



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**HİDROJEN DEPOLAYICI MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

Gökçe HAPÇI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Gökhan ORHAN

Haziran, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 02/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



İmza

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



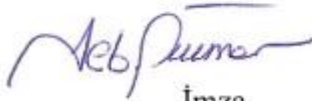
İmza

Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. İ. Servet TİMUR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Derya DIŞPINAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 12965 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamda ve öncesinde fikirleri, deneyimleri ile her konuda bana yol gösteren, yönlendiren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gökhan ORHAN' a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmaların yapılabilmesi için gerekli yardımı, desteği ve çalışma ortamını sağlayan, bugünlere gelmemde emeği geçen başta çok değerli hocam Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU olmak üzere, tüm değerli hocalarıma ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizlerindeki yardımlarından dolayı değerli hocalarım Doç. Dr. Derya DIŞPINAR, Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN ve Araş. Gör. Dr. Eray ERZİ'ye teşekkür ederim.

Hayatım boyunca attığım her adımı destekleyen, varlıkları ile bana huzur ve güven veren, hayatımın en anlamlı kısmını oluşturan sevgili anneme, halen elini omzumda hissettiğim sevgili babama ve kardeşim, herşeyim Ezgi HAPÇI'ya;

Sevgisi, anlayışı ve sonsuz sabrı ile her an yanımda olan Oğuzhan AĞAOĞLU'na;

Her türlü destekleri ile sabırla yanımda olan dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Gökçe HAPÇI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ.....	4
2.2. METAL HİDRÜRLERDE DEPOLAMA	8
2.3. MAGNEZYUM ESASLI METAL HİDRÜRLER.....	12
2.4. PİL SİSTEMLERİ VE PİLLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	14
2.4.1. Pillerin Sınıflandırılması	15
2.4.2. Pil Performansının Değerlendirilmesi.....	17
2.5. NİKEL METAL HİDRÜR PİLLER.....	20
2.5.1. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar	23
2.6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	28
2.6.1. Mekanik Alaşımlama (MA)	28
2.6.1.1. Mekanik Alaşımlama Proses Parametreleri	29
2.6.1.2. Alaşımlama Mekanizması.....	33
2.6.1.3. Mekanik Alaşımlamada Amorf Yapı.....	36
2.6.2. Ergimiş Tuz Elektrolizi (ETE).....	37
2.6.2.1. Magnezyumun Ergimiş Tuz Elektrolizi	38
2.7. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS).....	41
2.8. KONUyla İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	50
3. MALZEME VE YÖNTEM	62
3.1. MEKANİK ALAŞIMLAMA (MA) DENEYLERİ.....	62

3.2. ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ (ETE) DENEYLERİ	64
3.3. SOĞUK PRESLEME	65
3.4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ANALİZ TEKNİKLERİ	66
3.4.1. Elektrokimyasal Analiz Teknikleri	66
3.4.1.1. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Testleri.....	66
3.4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri	67
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) – Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizleri.....	68
3.4.3. X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Analizi	68
4. BULGULAR	69
4.1. MEKANİK ALAŞIMLAMA DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	69
4.1.1. Alaşımların Yapısal ve Morfolojik Özellikleri	69
4.1.2. Alaşımlarının Mekanik Alaşımlama Süresine Bağlı Olarak Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Karallığı	78
4.1.3. Alaşımların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri	93
4.2. ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	115
4.2.1. Elektrolit Bileşiminin Optimizasyonu	115
4.2.2. Elektrolit Sıcaklığının Optimizasyonu.....	126
4.2.3. Akım Yoğunluğunun Optimizasyonu	131
4.2.4. Alaşımların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri	136
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	141
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ.....	159

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Hidrojenin faz diyagramı [5,6].....	5
Şekil 2.2: Otomobilin boyutuyla orantılı olarak, farklı yöntemler ile depolanan 4 kg'lık hidrojenin kapladığı depo hacimleri [12].....	7
Şekil 2.3: Metal hidrür sisteminde hidrojen absorpsiyonunun şematik gösterimi [6].	8
Şekil 2.4: Hidrojen depolamada yaygın olarak kullanılan hidrürler ve ağırlıkça hidrojen yüzdeleri veren periyodik tablo [1,5,6].....	9
Şekil 2.5: Hidrojenin bir yapı içerisinde kimyasal olarak depolanmasının şematik gösterimi [1,12].....	10
Şekil 2.6: Metal hidrür soy ağacı [20].	11
Şekil 2.7: Spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna göre ikincil piller [31,35].....	19
Şekil 2.8: Ni-MH pillerde temel elektrot reaksiyonlarının şematik gösterimi [16,32,33].....	22
Şekil 2.9: Elektrot yüzeyinden hidrojen gazı çıkışının şematik gösterimi: yüzeye adsorpsiyon/desorpsiyon (a), yüzeye kimyasal tutunma (b), hidrojenin katı hal difüzyonu (c), metal hidrürün oluşum/parçalanma ve hidrojen gazı oluşumu (d) [16,52].....	23
Şekil 2.10: Bir hidrojen depolama aşımı için şarj/deşarj eğrisinin şematik gösterimi [51].	25
Şekil 2.11: Şarj/deşarj süresince faz dönüşümlerinin şematik gösterimi [18,27].	27
Şekil 2.12: Mekanik alaşımlama ile elde edilebilen malzemeler [54].....	29
Şekil 2.13: Gezegen tipi bilyalı öğütücüde bilye hareketinin şematik gösterimi [58].....	31
Şekil 2.14: Partikül boyutunun MA süresi ile değişimi [57].	31
Şekil 2.15: Bilye – toz – bilye çarpışmasının şematik gösterimi [59].	34
Şekil 2.16: MA işlemi boyunca toz boyutunda meydana gelen değişim [56,57].	35
Şekil 2.17: Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu-katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları [62-64].....	37
Şekil 2.18: Bazı metal klorür tuzlarının sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri [66].	39
Şekil 2.19: $MgCl_2$ -KCl-NaCl üçlü denge diyagramı [67].	40

Şekil 2.20: 700 °C’de MgCl ₂ -KCl-NaCl sisteminde yoğunluk değişimi (g cm ⁻³) [66].	41
Şekil 2.21: Lissajous Eğrisi [75].	43
Şekil 2.22: Empedans vektörüne sahip Nyquist Grafiği [75].	44
Şekil 2.23: Tek zaman sabitli Bode Diyagramları[75].	45
Şekil 2.24: Tek zaman sabitine sahip basit eş değer devre [76].	46
Şekil 2.25: Elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen olayların şematik gösterimi [75,78].	47
Şekil 3.1: Mg-Ni ikili faz diyagramı [30].	62
Şekil 3.2: Deneylerin gerçekleştirildiği a) Gezegen tipi bilyalı öğütücü (Retsch PM 100), b) Paslanmaz çelik MA kabı (12 mL) ve bilyalar (5mm).	63
Şekil 3.3: İnert atmosfer kabini (Plaslabs™).	64
Şekil 3.4: a) Ergimiş tuz elektrolizi deneylerinin gerçekleştirildiği sistem: b) Anot-Katot, termo-eleman, şaft.	65
Şekil 3.5: Soğuk pres cihazı (MSE-20 ton).	66
Şekil 3.6: a) Elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat/galvanostat (Gamry Instruments-R600-ZRA). b) Üç elektrotlu elektrokimyasal test hücresi.	67
Şekil 4.1: Farklı sürelerde MA ile üretilen Mg ₃₃ Ni ₆₇ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları.	69
Şekil 4.2: Farklı sürelerde MA ile üretilen Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları.	71
Şekil 4.3: Farklı sürelerde MA ile üretilen Mg ₆₇ Ni ₃₃ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları.	72
Şekil 4.4: Farklı sürelerde MA ile üretilen Mg ₃₃ Ni ₆₇ alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri; a,b) 10 saat c,d) 20 saat e,f) 40 saat g,h) 60 saat.	73
Şekil 4.5: Farklı sürelerde MA ile üretilen Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri; a,b) 10 saat c,d) 20 saat e,f) 40 saat g,h) 60 saat.	75
Şekil 4.6: Farklı sürelerde MA ile üretilen Mg ₆₇ Ni ₃₃ alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri; a,b) 10 saat c,d) 20 saat e,f) 40 saat g,h) 60 saat.	77
Şekil 4.7: MA süresinin Mg ₃₃ Ni ₆₇ , Mg ₅₀ Ni ₅₀ ve Mg ₆₇ Ni ₃₃ alaşımlarında başlangıç deşarj kapasitesine etkisi.	78
Şekil 4.8: Mg ₃₃ Ni ₆₇ alaşımının şarj/deşarj diyagramları. MA süresi a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saat, d) 60 saat.	79
Şekil 4.9: Farklı MA sürelerinde üretilen Mg ₃₃ Ni ₆₇ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı deşarj kapasiteleri.	81
Şekil 4.10: Farklı MA sürelerinde üretilen Mg ₃₃ Ni ₆₇ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları.	82

Şekil 4.11: $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının şarj/deşarj diyagramları. MA süresi a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saat, d) 60 saat.	84
Şekil 4.12: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri.	85
Şekil 4.13: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıkapasite koruma oranları.....	86
Şekil 4.14: $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının şarj/deşarj diyagramları. MA süresi a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saat, d) 60 saat.	88
Şekil 4.15: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri.	90
Şekil 4.16: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıkapasite koruma oranları.....	90
Şekil 4.17: 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon davranışı (6 M KOH, 25 °C).	95
Şekil 4.18: a) 20 saat, b) 40 saat ve c) 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımınındeşarj davranışı.....	97
Şekil 4.19: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 0, 20 ve 50deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	98
Şekil 4.20: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 80 ve 90deşarj seviyelerindeki Nyquist diyagramları.	98
Şekil 4.21: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 100deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.	99
Şekil 4.22: Eşdeğer devre modeli [153-155].	101
Şekil 4.23: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 0, 20 ve 50deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	103
Şekil 4.24: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 80 ve 90deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	103
Şekil 4.25: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 100deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.	104
Şekil 4.26: 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 0, 20 ve 50deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	106
Şekil 4.27: 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 80 ve 90deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	106
Şekil 4.28: 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 100deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.	107
Şekil 4.29: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon davranışı (6 M KOH, 25 °C).	109

Şekil 4.30: 20 saat MA ile üretilmiş a) $Mg_{33}Ni_{67}$ ve b) $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının deşarj davranışları.	110
Şekil 4.31: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	111
Şekil 4.32: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının % 80 ve 90 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	111
Şekil 4.33: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının % 100 deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.	112
Şekil 4.34: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının % 0, 20, 50 ve 80 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	113
Şekil 4.35: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının % 90 ve 100 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	114
Şekil 4.36: ETE ile Mg-Ni alaşımı üretiminde elektrolit bileşimine bağlı olarak hücre voltajlarının değişimi (0.5 Acm^{-2} , 750°C).	117
Şekil 4.37: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları a) 1, b) 2, c) 3 ve d) 4 (0.5 Acm^{-2} , 750°C).	118
Şekil 4.38: Difüzyon prosesi ile A-B arasında intermetalik bileşik oluşumunun şematik gösterimi [109].	120
Şekil 4.39: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri (a,c,e,g) ve EDS analizleri (b,d,f,h) a,b) 1 numaralı alaşım c,d) 2 numaralı alaşım e,f) 3 numaralı alaşım ve g,h) 4 numaralı alaşım (0.5 Acm^{-2} , 750°C).	122
Şekil 4.40: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları (0.5 Acm^{-2} , 750°C).	124
Şekil 4.41: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları (0.5 Acm^{-2} , 750°C).	125
Şekil 4.42: ETE ile Mg-Ni alaşımı üretiminde elektroliz sıcaklığına bağlı olarak hücre voltajlarının değişimi (0.5 Acm^{-2}).	126
Şekil 4.43: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları, a) 725°C ve b) 700°C (0.5 Acm^{-2}).	127
Şekil 4.44: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları (0.5 Acm^{-2}).	128
Şekil 4.45: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları (0.5 Acm^{-2}).	129
Şekil 4.46: a) 725°C ve b) 700°C 'de üretilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri (0.5 Acm^{-2}).	130
Şekil 4.47: ETE ile Mg-Ni alaşımı üretiminde akım yoğunluğuna bağlı olarak hücre voltajlarının değişimi (750°C).	131

