuan, H.-t., Cao, R., Wang, L.-b., Wang, Y.-j., Gao, X.-p., Yang, H.-b., Li, M.-z. ve Wang, S.-f., 2001. Characteristic of a new Mg-Ni hydrogen storage system: Mg_{2-x}Ni_{1-y}Ti_xMn_y (0<x<1, 0<y<1) alloys, Journal of Alloys and Compounds, 322,1, 246-248.
- Zabihi, A. ve Taghizadeh, M., 2015. New energy-saving temperature controller for heater at natural gas gate station, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 27, 1043-1049.

- Zarezadeh Mehrizi, M., Abdi, J., Rezakazemi, M. ve Salehi, E., 2020. A review on recent advances in hollow spheres for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 45,35, 17583-17604.
- Zhang, B., Lv, Y., Yuan, J. ve Wu, Y., 2017. Effects of microstructure on the hydrogen storage properties of the melt-spun Mg-5Ni-3La (at.%) alloys, Journal of Alloys and Compounds, 702, 126-131.
- Zhang, H., Zheng, X., Tian, X., Liu, Y. ve Li, X., 2017. New approaches for rare earth-magnesium based hydrogen storage alloys, Progress in Natural Science: Materials International, 27,1, 50-57.
- Zhang, L., Han, S., Han, D., Li, Y., Zhao, X. ve Liu, J., 2014. Phase decomposition and electrochemical properties of single phase La_{1.6}Mg_{0.4}Ni₇ alloy, Journal of Power Sources, 268, 575-583.
- Zhang, Q. A., Jiang, C. J. ve Liu, D. D., 2012. Comparative investigations on the hydrogenation characteristics and hydrogen storage kinetics of melt-spun Mg₁₀NiR (R = La, Nd and Sm) alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 37,14, 10709-10714.
- Zhang, Y.-h., Han, Z.-g., Yuan, Z.-m., Yang, T., Qi, Y. ve Zhao, D.-l., 2015. Electrochemical properties of nanocrystalline and amorphous Mg-Y-Ni alloys applied to Ni-MH battery, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25,11, 3736-3746.
- Zhang, Y.-h., Yang, T., Zhai, T.-t., Shang, H.-w., Zhang, G.-f. ve Zhao, D.-l., 2014. Influences of substituting Ni with M (M=Cu, Co, Mn) on gaseous and electrochemical hydrogen storage kinetics of Mg₂₀Ni₁₀ alloys, Journal of Central South University, 21,5, 1705-1713.
- Zhang, Y.-H., Zhang, W., Gao, J.-L., Yuan, Z.-M., Bu, W.-G. ve Qi, Y., 2017. A Comparison Study of Hydrogen Storage Thermodynamics and Kinetics of YMg₁₁Ni Alloy Prepared by Melt Spinning and Ball Milling, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 30,11, 1040-1048.
- Zhang, Y., Yuan, Z., Yang, T., Zhai, T., Liu, Z. ve Guo, S., 2017. Highly improved electrochemical performances of the nanocrystalline and amorphous Mg₂Ni-type alloys by substituting Ni with M (M = Cu, Co, Mn), Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 32,3, 685-694.
- Zhang, Y., Zhang, H., Ding, X., Liu, D., Zhang, Q. ve Si, T., 2018. Microstructure characterization and hydrogen storage properties study of Mg₂Ni_{0.92}M_{0.08} (M = Ti, V, Fe or Si) alloys, Progress in Natural Science: Materials International, 28,4, 464-469.
- Zhigang, G., Xiaoqin, Z., Jianwei, C., Wenjiang, D. J. R. M. M. ve Engineering, 2012. Study of Phase Composition and Hydrogen Storage Properties of Mg_(67-x)Ca_xNi₍₃₃₎(x= 0, 5, 10, 15, 20, at%) Alloys, 41,6, 1080-1084.
- Zhong, H.-c., Xu, J.-b., Jiang, C.-h. ve Lu, X.-j., 2018. Microstructure and remarkably improved hydrogen storage properties of Mg₂Ni alloys doped with metal elements

of Al, Mn and Ti, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 28,12, 2470-2477.

Zhu, Z., Shutthanandan, V. ve Engelhard, M., 2012. An investigation of hydrogen depth profiling using ToF-SIMS, Surface and Interface Analysis, 44,2, 232-237.

Zinkle, S. J. ve Busby, J. T., 2009. Structural materials for fission & fusion energy, Materials Today, 12,11, 12-19.



ÖZGEÇMİŞ

2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi (K.T.Ü)'nden "Metalurji ve Malzeme Mühendisi" unvanı ile mezun oldu. 2015 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı. Mart 2020 – Eylül 2020 tarihleri arasında 6 aylık süre ile "Araştırma Görevlileri için Yurt Dışı Araştırma Bursları (YÖK-YUDAB) Programı" kapsamında Sırbistan-Belgrad Üniversitesi (Serbia-University of Belgrad, Vinca Institute of Nuclear Sciences)' nde Dr. Katarina Batalovic danışmanlığında görev aldı. Bu tez kapsamında 1 adet SCI/SCI-E yayını ve 1 adet uluslararası bildirisi vardır. Toplamda ise 11 adet SCI/SCI-E yayını ve 17 adet uluslararası bildirisi vardır. 2 adet TÜBİTAK Projesi'nde bursiyer, 1 adet TENMAK-BOREN Projesi'nde ve 10 adet K.T.Ü-BAP'da araştırmacı olarak görev aldı. TÜBİTAK TEYDEB 1512 - Girişimcilik Destek Programı (BiGG) kapsamında projesi desteklendi. Program kapsamında kurulan Limosa Enerji Tic. Ltd. Şti'nin kurucusu ve yöneticisidir. 2 adeti tez kapsamında olmak üzere 3 adet ulusal patent başvurusu bulunmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir (YDS:75, Yökdil:82,5).