Şekil 4.48: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları, a) 0.35 Acm ⁻² ve b) 0.75 Acm ⁻² (750 °C).	132
Şekil 4.49: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri a,b) 0.35 Acm ⁻² c,d) 0.75 Acm ⁻² (750 °C).	134
Şekil 4.50: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları (750 °C).....	135
Şekil 4.51: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları (750 °C).....	135
Şekil 4.52: 7 numaralı alaşımın potansiyodinamik polarizasyon davranışı (6 M KOH, 25 °C).	137
Şekil 4.53: 7 numaralı alaşıma aitdeşarj davranışı.	137
Şekil 4.54: 7 numaralı alaşıma ait % 0, 20 ve 50deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.	138
Şekil 4.55: 7 numaralı alaşıma ait % 80 ve 90deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları...	138
Şekil 4.56: 7 numaralı alaşıma ait % 100deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.	139

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Hidrojenin özellikleri [5,7,8].	6
Tablo 2.2: Metal hidrürlerin genel sınıflandırılması [5,8].	11
Tablo 2.3: Farklı malzemelere ait hacimsel ve ağırlıkça hidrojen içeriği [3].	12
Tablo 2.4: Yaygın olarak kullanılan ticari pillerin bazı özellikleri [31,33].	16
Tablo 2.5: Şarj edilebilir pillerin özellikleri [34,33].	17
Tablo 2.6: Ergimiş tuzlarından elektrolitik kazanımı mümkün olan bazı metaller [65].	38
Tablo 2.7: Ortak devre elemanları [75].	46
Tablo 2.8: Eşdeğer devrelerde kullanılan devre elemanları [75].	48
Tablo 4.1: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.	83
Tablo 4.2: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.	87
Tablo 4.3: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.	91
Tablo 4.4: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.	102
Tablo 4.5: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.	105
Tablo 4.6: 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.	108
Tablo 4.7: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.	112
Tablo 4.8: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.	115
Tablo 4.9: Mg-Ni esaslı alaşım üretimi amacıyla gerçekleştirilen ETE deneylerinde kullanılan elektrolit bileşimleri (0.5 Acm^{-2} ve $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$).	115
Tablo 4.10: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.	125

Tablo 4.11: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.	130
Tablo 4.12: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.	136
Tablo 4.13: 7 numaralı alaşıma ait tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	140

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Elektrodun Yüzey Alanı, cm^2
C*	: Difüzlener türlerin konsantrasyonu, mol cm^{-3}
C	: Kapasitans, F
C_{maks}	: Başlangıç Deşarj Kapasitesi, mAhg^{-1}
C_n	: n. Şarj/Deşarj Çevrim Adımındaki Deşarj Kapasitesi, mAhg^{-1}
D	: Difüzyon Katsayısı, cm^2s^{-1}
E	: Voltaj, V
F	: Faraday Sabiti, 96500 C
I	: Akım, A
i	: Akım yoğunluğu, Acm^{-2}
i₀	: Değişim Akım Yoğunluğu, Acm^{-2}
L	: İndüktans, H
n	: Elektron sayısı, Çevrim sayısı
R	: Gaz sabiti, $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_s	: Çözelti Direnci, $\Omega \text{ cm}^2$
R₁, R₂	: Direnç Bileşenleri, $\Omega \text{ cm}^2$
R_{ct}	: Şarj Transfer Direnci, $\Omega \text{ cm}^2$
t	: Şarj /Deşarj Süresi, saat
T	: Sıcaklık, °C
Z	: Empedans $\Omega \text{ cm}^2$
Z'	: Reel Empedans, $\Omega \text{ cm}^2$
Z''	: Sanal Empedans, $\Omega \text{ cm}^2$
Q	: Kapasite, mAhg^{-1}
W	: Warburg Elementi
α	: Homojenite Faktörü
σ	: Warburg Katsayısı
δ	: Difüzyon Tabakasının Kalınlığı, cm
ω	: Açısal Frekans, radyan/saniye
ϕ	: Faz Açısı, derece
η	: Fazla Voltaj, V

Kısaltmalar	Açıklama
CPE	: Sabit Faz Elementi
MA	: Mekanik Alaşımlama
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ETE	: Ergimiş Tuz Elektrolizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrodu
XRD	: X-Işınları Toz Difraksiyonu
% DOD	: % Deşarj Seviyesi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HİDROJEN DEPOLAYICI MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Gökçe HAPÇI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gökhan ORHAN

Yüksek teorik kapasiteleri, düşük yoğunluk, kolay bulunabilirliğinin yarattığı düşük maliyet, iyi tersinirlik özellikleri, hafif olmaları ve çevreye zarar vermemelerinden dolayı Mg-Ni esaslı alaşımlar Ni-MH pil uygulamalarında dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, ergimiş tuz elektrolizi (ETE) ve mekanik alaşımlama (MA) yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem kullanarak Mg-Ni esaslı alaşımların üretimi, üretim parametrelerinin optimizasyonu ve karakterizasyonu ile üretilen alaşımların elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini belirlenmiştir. Alaşımların hidrojen depolama özellikleri elektrokimyasal şarj/deşarj, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak tespit edilmiştir. Alaşım tozlarının karakterizasyonu ise XRD, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen her bir alaşım için hidrojen depolama özellikleri değerlendirilmiş ve hidrojen depolama performansları karşılaştırılmıştır.

Mekanik alaşımlama (MA) deneyleri farklı oranlarda saf Mg ve Ni tozu kullanılarak (325 mesh, Alfa Aesar) 10, 20, 40 ve 60 saat olmak üzere değişen mekanik alaşımlama sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde bilye/toz oranı 20/1, alaşımlama hızı 500 rpm olmak üzere sabit alınarak 12 mL'lik paslanmaz çelik kaplarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen alaşım tozlarının elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri, faz ve mikroyapı değişimleri birlikte incelenmiştir. $Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında en yüksekdeşarj kapasitesi değerleri 20 saat MA sonucunda (sırasıyla, 260 ve 381 mAhg⁻¹), $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında ise 40 saat sonunda 525 mAhg⁻¹ olarak

ölçülmüştür. Alaşımların Ni içeriği artıkça, ilk deşarj kapasitesi düşmesine rağmen kapasite koruma oranının iyileştiği tespit edilmiştir. Alaşım grupları içerisinde yüksek deşarj kapasitesine sahip alaşımların şarj edilmeden ölçülen potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile birlikte % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde empedans değerleri ölçülerek elektrotlarının aşırı bazik elektrolit içerisindeki bozulma davranışları karşılaştırılmıştır. $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{67}Ni_{33}$ ve $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının EIS analizleri incelendiğinde şarj transfer direnci (R_{ct}) yükseldikçe, deşarj performanslarının kötüleştiği gerçekleştirilen testler sonucunda tespit edilmiştir.

Ergimiş tuz elektrolizi (ETE) deneylerinde elektrolit bileşimi, sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi elektroliz parametrelerinin alaşımların kimyasal bileşim, faz ve mikroyapı değişimlerinin, hidrojen depolama özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Deneyler; inert atmosferde, bir saat süreyle ve katot olarak elektrolitik safiyette Ni, anot olarak grafit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 750 °C sıcaklıkta, ağırlıkça % 39 NaCl, 39 KCl, 20 $MgCl_2$ ve 2 $NiCl_2$ içeren elektrolit bileşimi, 0.35 ve 0.5 Acm^{-2} akım yoğunluğu değerlerinde gerçekleştirilen ergimiş tuz elektrolizinde en yüksek deşarj kapasitelerine (sırasıyla 384 ve 374 $mAhg^{-1}$) ulaşılmıştır. Bu alaşımların kapasite koruma oranları, sırasıyla % 72 ve 69' dur. Bununla birlikte, % 85 ile en iyi kapasite koruma oranına aynı deneysel şartlarda ancak 0.75 Acm^{-2} akım yoğunluğunda üretilen alaşıma aittir. Aynı şartlarda, 0.35 Acm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilen alaşımların EIS analizi incelendiğinde şarj transfer direncinin % 80 deşarj seviyesinden sonra keskin artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçlarına göre, Mg-Ni alaşımlarının hidrojen depolama özelliklerinin kimyasal bileşim, faz yapısı ve mikroyapıya bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kapasite koruma oranlarının değişiminde kimyasal bileşimin, hidrojen depolama kapasitelerinde ise faz yapısının daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Haziran 2015, 176 Sayfa

Anahtar kelimeler: Mg-Ni Esaslı Alaşımlar, Mekanik Alaşımlama, Ergimiş Tuz Elektrolizi, Elektrokimyasal Hidrojen Depolama, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

PRODUCTION AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HYDROGEN STORAGE MATERIALS

Gökçe HAPÇI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gökhan ORHAN

High theoretical capacity, low density, low cost due to high abundance, reversibility and environmental properties makes Mg-Ni based alloys attractive choice for Ni-MH battery applications.

In this work, molten salt electrolysis (MSE) and mechanical alloying (MA) methods were used to produce Mg-Ni alloys. Electrochemical hydrogen storage properties were optimized and characterised by charge/discharge, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization methods. Powdered alloy was characterised by XRD, SEM and EDS techniques. Hydrogen storage characteristics and performance of all alloys were determined.

Various ratios of pure Mg and Ni powders were mechanically alloyed (MA) for 10, 20, 40 and 60 hours (325 mesh, Alfa Easer). In all the experiments, 12 mL stainless steel container was used where ball/powder ratio was 20/1 and grinding speed was 500 min⁻¹. Hydrogen storage properties, phase and microstructural changes of the alloys were investigated. The highest discharge capacity was observed at 260 and 381 mAhg⁻¹ for Mg₃₃Ni₆₇ and Mg₆₇Ni₃₃ respectively for the samples mechanically alloyed at 20 hours. For Mg₅₀Ni₅₀ maximum discharge capacity was found to be 525 mAhg⁻¹ for the samples MA at 40 hours. As Ni content of the alloy was increased, initial charge capacity was low, however it was found that the capacity retaining rate was improved. Impedance values of the alloys with the high discharge capacity was measured at 0, 20, 50, 80, 90 and 100 % and decomposition properties in a basic electrolyte were compared. EIS

analysis of $\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{67}$, $\text{Mg}_{67}\text{Ni}_{33}$ and $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ show that as charge transfer resistance (R_{ct}) was increased, discharge performance was decreased.

In the molten salt electrolyses experiments (MSE), electrolyte concentration, temperature and current density parameters were compared with the alloys chemical composition, phases present, microstructure and hydrogen storage properties. Experiments were carried out in inert atmosphere for 1 hour and high purity Ni was used as cathode material, graphite was used as the anode. The highest discharge capacity (384 and 374 mAhg^{-1}) was found at 750°C , $39 \text{ wt.}\% \text{ NaCl} + 39 \text{ wt.}\% \text{ KCl} + 20 \text{ wt.}\% \text{ MgCl}_2$ and $2 \text{ wt.}\% \text{ NiCl}_2$ electrolyte composition at 0.35 and 0.5 Acm^{-2} current densities. Capacity retaining rate of these alloys were 72% and 69% . Moreover, 85% capacity conversion rate was found when 0.75 Acm^{-2} current density was used. Under the same conditions, EIS analysis revealed that charge transfer resistance was increased sharply up to 80% when 0.35 Acm^{-2} current density was used.

According to the experimental findings, hydrogen storage property of Mg-Ni alloys are dependent upon chemical composition, microstructure and phases that are present in the alloy. Furthermore, phases in the microstructure have dominantly affected the hydrogen storage capacity whereas chemical composition significantly affected the capacity retaining rate.

June 2015, 176 Page

Keywords: Mg-Ni Based Alloy, Mechanical Alloying, Molten Salt Electrolysis, Electrochemical Hydrogen Storage, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmaktadır. Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyatlarındaki artış, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynaklarının değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. Yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları), yeni enerji teknolojileri kapsamında, depolanabilir, yüksek kapasite değeri, temiz ve taşınabilir bir enerji kaynağı olan hidrojen enerjisini ön plana çıkarmıştır. Bir enerji kaynağı olarak hidrojenin sahip olduğu en önemli özellik, depolanabilir olmasıdır. Hidrojenin depolanması katı, sıvı ve gaz halinde olabilir. Ancak hidrojenin gaz, sıvı veya katı halde depolama yöntemlerinin hiçbirisi depolamadan beklenen hafiflik, güvenlik ve ekonomiklik gibi gereksinimlerin tümünü karşılamamaktadır. Bu nedenle hidrojen depolama ve taşıma konusundaki araştırmaların ağırlık noktası, depolanmasında verimli ve etkin yöntemlerin geliştirilmesi üzerine olmuştur [1-11].

Hidrojen enerjisi üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar hidrojenin, metal hidrür olarak depolanması ve depolama özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Özellikle Ni-MH pillerdeki gelişmeler batarya endüstrisinde hidrojen depolama alayım uygulamalarını arttırmıştır. Taşınabilir elektronik teknolojilerindeki hız avantajı ve elektrikli araçlara (EV) ilginin artması, araştırmacıları yüksek performanslı şarj edilebilir pillerin geliştirilmesine yöneltmiştir. 1990'lı yıllardan beri, Ni-MH pil teknolojisi, performansı, güvenilirliği ve çevre dostu özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Ticari uygulamalarda, Ni-MH pillerde AB_5 ($LaNi_5$ esaslı) ve AB_2 ($Zr(NiV)_2$ esaslı) olmak üzere iki tip hidrojen depolama özelliğine sahip alayım kullanılmaktadır. Günümüzde yüksek performans özellikleri ve geniş kullanım aralığı ile $LaNi_5$ esaslı alayımlar Ni-MH pillerin ticari üretiminde negatif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu metal hidrür sistemleri Mm (Ni, Co, Mn, Al)₅ gibi çok bileşenli sistemlerdir. Mm ise nadir toprak elementlerinin (La, Ce, Nd, Pr) karışımıdır. Bu tip alayımlarda, şarj/deşarj çevrimi süresince koruyucu film oluşumu ile elektrodun kararlı olmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, bu tip malzemelerin pahalı oluşu, yüksek enerji yoğunluğuna sahip MH elektrotların hibrit elektrikli araçlarda (HEV) ve

elektrikli araçlarda (EV) kullanımında dezavantajdır. Yüksek teorik kapasiteleri, düşük yoğunluk, kolay bulunabilirliğinin yarattığı düşük maliyet, iyi tersinirlik özellikleri, hafif olmaları ve çevre dostu olmalarından dolayı Mg-Ni esaslı alaşımlar Ni-MH pil uygulamalarında önem kazanmaktadır. Özellikle amorf yapılı Mg-Ni esaslı alaşımların Ni-MH pillerde yaygın olarak kullanılabilmesi için gerçekleştirilen çalışmalar, elektrot kapasitesini arttırmak ve maliyeti azaltmak üzerine odaklanmıştır. Bununla birlikte, Mg esaslı alaşımlar yüksek çevrim sayısına sahip (birkaç yüz çevrim) LaNi_5 esaslı alaşımlar ile kıyaslandığında Mg esaslı alaşımlarda temel problem çevrim ömrünün düşük oluşudur. Çevrim süresince, hidrojen depolamada kinetiğinin yavaş olması ve alkali çözelti içerisinde hızlı bozunmaları Mg-Ni esaslı alaşımların ticari kullanımını sınırlandırmaktadır [1,3,12-19].

Bu doktora çalışması kapsamında, Mg-Ni esaslı alaşımların Ni-MH pillerde negatif elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği ve elektrokimyasal depolama karakteristiklerini karşılaştırmak amacıyla iki farklı yöntem kullanılarak üretilmiştir. Yöntemlerden birincisi mekanik alaşımlamadır. Değişen Mg/Ni toz oranlarında ve sürelerde gerçekleştirilen mekanik alaşımlama ile üretilen alaşımların elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri yapılan analizler ile belirlenmiştir. Mg-Ni alaşımı üretiminde kullanılan ikinci yöntem ise elektroliz işlemidir. $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ergimiş tuz sisteminde farklı elektrolit bileşimi, değişen sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi elektroliz parametreleri incelenerek, maksimum hidrojen depolama özellikleri için optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Her iki yöntem ile üretilen Mg-Ni alaşımlarının hidrojen depolama özellikleri; elektrokimyasal şarj/deşarj kapasitesi, kapasite koruma oranı ve çevrim ömrü,deşarj seviyesine (% DOD) bağlı empedans değişimleri gibi farklı performans özellikleri çerçevesinde incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar ile faz yapısı, kimyasal bileşim ve mikroyapının hidrojen depolama karakteristiğine etkileri araştırılmıştır.

Mg esaslı hidrojen depolama özelliğine sahip alaşımların üretiminde; mekanik alaşımlama, vakum altında ergitme, fiziksel buhar biriktirme yöntemleri başta olmak üzere farklı yöntemler kullanılmaktadır. Özellikle son 10 yıldaki çalışmalar incelendiğinde üretim yöntemi olarak mekanik alaşımlama yönteminin diğer yöntemlere göre daha yoğun araştırıldığı görülmektedir. Mekanik alaşımlama yöntemi, laboratuvar ölçekli sistemlerde avantajlı olmakla birlikte günümüz şartlarında kitlesel üretim için

uygun bir yöntem olduğunu söylemek zordur. Bununla birlikte mekanik alaşımlama süreçlerinde klasik üretim süreçlerinde geçerli olan termodinamik yasalardan bağımsız üretim yapmak, yani diğer yöntemler ile üretilmeyen bileşimlerde alaşım yapmak mümkündür. Bu da alaşım sistemini tanımak adına son derece önemlidir. Çalışmanın bu adımındaki hedef, mekanik alaşımlama ile Mg-Ni ikili denge diyagramında üç farklı bölgeyi temsil eden alaşımların üretimi, üretim parametreleri-morfoloji-faz yapısı ilişkilerininin depolama performansı üzerine etkilerini ortaya koymaktır. Elde edilen sonuçlar benzer yöntem ile üretilen Mg-Ni esaslı alaşımların literatür verileri ile karşılaştırılmıştır.

Mg-Ni üretiminde kullanılan ikinci yöntem ergimiş tuz elektrolizidir (ETE). Hidrojen depolama özelliği gösteren Mg esaslı alaşımların ETE yöntemiyle üretimine ve performans özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar literatürde son derece sınırlıdır. Literatürde ETE yöntemiyle Mg-Ni alaşım üretiminde çalışma şartlarının belirlendiği ve üretilen alaşımların hidrojen depolama özelliklerinin test edildiği başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bağlamda, bu tez çalışması çerçevesinde yapılan deneyler ve analizler sonucunda ETE yöntemiyle üretilen alaşımların hidrojen depolama özellikleri; çalışma şartları-morfoloji-kimyasal bileşim-faz yapısı ilişkisi bu çalışmada verildiği gibi sistematik bir çalışma ile ilk kez belirlenmiştir. Çalışma kapsamındaki tüm sonuçlar tekrar edilen deneyler sonucunda elde edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ

Tükenmez ve yenilenebilir enerji, fosil esaslı enerji kaynaklarının dışındaki tüm enerji kaynaklarının genel adıdır. Fosil enerji kaynaklarına rakip olabilecek yenilenebilir enerjinin, birim kütle başına enerji değeri yüksek, kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınırken enerji kaybı olmayan, kullanım alanları geniş, depolanabilen, farklı şekillerde üretilebilen ve kullanılabilen, ısı ve enerjiye kolayca dönüşebilen, çevreye zarar vermeyen, yeryüzünde homojen bir dağılıma sahip, hafif, ekonomik gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Sıralanan bütün bu özelliklere sahip alternatif enerji kaynakları içinde hidrojen; üretim ve kullanımı esnasında emisyon içermemesi ve çok çeşitli kaynaklardan elde edilebilmesi gibi özellikleri nedeniyle geleceğin ideal yenilebilir enerji sistemi olarak görülmektedir [1-4].

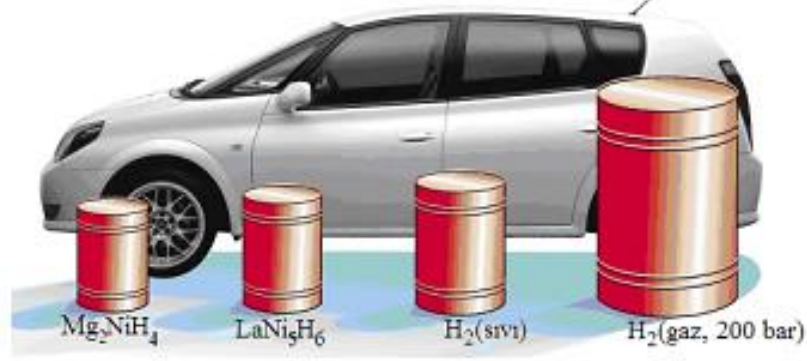
1766'da CAVENDISH "alev alan hava" adını verdiği o güne kadar ifade edilmeyen farklı bir maddeden söz eden bir makale yayınlamıştır. Ancak bu maddenin niteliğini, 1783 yılında suyun bileşimini bulan LAVOISIER ortaya çıkardı ve söz konusu maddeye "Hidrojenyum" adını verdi [5]. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı bir gaz olan hidrojen $1.00794 \text{ g mol}^{-1}$ 'lük atom ağırlığı ile tüm elementler arasında en hafif elementtir. Hidrojenin en yaygın doğal izotopu, nötronsuz protiyumdur. Hidrojen doğada pek çok elementle bileşik vermekle birlikte, suda ve organik moleküllerde bulunmaktadır. Şekil 2.1'de verilen hidrojen faz diyagramı incelendiğinde, hidrojen molekülünün sıcaklık ve basıncına bağlı olarak çeşitli formlarda bulunabildiği görülmektedir. Hidrojenin 1bar basınç altında $-260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 70.60 kgm^{-3} yoğunluğunda katı, $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $0.089886 \text{ kgm}^{-3}$ yoğunluğunda gaz, $-253 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 70.80 kgm^{-3} yoğunluğunda ise sıvı halde olduğu görülmektedir. Hidrojenin yalnızca katı çizgisi ve 21.2 K 'deki üçlü noktadan 32 K 'deki kritik noktaya çizilen çizgilerin arasında oldukça küçük bir bölgede sıvı halde bulunduğu Şekil 2.1'de görülmektedir. [6,7]. Hidrojen evrende en çok bulunan elementtir ve moleküler olarak hidrojen (H_2) evrende % 1'den daha az bulunur.

Tablo 2.1: Hidrojenin özellikleri [5,7,8].

GENEL ÖZELLİKLER	
Element serisi	Ametaller
Görünüm	Renksiz
Standart atom ağırlığı	1.00794 g mol ⁻¹
Molekül ağırlığı	2.016 g mol ⁻¹
Elektron dizilimi	1s ¹
Enerji seviyesi başına elektron	1
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
Faz	Gaz
Gaz haldeki Yoğunluk	0.08988 g L ⁻¹ (0 °C, 1 bar)
Sıvı haldeki yoğunluğu	70.80 kg m ⁻³ (-253 °C, 1 bar)
Katı haldeki yoğunluğu	70.60 kg m ⁻³ (- 260 °C, 1 bar)
Erime noktası sıcaklığı	14.01 K (- 259.14 °C)
Kaynama noktası sıcaklığı	20.28 K (-252.87 °C)
Yüksek ısı değeri	141.90 MJ kg ⁻¹ , 11.89 MJ m ⁻³
Düşük ısı değeri	119.90 MJ kg ⁻¹ , 10.05 MJ m ⁻³
Kaynaşma (füzyon) ısısı	(H ₂) 0.117 kJ mol ⁻¹
Buharlaşma ısısı	(H ₂) 0.904 kJ mol ⁻¹
Isı kapasitesi	(25 °C) (H ₂) 28.836 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Kendiliğinden tutuşma derecesi	858 K
Havadaki alev sıcaklığı	2.318 K
Difüzyon katsayısı	0.61 cm ² s ⁻¹
Özgül ısısı	14.89 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
Havada Tutuşma Limitleri	4-75 % Hacimsel

Hidrojenin enerji kaynağı olarak yaygın şekilde kullanımında, üretim yöntemlerinin ekonomikliği ve depolanması engel oluşturmaktadır. Hidrojen, katı, sıvı ve gaz formlarında depolanıp taşınabilmektedir. Bu özelliği sayesinde hem enerji kaynağı olarak hem de enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir. Hidrojen, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında en yüksek kütleli enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın, en düşük hacimsel enerji yoğunluğundadır. Bu nedenle, belirli bir miktar enerji sağlamak için hidrojen kullanılmasında, diğer yakıtlara oranla daha fazla hacim gerekmektedir. Hidrojen en hafif yakıt olmasından dolayı depolanması özellikle araçlarda önemli bir sorun oluşturmaktadır. Pratik sürüş mesafesinde gerekli olan 4 kg hidrojenin gaz fazında kapladığı hacmin yaklaşık 49 m³ (oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta) olduğu düşünülürse, hidrojenin depolanması gerekliliği ve depolamanın zorluğu daha iyi

anlaşılabilir. Şekil 2.2’de farklı yollarla depolanmış 4 kg hidrojenin hacmi otomobil boyutuyla orantılı olarak verilmektedir [8,12].

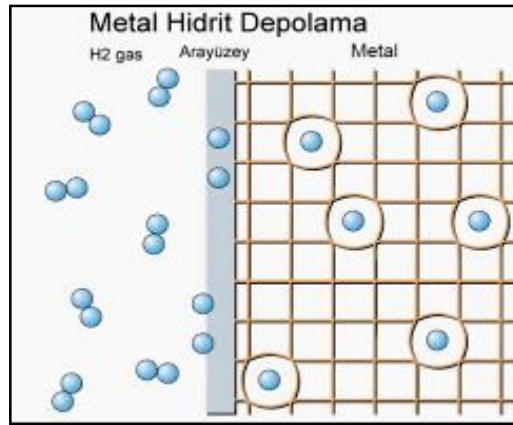


Şekil 2.2: Otomobilin boyutuyla orantılı olarak, farklı yöntemler ile depolanmış 4 kg’lık hidrojenin kapladığı depo hacimleri [12].

Şekil 2.2’den de görüldüğü gibi hidrojenin etkin ve verimli kullanılabilmesi doğru ve ekonomik şekilde depolanabilmesine bağlıdır. Taşınabilir uygulamalarda depolamada hafiflik ve farklı şartlar altında güvenlik önem kazanmaktadır. Hidrojen düşük sıcaklıklarda veya ortam sıcaklıklarında sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı tanklarda veya sıvı olarak saf halde sıkıştırılmış ya da sıvılaştırılmış hidrojen tanklarında (kriyojenik sıvı) depolanabileceği gibi fiziksel olarak karbon nanoyapılar veya kimyasal olarak hidrür bileşikler şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür olarak depolama işlemi, hidrojenin katı ve sıvı fazda depolamasına olanak verir [13]. Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından üretildikten sonra, öncelikle boru hatlarıyla ya da araçlar ile taşınmaktadır. Gaz/sıvı olarak tanklarda ya da kimyasal olarak hidrürlerde depolanmış hidrojen enerji tüketim sektörlerinde kullanılmaktadır [11]. Hidrojenin gaz, sıvı veya katı halde depolama yöntemlerinin hiçbiri depolamadan beklenen hafiflik, güvenlik ve ekonomiklik gibi gereksinimlerin tümünü karşılamamaktadır. Ancak, hidrojenin uygun bir katı malzeme ile fiziksel veya kimyasal olarak birleşerek depolanmasında, gaz ve sıvı depolamaya oranla daha yüksek hidrojen elde edilir ve metal hidrür yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Gaz ve sıvı depolamada oldukça yüksek basınç veya düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulurken, katı hal depolamada ortam basınç ve sıcaklığına yakın koşullarda depolama yapılabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolama için güvenilir ve uygun depolama ortamlarıdır [14-15].

2.2. METAL HİDRÜRLERDE DEPOLAMA

Oldukça reaktif bir element olan hidrojen, katılarda fiziksel ve kimyasal olarak soğurularak, yani hidrojen atomları ile depolama malzemesi arasında kimyasal bağ oluşturarak depolanabilir. Hidrojen birçok metal, metaller arası bileşik ve alaşım ile birleşerek hidrürleri oluşturabilmektedir. Metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen metal atomları arasındaki boşluğa depolanır. Hidrojenin kimyasal tutunması işlemi şematik olarak Şekil 2.3’de verilmektedir. Hidrojen yüksek sıcaklıklarda çoğu geçiş metali ve onların alaşımlarıyla hidrür oluşturacak şekilde reaksiyona girer. Bu tip yapıların kompozisyonu MH, MH₂ ve MH₃ şeklindedir. Hidrojen atomları metal örgüsü içindeki oktahedral yada tetrahedral boşluklara yerleşir [5,6].



Şekil 2.3: Metal hidrür sisteminde hidrojen absorpsiyonunun şematik gösterimi [6].

Hidrür yapılar, depolama malzemesinin örgüsü içindeki atomlar ile hidrojen atomlarının yaptığı bağın türüne ve ayrışma sıcaklığına göre sınıflandırılabilirler. Basit ikili metal hidrürler metal-hidrojen bağının niteliğine göre iyonik hidrürler, kovalent hidrürler ve metalik hidrürler olmak üzere üç temel gruba ayrılabilir. Kimyasal depolama amacı ile yaygın olarak kullanılan hidrür türleri Şekil 2.4’de verilmektedir. NaAlH₄, Na₃AlH₆ gibi üçlü hidrür yapılarında, hidrojen Al ile kovalent olarak bağlanarak, [AlH₄]⁻, [AlH₆]⁻³ kompleks anyonlarını oluşturur. Bu anyonlar ise Na⁺ ile iyonik bağ yaparlar. Bu tür yapılar ise kompleks hidrür olarak tanımlanır. Metalik ve kompleks hidrürler arasındaki temel fark, kompleks hidrürlerde hidrojenin, emilmesi sırasında iyonik veya kovalent bileşiklere dönüşmesidir. İkinci durumda ise, yüksek sıcaklık (MgH₂,...) ve düşük sıcaklık (LaNi₅H₆,...) metal hidrürleri olarak sınıflandırmak mümkündür [1,6,7,16,17]. Periyodik tabloda (Şekil 2.4) görüldüğü gibi 6.grup (Cr) ile başlayıp 11.gruba (Cu)

kadar olan çok az sayıdaki geçiş metalinin bilinen kararlı hidrür yapısı yoktur. Bu bölge içerisinde sadece Pd ($\text{PdH}_{0.7}$), Ni (oldukça kararsız $\text{NiH}_{<1}$), Cr (CrH , CrH_2) ve Cu (CuH) hidrür yapısı oluşturabilen metallerdir [5].

Al	All											AIII	AIV	AV	AVI	AVII	AVII
BI	BII	BIII	BIV	BV	BVI	BVII	BVIII	BIX	BX								
H																	He
2.20																	
LiH	BeH ₂											BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	
NaH	MgH ₂											AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
1.01	1.23											1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH	CrH	Mn	Fe	Co	NiH ₂	CuH	ZnH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
0.91	1.04		1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	
RbH	SrH ₂	YH ₂	ZrH ₂	NbH ₂	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH ₂	Ag	CdH ₂	LnH ₂	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Tc	HI	Xe
0.89	0.99		1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	
CsH	BaH ₂	LaH ₂	HfH ₂	TaH	W	Re	Os	Ir	Pt	AuH ₂	HgH ₂	TlH ₃	PbH ₄	BiH ₃	H ₂ Po	HA	Rn
0.86	0.97		1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	
Fr	Ra	AcH ₂															
		1.00															
		CeH ₂	PrH ₂	NdH ₂	Pm	SmH ₂	EuH ₂	GdH ₂	TbH ₂	DyH ₂	KoH ₂	ErH ₂	TmH ₂	YbH ₂	LuH ₂		
		1.06	1.07	1.07		1.07	1.01	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14		
		ThH ₂	PaH ₂	UH ₃	NpH ₂	PuH ₂	AmH ₂	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		1.11	1.14	1.22	1.22	1.23	1.2										

Şekil 2.4: Hidrojen depolamada yaygın olarak kullanılan hidrürler ve ağırlıkça hidrojen yüzdeleri veren periyodik tablo [1,5,6].

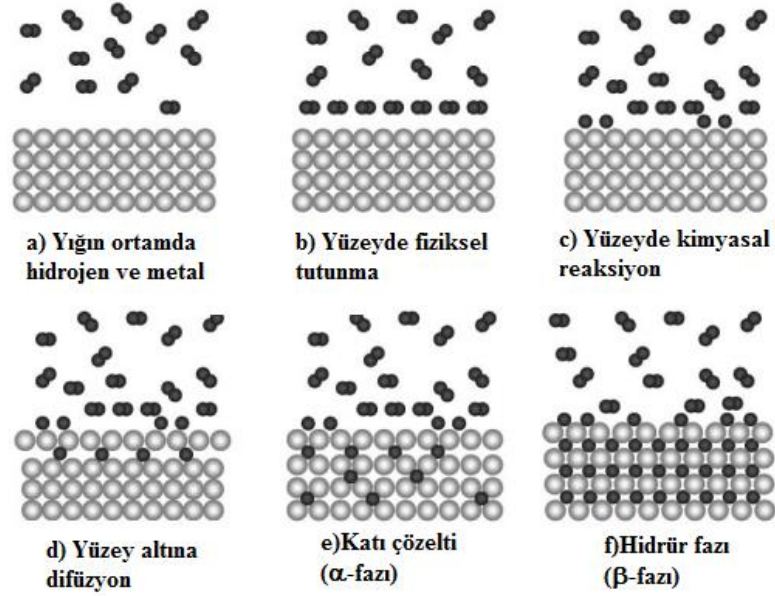
Metal hidrür oluşumu kısaca, hidrojen moleküllerinin metal yüzeyine yaklaşması, burada kimyasal reaksiyonla hidrojen atomlarına ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile açıklanabilir [12]. Metaller; katı-gaz reaksiyonları (Reaksiyon 2.1) ve elektrokimyasal yöntem (Reaksiyon 2.2) olmak üzere iki şekilde hidrür hale getirilebilir.



Metal hidrür oluşumu yani hidrojenin depolanması ekzotermik bir reaksiyondur ve uygun koşullar sağlanırsa depolanan hidrojen tekrar yapıdan dışarı salınabilir. Hidrojenin salınması ise endotermik bir olaydır [13,18].

Hidrojenin bir yapıda kimyasal olarak depolanması dört farklı aşama sonucunda gerçekleşmektedir. Bu aşamalar Şekil 2.5’de detaylı olarak gösterilmektedir. Birinci aşamada hidrojen molekülleri önce yüzeye fiziksel olarak tutunur (adsorpsiyon).

Moleküller yüzeye doğru hareket etmeye devam ettiklerinde, potansiyellerinde bir artma gözlenir. Belli bir noktaya gelindiğinde hidrojen molekülünün potansiyeli ile atomik hidrojenin potansiyeli çakışır. Bu noktada ayrışma olayı gerçekleşir ve hidrojen moleküler yapıdan atomik yapıya geçerek yüzeyde kimyasal soğurulmaya uğrar (Şekil 2.5a, b ve c).

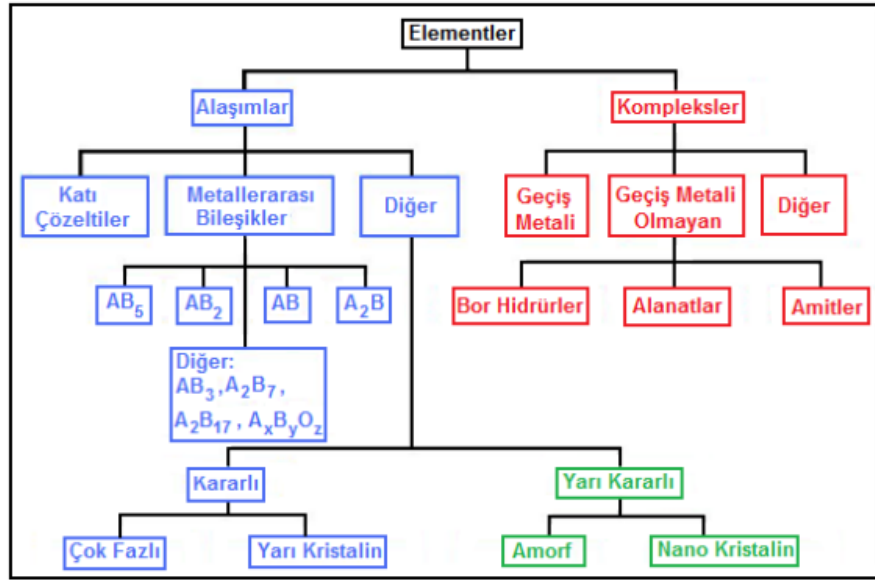


Şekil 2.5: Hidrojenin bir yapı içerisinde kimyasal olarak depolanmasının şematik gösterimi [1,12].

İkinci aşamada hidrojen atomları yüzeyin altındaki boşluklara difüzenir (Şekil 2.5d). Üçüncü aşamada ise hidrojen atomlarının yapı içine difüzyonu başlar, yapı katı çözelti halindedir, bu aşamada, α olarak isimlendirilen katı çözelti fazı oluşur (Şekil 2.5e). Son aşamada ise yapı içindeki artan hidrojen atomlarının miktarı ile bileşik oluşmaya başlar ve hidrür faz oluşur. Oluşan yeni fazın kristal yapısı başlangıçtaki yapıdan farklıdır. Yeni faz, β fazı olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.5f). Hidrojenin hidrür bir yapıdan geri bırakılması olayı ise depolama işleminin tam tersi doğrultuda ilerleyen bir süreçtir. Hidrür fazı bozunur ve hidrojen atomları yapı içinde difüzyon ile önce yüzeyin altına, sonra da yüzeye ulaşırlar. Yüzeye ulaşan hidrojen atomları tekrar moleküler faza geçerek yığın ortama difüzenir [1,6,12,18].

Hidrojenin metal yüzeyinde ayrışması kullanılan metalin saflığı, morfolojisi ve yüzey yapısı gibi etkenlere bağlıdır. Alaşımın türüne bağlı olarak farklı sıcaklık ve basınçlarda depolamanın gerçekleştirildiği hidrürler bulunmaktadır. Hidrojen depolayıcı alaşımların seçiminde, dikkat edilmesi gereken temel özellikler vardır. Bunlar; hidrojen depolama

kapasitesi, aktivasyon kolaylığı, çevrim sayısı, reaksiyon sıcaklığı, şarj-deşarj kinetiği gibi performans özelliklerinin yanı sıra maliyet ve güvenlidir. Uygun hidrürün hidrojen emilim ve geri bırakılma sıcaklıklarının düşük, hidrojen depolama kapasitesinin yüksek, reaksiyon kinetiğinin hızlı, çevrimsel kararlılığının yüksek, oksijene karşı kararlılığının yüksek ve maliyetinin düşük olması gerekmektedir [2,3,8,18]. Katı hal hidrojen depolamada kullanılan hidrürlerin ‘soy ağacı’ Şekil 2.6’da verilmektedir [20].



Şekil 2.6: Metal hidrür soy ağacı [20].

Hidrojen depolayıcı metal hidrürlerin genel formülasyonu Tablo 2.2’de verilmektedir. İki elementin bileşiminden oluşan metal hidrür prototipinde, A elementi genellikle nadir toprak ya da alkali toprak metali olup kararlı hidrür oluşturma eğilimindedir. B elementi ise genellikle geçiş metali olup sadece kararsız hidrür oluşturur. Hidrojenin ayrışmasında mükemmel bir katalizör olmasından dolayı, nikel genellikle B elementi olarak kullanılmaktadır [5,8,16,21].

Tablo 2.2: Metal hidrürlerin genel sınıflandırılması [5,8].

Metaller arası bileşik	Prototip	Hidrür	Yapı
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	Hekzagonal
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	Hekzagonal veya kübik
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄	Hekzagonal, PuNi ₃ yapısı
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃	Hekzagonal, PuNi ₃ yapısı
AB	TiNi	TiNiH ₂	Kübik, CsCl veya CrB yapısı
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Kübik, MoSi ₂ veya Ti ₂ Ni yapısı

Tablo 2.3’de farklı metal hidrüllere ve hidrojenin metal gibi davranması durumunda çeşitli formlarındaki hidrojen içeriği verilmiştir. Hidrojen depolama özelliğine sahip metaller arasında Mg üç önemli özelliği ile öne çıkmaktadır. Bunlar i) Mg diğer hidrojen depolayıcı malzemeler arasında en yüksek hidrojen depolama özelliğine sahiptir (Tablo 2.3). ii) Maliyetleri diğer alaşımlar karşılaştırıldığında göreceli ucuzdur. iii) Otomotiv sektöründe kullanılma potansiyeli çok yüksektir [3,8].

Tablo 2.3: Farklı malzemelere ait hacimsel ve ağırlıkça hidrojen içeriği [3].

Malzeme	H-atomu cm ⁻³ (x 10 ²²)	% Ağırlıkça Hidrojen
Hidrojen Gaz, 200 bar	0.99	100
Hidrojen Sıvı, 20 K (- 253 °C)	4.2	100
Hidrojen Katı, 4.2 K (- 269 °C)	5.3	100
MgH ₂	6.5	7.6
Mg ₂ NiH ₄	5.9	3.6
FeTiH _{1.95}	6.0	1.89
LaNi ₅ H ₆	5.5	1.37
ZrMn ₂ H _{3.6}	6.0	1.75
VH ₂	11.4	2.10

2.3. MAGNEZYUM ESASLI METAL HİDRÜRLER

Metal-hidrür sistemlerinde temel amaç, birim hacimde maksimum miktarda hidrojeni en düşük malzeme yoğunluklarında elde edebilmektir. Magnezyum esaslı hidrojen depolama alaşımları yüksek teorik kapasiteleri (ağırlıkça % 7.6), düşük yoğunluk (1.45 gcm⁻³), relatif düşük maliyet, iyi tersinirlik özellikleri, hafif olmaları ve çevre dostu olmalarından dolayı dikkat çekmektedir [13,17,19].

Bu olumlu özelliklerine rağmen, MgH₂ ün yaygın kullanımı engelleyen bazı kinetik faktörler vardır. Bunlar saf Mg’un düşük hidrojen geri bırakım hızı, ilk aktivasyon zorluğudur.

Magnezyumun hidrojen ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir [3].



reaksiyon 2.3 ekzotermiktir. Magnezyumun kullanımında en önemli engel reaksiyon 2.3’ün yukarıda verilen reaksiyonun 400 °C üzerinde gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel aktivasyonun zorluğundan dolayı ilk yüklemelerde 3

MPa'ın (30 bar) üzerindeki basınç değerlerine çıkılma zorunluluğudur. Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağıllık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bunların yanısıra, MgH_2 'ün katı hal hidrojen depolamada kullanılmasıdaki engellerin başında hidrojen abdorpsiyon/desorpsiyon (şarj/deşarj) hızının düşük oluşu gelmektedir. Oda sıcaklığında yavaş hidrürleme kinetiği Mg esaslı alaşımların pratik uygulamalarını engellemektedir. Yavaş abdorpsiyon/desorpsiyon kinetiğine ve hidrojeni yüksek sıcaklıkta bırakmasına rağmen (MgH_2) ağırlık bazında % 7.6 depolama kapasitesi ile öne çıkan bir malzemedir [13,17-25].

MgH_2 yapısının hidrojen abdorpsiyon/desorpsiyon kinetiğini iyileştirmek üzere mekanik alaşımlama, Mg içerisine metal veya metal oksit ilaveleri, katalizör kullanımı gibi öneriler literatürde mevcuttur. Hidrojen depolayıcı malzeme olarak Mg'un kullanımı genellikle farklı bir geçiş metali veya oksidinin Mg ile yapacağı alaşım şeklinde olur. Bu tip alaşımlar içerisinde magnezyuma göre daha düşük desorbsiyon sıcaklığı ve diğer termodinamik özelliklerinden dolayı Mg_2Ni özel bir öneme sahiptir. Mg_2Ni , Mg-Ni esaslı alaşımlar içerisinde hidrojen çözünürlüğü en yüksek olan alaşımdır. Mekanik alaşımlama ile üretildiği zaman oluşan yapılarda hidrojen atomlarının yerleşebileceği ekstra boşluk oluşmakta ve bu yapı içerisinde atomik hidrojen difüzyonu da hızlanmaktadır. Mg_2Ni 197-227 °C de hidrojen ile Reaksiyon 2.4 gereğince ağırlıkça % 3.6 H_2 içeren Mg_2NiH_4 oluşturur. Bu reaksiyonun standart entalpi değeri 65 $kJmol^{-1}$ dür ve bu değer saf Mg'un Reaksiyon 2.3'e göre hidrür oluşturma entalpisinden (78 $kJmol^{-1}$) küçüktür [3].



Bütün olumlu özelliklerine rağmen bu tip alaşımların şarj (yapıya hidrojen girişi)/deşarj (yapıdan hidrojen çıkışı) çevrim kapasiteleri teorik kapasitelerinin oldukça altındadır. İlkdeşarj kapasiteleri çok yüksek olsa bile sonraki çevrimlerde elde edilendeşarj kapasiteleri hızla düşer ve buna bağlı olarak kapasite koruma oranları istenilen seviyelerde kalamaz. Deşarj kapasitelerindeki düşüşün temel sebebi, alaşım yüzeyinde $Mg(OH)_2$ tabakasının meydana gelmesine bağlanmaktadır. Mg_2Ni alaşımının elektrokimyasal teorik kapasitesi yaklaşık olarak 1000 $mAhg^{-1}$ 'dir; fakat işlem görmemiş ve mekanik alaşımlandırılmış Mg_2Ni alaşımının deneysel olarak ölçülen

deşarj kapasiteleri sırasıyla 8 ve 200 mAhg⁻¹'dir [26,27]. Metal hidrürlerin hidrojen depolama kinetiği; partikül boyutu (yüzey alanı), kristalin boyutu (tane sınırlarının oranı) ve katılan elementlerle ilişkilidir. Mg-Ni esaslı alaşımların bu dezavantajları, Mg metalini başka metaller ile kısmi yer değiştirmesi (kütle modifikasyonu), non-stokiyometrik amorf Mg esaslı alaşımlar ve yüzey modifikasyonu ile önlenebilmektedir [13,28,29].

Ni-MH pillerdeki gelişmeler batarya endüstrisinde hidrojen depolama alaşım uygulamalarını arttırmıştır. Günümüzdeki çoğu araştırmalar elektrot kapasitesini arttırmak ve maliyeti azaltmak için negatif hidrür elektrodu geliştirmek ve modifiye etmek üzerine odaklanmıştır. Ni-MH pillerde negatif elektrot olarak LaNi₅ ve ZrV₂ gibi alaşımlar kullanılmaktadır. Fakat, bu alaşımlar magnezyum esaslı hidrojen depolama alaşımları ile karşılaştırıldığında düşük spesifik kapasite ve yüksek maliyete sahiptirler. Günümüzde yapılan araştırmalar gösteriyor ki, hafif, ucuz ve yüksek teorik hidrojen depolama kapasitesiyle amorf/nano-kristal Mg-Ni alaşımları yüksek kullanım potansiyeline sahiptir. Amorf yapıda olan Mg-Ni esaslı alaşımların arzu edilen hidrojen kriterlerinin büyük kısmını sağladığından bataryalarda negatif elektrot olarak kullanıma uygun potansiyellere sahip oldukları görülmüştür [15,17,30].

2.4. PİL SİSTEMLERİ VE PİLLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Pil; elektrokimyasal oksitlenme-indirgenme reaksiyonları aracılığıyla yapısındaki aktif malzemenin sahip olduğu kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazdır. Bu oksitlenme ve indirgenme reaksiyonları elektrot/elektrolit ara yüzeyinde, pile harici olarak bağlanmış elektrik devresi boyunca elektrotların elektro aktif bölgeleri arasındaki elektron değişimi ile gerçekleşir. Pilin en temel elektrokimyasal birimine hücre denmektedir. İki veya daha fazla hücre, seri (pozitif elektrodun negatif elektroda bağlanması), paralel veya seri-paralel karışık olarak birleştirildiğinde meydana gelen yapı için ise pil terimi kullanılmaktadır. Elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenleri, pozitif elektrot, negatif elektrot ve bu iki elektrot arasındaki iyon transferini sağlayan, fakat kendisi elektronik olarak yalıtkan olan elektrolit ve seperatördür.

Elektrokimyasal hücreyi oluşturan temel bileşenler [31-33]:

1. Anot-Negatif Elektrot: indirgeyici-elektrokimyasal reaksiyon boyunca elektron vererek oksitlenir.
2. Katot-Pozitif Elektrot: oksitleyici- elektrokimyasal reaksiyon süresince elektron alarak indirgenir.
3. Elektrolit-İyonik İletken: hücre içerisinde anot ve katot arasında yük transferi için ortam sağlar. Elektrolitler genellikle tuz, asit ya da alkalilerin iyonik iletkenliğe katkı sağlaması için su veya diğer çözücüler içerisinde çözünmesi ile hazırlanmaktadır. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik iletken olan katı elektrolitler kullanılır.
4. Seperatör: iki elektrodun birbirine temas etmesini engelleyerek kısa devreyi engelleyen, ince, gözenekli yalıtkan bir malzemedir. Seperatördeki gözenekler elektrolit ile dolar ve iyonik akım bu gözenekler arasından transfer edilir.

2.4.1. Pillerin Sınıflandırılması

Genel olarak piller, şarj edilemeyen (birincil) ve şarj edilebilen (ikincil) piller olarak ikiye ayrılır [31,33,34].

1. Kimyasal enerjiyi yalnızca bir kez elektrik enerjisine çevirmek için dizayn edilen şarj edilemeyen piller (birincil).
2. Tersinir enerji dönüştürücü olan ve tekrarlanan şarj ve deşarj için dizayn edilen şarj edilebilen piller (ikincil). Bunlar elektrokimyasal depolama sistemleridir.

Yaygın olarak kullanılan pil çeşitleri Tablo 2.4’de verilmiştir. Genellikle birincil pillerin şarj edilebilir ikincil pillerden daha yüksek kapasiteleri ve başlangıç voltajları vardır. Birincil piller, elektrik enerjisi üretmek için tasarlanan, tükenene kadar kullanılan ve sonrasında atılan pillerdir. Birincil piller şarj edilmiş halde hazırlanır, çalışma boyunca deşarj birincil süreçtir. Bu piller, taşınabilir elektrik ve elektronik cihazlar, aydınlatıcılar, foto grafik ekipmanlar, oyuncaklar, hafıza yedekleyiciler gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ucuz, kullanımı kolay, hafif ve uzun raf ömrü olan güç kaynaklarıdır. Sadece bir kez kullanılabilirliği, atık pil miktarının artmasına sebep olması, depolama alanlarında yarattıkları olumsuz çevresel etkiler ve yaşam

döngüsü, enerji verimliliğinin düşük olması (< %2) gibi dezavantajlara sahiptirler. En yaygın kullanımı olanları çinko karbon piller, alkali mangan piller ve lityum pillerdir [31,34].

Tablo 2.4: Yaygın olarak kullanılan ticari pillerin bazı özellikleri [31,33].

	Ticari adı	Voltaj (V)	Anot	Katot	Elektrolit
Birincil	Çinko-Karbon	1.5	Çinko folyo	Doğal MnO ₂	Sulu ZnCl ₂ -NH ₄ Cl
	Alkalin	1.5	Çinko tozu	Elektrolitik MnO ₂	Sulu KOH
İkincil	Çinko-Gümüş	1.6	Çinko tozu	Ag ₂ O	Sulu KOH
	Kurşun-Asit	2.0	Kurşun	PbO ₂	Sulu H ₂ SO ₄
	Nikel-Kadmiyum	1.2	Kadmiyum	NiOOH	Sulu KOH
	Nikel-Metal Hidrür	1.2	MH	NiOOH	Sulu KOH
	Lityum-İyon	4.0	Li(C)	LiCoO ₂	Susuz çözücüde LiPF ₆

Şarj edilebilir piller, elektrokimyasal reaksiyon geri döndürülebilir olduğu için, ters akım uygulanarak tekrar şarj edilebilir. Bu pillere birçok defa şarj/deşarj işlemi uygulanabilir. Bu tip piller iki kategoride sınıflandırılmaktadır [31,34]:

- Pil enerji depolama cihazı olarak kullanılır. Bir enerji kaynağına bağlıdır ve bu enerji kaynağı tarafından devamlı şarj edilir. Depoladığı enerjiyi ihtiyaç olduğunda serbest bırakabilir. Örneğin araba bataryaları motorun çalışmasını başlatmak için kullanılır ve yine uçak sistemlerinde, beklemedeki güç kaynaklarında ve acil sistemlerde bu tip piller kullanılır.
- Birincil piller gibi kullanılan ancak bittiği zaman atılmayıp şarj edilebilen pillerdir. Elektrikli taşıtlar, taşınabilir telefonlar, kameralar, güç araçları, oyuncaklar, taşınabilir bilgisayarlarda kullanılır.

İkincil piller, Yüksek güç yoğunluğu, yüksekdeşarj oranı, iyi düşük sıcaklık performansı gibi özellikleri ile karakterize edilirler. Enerji yoğunlukları birincil pillerden düşüktür, zayıf şarj tutma özelliği, standardının olmaması ve yüksek fiyatlı

olmaları gibi dezavantajları da vardır. Cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlar gibi portatif elektronik cihazların kullanımındaki artış, yüksek enerji yoğunluğu sağlayan, az yer kaplayan hafif pillere karşı yoğun ilginin temelini oluşturmaktadır. Bununla birlikte, elektrikli araçlar için modern pillerin gelişimi söz konusudur. Kurşun-asit, Ni-Cd, Ni-MH ve Li-iyon piller ikincil piller sınıfında yer almaktadır. Tablo 2.5’de şarj edilebilir pillerin bazı özellikleri kıyaslanmaktadır [31,34-36].

Tablo 2.5: Şarj edilebilir pillerin özellikleri [34,33].

Pil özelliği	Ni-Cd	Ni-MH	Kurşun-asit	Li-iyon
Spesifik enerji (Whkg^{-1})	40-60	60-90	30-50	150-190
Enerji yoğunluğu (WhL^{-1})	150-190	300-340	80-90	340-470
Çevrim ömrü	1000-1500	500-1000	200-300	500-1000
Hızlı şarj süresi	1 saat	1 saat	8-16 saat	2-3 saat
Aşırı şarj toleransı	orta	düşük	yüksek	Çok düşük
Kendi kendine deşarj/ay	% 20	% 30	% 5	< % 5
Hücre voltajı (V)	1.25	1.25	2.00	3.70
Çalışma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-40 +60	-20 +60	-20 +60	-20 +60
Ticari kullanım başlangıcı	1950	1990	1970	1991

2.4.2. Pil Performansının Değerlendirilmesi

Farklı ihtiyaçlara göre değişen enerji taleplerine bağlı olarak günümüz pil pazarında birbirinden farklı niteliklere sahip pil çeşitleri mevcuttur. Pil sistemlerinin kullanılabilirlik ve performans özelliklerinin belirlenmesi üç temel kriter göz önüne alınarak yapılmaktadır [37]. Bunlar:

1. Enerji faktörü: Birim ağırlık ve hacim miktarına bağlı olarak yüksek enerji içeriği.
2. Ekonomi faktörü: Kullanım sırasında düşük bakım onarım ve üretim maliyetleri, uzun kullanım ömrü.
3. Çevresel faktörler: Toksik özellikte olmayan malzemelerin kullanımı, üretim ve kullanım sırasında düşük enerji tüketimi ve güvenilirlik, dayanıklılık ve kolay geri dönüşüm prosesleri.

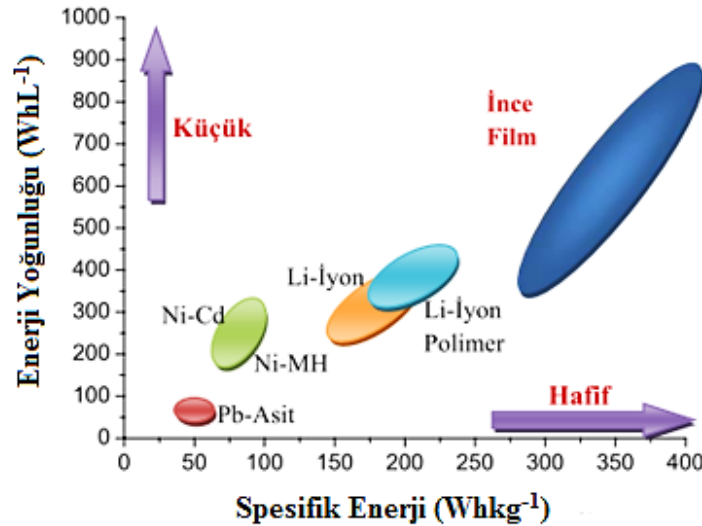
Bu kriterlere bağılı olarak, daha uzun ömürlü ve daha yüksek enerji kapasitelerine sahip pillerin üretimi için bilimsel çalışmalar günümüzde yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şarj edilebilir pillerin performans özelliklerinin değerlendirilmesinde, özellikle altı kriter göz önünde bulundurulur [34,37-39]:

1. Pil potansiyeli (hücre voltajı),
2. Deşarj/Şarj grafiğı
3. Kapasite
4. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu
5. Kolumbik etkinlik
6. Çevrim ömrü

Bir pilin değerlendirilmesinde kullanılan ilk kriter, kullanılan elektrolitin sınırları içerisinde en üst düzeye çıkarılması gereken iki elektrot arasındaki potansiyel farkıdır. Yüksek voltaj değerine bağılı olarak, hücrenin elektriksel gücü de ($P=IXV$) yüksek değerlerde elde edilir. Bir pil hücresinin güç yoğunluğu W/kg olarak değerlendirilir. Pil tamamen deşarj olurken, pilde açığa çıkan enerji miktarı, deşarj eğrileri kullanılarak tanımlanmaktadır. Tam deşarj olma durumunda ölçülen pil voltajı ile deşarj akımı ile çarpılarak ortalama pil gücü hesaplanabilmektedir. Elde edilen bu güç değeri deşarj süresi ile çarpılarak pilin verdiği enerji Watt-saat olarak ifade edilmektedir [38,39]. Bir elektrokimyasal sistem tarafından verilen maksimum enerji, kullanılan aktif malzemenin çeşidine ve ağırlığına bağılıdır. Pratikte bir pilin gerçek enerjisi teorik enerjisinin sadece % 25-35'i kadardır. Bunun sebebi pilin ağırlığına aktif malzeme haricinde katkı yapan elektrolit, seperatör gibi malzemelerin varlığıdır. Bir pil hücresinin spesifik enerjisi ve enerji yoğunluğu watt-saat (Wh) şeklinde gösterilir ve sırası ile birim kütle ve hacim esas alınarak hesaplanır. Bu kriterlerin her ikisi de yüksek enerji yoğunluğu açısından yüksek değerlerde tutulmalıdır [31,34,39,40].

Pil içerisindeki tek bir elektrot malzemesi performans açısından değerlendirilmesinde, spesifik kapasite ($Ahkg^{-1}$) ya da hacimsel kapasite (AhL^{-1}) kullanılır. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu gibi değerler ya katot ya da anot malzemesine ait değerler olup, pilin bütünü için kesin bir bilgi vermede kullanılamazlar. Bir hücrenin teorik kapasitesi, o hücredeki aktif malzemenin miktarına göre belirlenir. Teorik kapasite, elektrokimyasal reaksiyondaki toplam elektrik miktarı olarak tanımlanır ve birim olarak Coulomb veya

Amper-saat kullanılır. Bir pilin “amper-saat kapasitesi” aktif malzemelerden elde edilmiş elektrik miktarı ile ilgilidir. Teorik olarak bir malzemenin 1 gram eşdeğer ağırlığı 96.480 C ya da 26.8 Ah (Amper-saat) kapasiteye denk gelmektedir. Benzer şekilde hacimsel kapasite ise bir santimetre küp başına düşen amper-saat değerleri ölçülerek belirlenmektedir [31,41]. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu nikel-kadmiyum piller için geçtiğimiz 10 yılda fazla bir gelişme göstermemektedir ve günümüzde bu değerler sırasıyla 35 Whkg^{-1} ve 100 WhL^{-1} civarındadır. Hidrojen depolayan alaşımların kullanımı aracılığıyla, nikel-metal hidrür pillerin performansı artırılmıştır ve bu pillerin spesifik enerjisi 75 Whkg^{-1} ve enerji yoğunlukları 240 WhL^{-1} 'dir. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu pilin deşarj hızına bağlı bir parametredir. Deşarj hızı yani deşarj akım yoğunluğu arttıkça pillerin kapasitelerindeki azalmaya bağlı olarak bu değerlerde düşüş olmaktadır. Bu nedenle Ni-MH piller daha yüksek deşarj hızlarında özellikle kurşun asit pillere göre daha iyi performans gösterdiklerinden tercih edilmektedir [37]. En büyük performans artışı lityum iyon pillerde yüksek spesifik kapasitesi ile negatif elektrotta karbon kullanımı olmuştur. Küçük silindirik boyutlarda tüketici tarafından elektronik uygulamalarda kullanılan bu pillerin spesifik enerjileri 150 Whkg^{-1} ve enerji yoğunlukları 400 WhL^{-1} dir. Şekil 2.7'deki dağılım ikincil pillerin spesifik enerjileri ile enerji yoğunluklarını göstermektedir [34,39,42].



Şekil 2.7: Spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna göre ikincil piller [31,35].

Bir pilin pazarda satılabilmesi aynı zamanda çevrim ömrünün yüksek olması ile de ilgilidir. Hem ekonomik hem de ekolojik değerler göz önüne alındığında pilin uzun bir

çevrim ömrüne sahip olması önemli şartlardan bir tanesidir. Şarj edilebilme, yani çevrim sayısı tersinir kapasitenin belirli bir alt limit altına düşmeden kaç defa şarj edilebileceğini gösterir. Genelde şarj edilebilme alt limiti ilk kapasitenin yaklaşık olarak % 80'idir ve hücrenin tamamen bittiği anlamına gelir. Farklı hücreler için çevrim ömrünü hesaplamada, akım yoğunluğu ve deşarj derinliğinin düzgün bir karşılaştırma için aynı olması gerekmektedir. Ni-MH piller, tipik olarak % 80 kapasiteye ulaşarak 500 çevrim ömrüne dayanabilir özelliktedirler [31,43]. Pil direncinin küçük olması, pillerin yüksek bir çalışma gerilimi altında daha geç yorulması ve daha az ısınması anlamına gelmektedir. Nikel esaslı pillerde iç direnç şarj miktarının tekrarı ile artmaktadır. Li esaslı pillerde ise bu iç direnç zamanla kendiliğinden artmaktadır. Bu kategoride nikel piller en iyi sonucu vermektedirler. Çünkü bu pillerin iç dirençleri hemen hemen hiç değişmemektedir [31]. Ni-Cd ve Ni-MH pillerini tam boşaltmadan şarj edilmesi bozuk alanların (ölü bölge) oluşmasına, daha az enerji sağlanmasına ve iç dirençlerinin de artmasına yol açmaktadır. Bunun ardından da elektrotların üzerinde kristalleşme ile birlikte "Memory" ya da "Lazy Battery Effect" devreye girmektedir. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve dijital kameralar bu durumda pilin sağladığı düşük gerilim nedeniyle otomatik olarak kapanmaktadırlar [37,42].

2.5. NİKEL METAL HİDRÜR PİLLER

Pb-asit pilleri, Ni-Cd pilleri, Ni-MH pilleri ve Li-iyon piller en yaygın kullanılan elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Bu ikincil (şarj olabilen) piller arasında Kurşun-asit piller 1859 yılında Plante tarafından bulunmuştur. Bu piller, birçok değişiklik ve geliştirmeye rağmen otomotiv sektöründe hala aynı şekilde kullanılmaktadır. Nikel-kadmiyum piller 1909'da üretilmiş ve ilk olarak ağır iş endüstri uygulamalarında kullanılmıştır. Teknolojideki gelişmeler daha yüksek performanslı pillerin üretimine olanak sağlamış, böylelikle bu piller 1950'li yıllarda havacılık ve iletişim uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır [31-33]. Ancak yapısındaki kadmiyum çevreye etkilerinin yeterince tanınmasından sonra kullanımı yıllara bağlı olarak azalmıştır. 1980'lerin sonunda Stanford Ovshinsky, Ni-Cd pillerde bulunan kadmiyum anot yerine, şarj/deşarj boyunca hidrojeni absorplayip serbest bırakan bir metal alaşımı kullanarak Ni-MH pilleri üretmiştir[33].

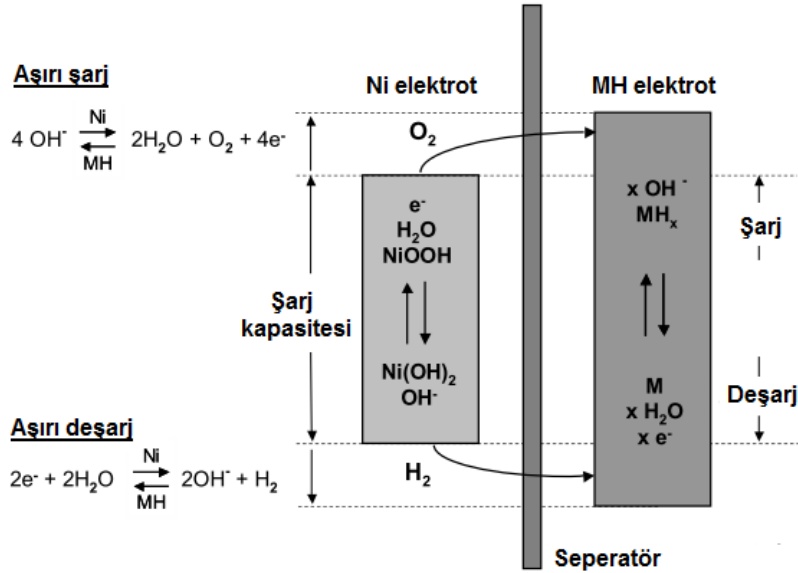
Ni-MH pillerin en önemli tercih nedenleri yüksek enerji yoğunluğu ve hız kabiliyetine sahip olmaları, geniş aralıkta değişen hücre boyutları (30 mAh - 250 Ah), aşırı şarj ve aşırı deşarj durumlarına karşı dayanıklı olması, toksik özelliği olmayan malzemelerden üretilmesi, şarj/deşarj çevrimlerinde elektrolit tüketimi olmamasıdır. Metal-hidrür elektrot hacim başına kadmiyumdan daha fazla kapasiteye sahip olduğundan boyut olarak daha küçük olması mümkündür. Bu da daha büyük pozitif elektrot kullanımına olanak sağlar ve sonuç olarak daha büyük pil kapasitesi elde edilmektedir. Pil için dezavantaj olarak gösterilen hafıza etkisi Ni-MH pillerde de görülmektedir. Ancak bu piller hafıza etkisinden Ni-Cd pillere nazaran çok daha az etkilendikleri için bu durumda Ni-Cd pillere göre önemli bir avantaja sahiptir [35,39,40,44-46].

En önemli dezavantajları, diğer pillere nazaran daha pahalı olmaları ve düşük sıcaklıklarda verimlerinin azalmasıdır. Ni-MH piller sulu KOH elektrolit kullanımı ve deşarj sırasında metal hidrür yüzeyinde H_2O oluşumundan dolayı düşük sıcaklıklardaki deşarj performansı zayıftır [44]. Ni-MH piller yüksek sıcaklıklarda daha iyi şarj/deşarj özellikleri gösterirler [47]. Bir diğer dezavantajı, Ni-MH piller kendi kendine deşarj olma hızının yüksek olması aşırı yüklemelere karşı dayanıklılığının az olmasıdır. Ni-Cd pil ile kıyaslandığında 1.5-2.0 kat daha fazla kendi kendine deşarj olur. Bu durum pilin tam olarak şarj olduğu koşulları belirlemeyi zorlaştırmaktadır. Hidrojen bağıni geliştiren ve alaşımdaki bileşenlerin korozyonunu azaltan hidrür materyallerin seçimi kendi kendine deşarj oranını azaltır fakat bunun sonucunda da daha düşük enerji yoğunluğu elde edilmektedir [34,39,40,43]. Ni-MH pillerin enerji yoğunluklarını arttırarak pratik uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmak için iki durum söz konusudur. Bunlar: i) Ni-MH pilin toplam ağırlığını azaltmak ve ii) Pilin kullanılabilir kapasitesini arttırmak olarak sıralanabilir [48].

Alkali piller yüksek şarj/deşarj enerji kabiliyetleri ve uzun süre kullanılabilir olmaları nedeniyle motorlu taşıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ni-MH piller, kurşun-asit bataryalar ve Ni-Cd piller ile kıyaslandığında yüksek maliyetli olmalarına rağmen Yüksek deşarj enerjisi, yüksek tekrar şarj edebilme oranı ve uzun çevrim ömrü gibi özelliklerin gerektiği alanlarda kurşun asit batarya yerine Ni-MH pillerin kullanımı ile yetersiz olan bu özelliklerin iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Günümüzde özellikle elektrikli araçlar (EV) ve hibrit elektrikli araç (HEV) uygulamalarında Ni-MH piller

kullanılmaktadır. Bu tip piller kullanılarak üretilmiş ilk elektrikli araç 1997 yılında Toyota tarafından PRIUS modeli ile piyasaya sunulmuştur [31,47].

Nikel metal hidrür piller 1.2 volt potansiyel üretir ve yüksek elektrokimyasal kapasiteye sahip, güvenli ve çevrecidirler. Bu tip piller geniş bir sıcaklık aralığında (-20 ve 60 °C arası) etkili kullanım alanına sahiptir. Ni-MH pillerde pozitif (Anot) ve negatif elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal tersinirdir. İyon hareketi elektrolit üzerinden sağlanırken, elektronların hareketi cep telefonlarında olduğu gibi dış devreden sağlanmaktadır. Şekil 2.8’de Ni-MH pillerde temel elektrot reaksiyonlarının şematik gösterimi verilmiştir. Pozitif elektrot, aktivasyon aracı olarak nikel hidroksit ile birlikte Ni plakadan oluşmaktadır. Negatif elektrot olarak ise, hidrojen depolayan metal alaşımının oluşturduğu aktif malzemeler gibi hidrojen depolayıcı alaşımlar kullanılmaktadır. Pozitif ve negatif elektrotlar yalıtkan bir seperatörle birbirinden ayrılmıştır. Elektrotlar ve seperatör arasında iyon taşınmasını sağlamak amacıyla sistem içerisine elektrolit doldurulmuştur. Ticari Ni-MH pillerinin elektroliti, 6 M KOH çözeltisidir [16,32,33].



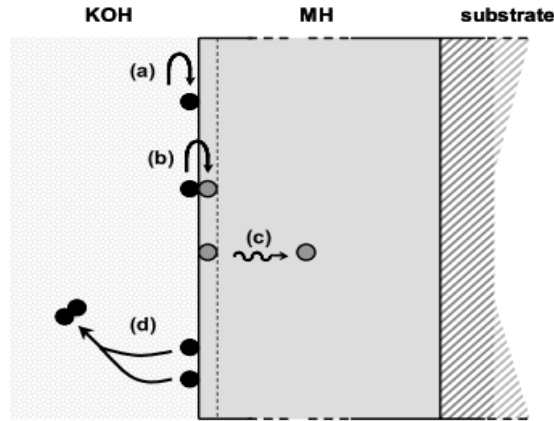
Şekil 2.8: Ni-MH pillerde temel elektrot reaksiyonlarının şematik gösterimi [16,32,33].

Ni-MH pillerde kullanılan hidrojen depolayıcı elektrodun aktif malzemesi olan hidrojen depolayıcı alaşımlar, hidrojenin Şarjı/deşarjı için katalizör ve hidrojen depolama kaynağı olarak kullanılmaktadır. İyi performansa sahip, kullanılabilir bir hidrojen depolama (hidrür) elektrot malzemesinde aranan özellikler aşağıda özetlenmiştir [49]:

1. Yüksek tersinir hidrojen depolama kapasitesi (< ağırlık % 1)
2. Hidrojen şarj (redüksiyon/absorpsiyon) ve deşarj (oksidasyon/desorpsiyon) için iyi bir elektrokimyasal katalizör,
3. Kolay aktivasyon,
4. Alkali çözeltilerde mükemmel korozyon direnci,
5. Uygun hidrojen denge basıncı (< 5 bar, 25 °C)
6. İyi şarj ve deşarj kinetiği ve verimi,
7. Uzun çevrim ömrü,
8. Şarj/deşarj izoterminde küçük gecikme,
9. Düşük maliyet

2.5.1. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Ni-MH piller esas itibarıyla hidrojen depolama elektrodu ve $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ karşıt elektrot içeren elektrokimyasal bir sistemdir. Hidrojen depolayıcı malzemelerin özelliklerini karakterize edebilmek için hidrojenin alaşım içerisine depolanması ve boşaltılması gerekmektedir. Bir elektrot yüzeyinden hidrojen gazının çıkışının şematik gösterimi Şekil 2.9’da verilmektedir. Hidrojen depolama alaşımları için hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) aşağıda verilen reaksiyon adımlarını ile açıklanabilir [16,50-52].



Şekil 2.9: Elektrot yüzeyinden hidrojen gazı çıkışının şematik gösterimi: yüzeye adsorpsiyon/desorpsiyon (a), yüzeye kimyasal tutunma (b), hidrojenin katı hal difüzyonu (c), metal hidrürün oluşum/parçalanma ve hidrojen gazı oluşumu (d) [16,52].

Suyun ayrışmasıyla hidrojen depolama alaşımının yüzeyinde hidrojen atomlarının tutunması-adsorbsiyonu reaksiyonudur. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen Şarj-transfer reaksiyonudur (Volmer reaksiyonu).



Hidrojen atomlarının yüzeye penetrasyonu



Hidrojen atomlarının katı hal difüzyonu ile metal hidrürün oluşumu



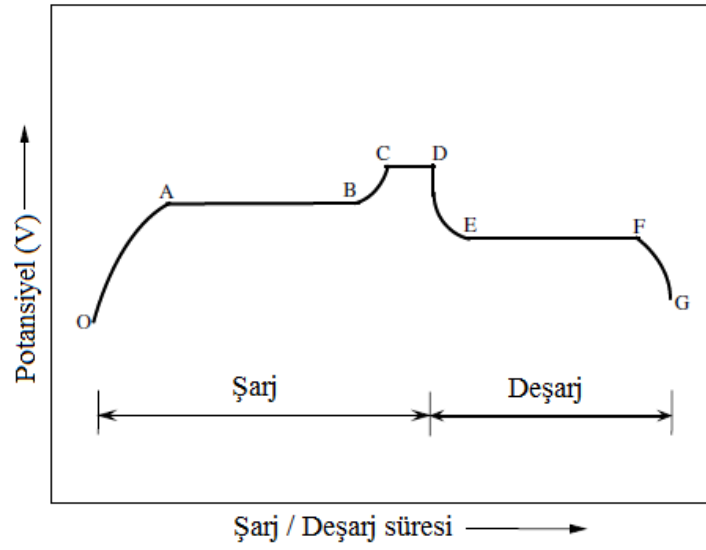
Adsorblanmış hidrojen molekülünün kimyasal desorbsiyonu (Tafel reaksiyonu)



Bir su molekülünden hidrojen atomunun disosiyasyonu ile hidrojen gazı oluşumu ve metal hidrürün parçalanma adımı (Heyrovsky reaksiyonu).



Söz konusu bu adımlar Şekil 2.10'da şematik olarak verilen şarj/deşarj eğrilerinde tanımlanabilir. Metal ve hidrojen genellikle α -fazı ve β -fazı olmak üzere iki farklı hidrür formundadır. OA aşamasında, elektrodun potansiyeli zamanla veya hidrojen içeriği ile hızla değişir. Bu aşama α -fazı olarak adlandırılan bir katı eriyiğik oluşur. AB bölgesinde elektrodun hidrojen içeriği artarken potansiyel sabit kalır. Bu sabit plato bölgesi, α fazının β fazı olarak adlandırılan metal hidrüre kademeli dönüşümünü işaret eder. Şarjın son aşamasında (BC) potansiyel eğrisinde tekrar eğim görülür. Bu değişim α fazından β fazına dönüşümün bittiğini göstermektedir. Şarja devam edildiğinde potansiyel değişmez, elektrod şarjının doymuş olduğunu gösteren plato bölgesi oluşur (CD). Deşarj anında, şarj prosesinin tersi olarak β -fazı, α -fazına ayrışır. Hidrojen depolama alayışımının performansı, elektrot yüzeyinde yük transfer reaksiyonunun kinetiği, absorbe olmuş durum ve adsorbe olmuş durum arasındaki hidrojen transfer hızı, yığın (bulk) ve elektrot yüzeyi arasında absorbe olmuş hidrojenin difüzyonu gibi her iki fazın da bir arada bulunduğu aşamadan hesaplanır [16,18,51,53].



Şekil 2.10: Bir hidrojen depolama alaşımı için şarj/deşarj eğrisinin şematik gösterimi [51].

Hidrojen depolama alaşımlarının alkali çözeltilerdeki şarj -deşarj reaksiyonları ise;

Şarj:

Şarj edilebilir pillerde meydana gelen şarj işlemi süresince, akım ters yöne akar. Buna bağlı olarak oksidasyon pozitif elektrotta gerçekleşirken, indirgenme ise negatif elektrotta gerçekleşmektedir [32,51,53].

Negatif elektrotta; elektrolitteki su, hidrojen atomlarına ayrışır ve alaşımın içine absorbe olur. (katodik reaksiyon-indirgenme)



Pozitif elektrotta şarj reaksiyonu nikel hidroksitin oksidasyonu şeklindedir. (anodik reaksiyon-oksidasyon)



Toplam Şarj reaksiyonu



Deşarj:

Ni-MH pillerde deşarj prosesinde negatif elektrotta hidrojen geri salınır ve sudan gelen hidroksil iyonu ile birleşir [32,51,53]. (anodik reaksiyon-oksidasyon)



$$(E^0 = -0.83 \text{ V vs SHE})$$

Pozitif elektrotta, nikel oksid-hidroksit nikel hidroksite indirgenir. (katodik reaksiyon-indirgenme).



$$(E^0 = 0.49 \text{ V vs SHE})$$

Toplam deşarj reaksiyonu; ($E^0 = 1.32 \text{ V vs SHE}$)



Ni-MH pillerde negatif elektrot malzemesi olarak Mg-Ni esaslı alaşımlar kullanıldığında özellikle yüksek hidrojen çözünürlüğüne sahip Mg_2Ni alaşım elektrodunun alkali çözeltilerdeki şarj/deşarj reaksiyonları aşağıda verilmektedir.

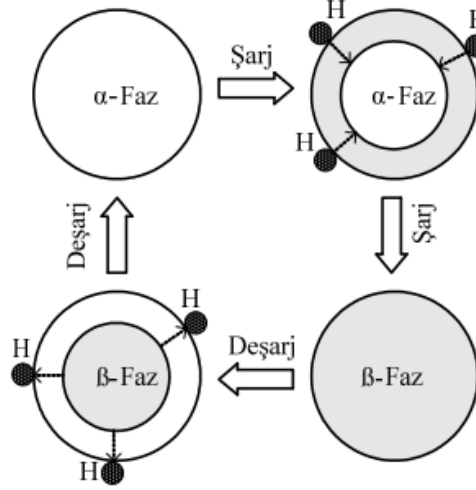


$\text{Mg}_2\text{Ni}_{\text{H}_x \text{ ads}}$, Mg_2Ni yüzeyindeki hidrojeni, Mg_2NiH_x , ise metal-hidrürdeki hidrojeni ifade etmektedir. Mg_2Ni formu hidrürlerde $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ (α -fazı hidrür) ve Mg_2NiH_4 (β -fazı) gösterilebilir. α -fazında sadece biraz hidrojen absorbe edilmiştir ve β -fazında hidrür tamamen oluşmuştur. Başlangıç şarjında α -fazı oluşmaya başlar. Şarj/deşarj işlemi süresince, Mg_2NiH_x hidrürünün faz dönüşümü genellikle aşağıdaki gibidir; [27]



Faz dönüşümü şeması Şekil 2.11'de verilmiştir. Şarj esnasında, hidrojen partikül yüzeyinden β -fazında faz-geçiş ara yüzeyine doğru dağıtılır ve bu form klasik β -fazı

hidrürdür. Deşarj esnasında hidrojen faz değişim ara yüzeyinden α -fazına doğru partikül yüzeyinde dağılır burada hidrojen moleküler formunda yeniden birleşir.



Şekil 2.11: Şarj/deşarj süresince faz dönüşümlerinin şematik gösterimi [18,27].

Tekrar şarj edilebilir Ni-MH pillerde verim, kapasite ile belirlenir. Hücrede aktif olan malzeme miktarı ile belirlenen kapasite, tam olarak şarj edilmiş bir pilden belirli deşarj koşulları altında elde edilen toplam amper-saat (Ah) olarak tanımlanır. Ticari anlamıya sahip bir Ni-MH pilin yalnızca güvenli ve uzun ömürlü olması değil yüksek kapasitelerde hizmet vermesi de beklenmektedir. Şarj transfer reaksiyonunda 1 mol elektron tüketildiğinde 1 mol depolanan H atomuna karşılık gelmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal olarak tanımlanan kapasiteler mAhg^{-1} olarak belirtilir. Ağırlıkça yüzde dönüşüm aşağıda verilmektedir.

$$1\text{mAh} = 10^{-3} \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3.6 \text{ A s} = 3.6 \text{ C}$$

$$1 \text{ mol elektronun yükü} = 96480 \text{ C mol}^{-1} \text{ (Faraday sabiti, F)}$$

$$\text{Coulomb} = (\text{amper, A}) \times (\text{saniye, s}) \text{ olduğuna göre; } 1 \text{ mol H} \approx 1.008 \text{ gr ise;}$$

$$(3.6 \text{ C} / 96485 \text{ C mol}^{-1}) \times 1.008 \text{ g mol}^{-1} = 3.76 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Bu durumda;

$$1 \text{ mAhg}^{-1} = 0.00376 \% \text{ Ağ. veya } 1 \% \text{ Ağ.} = 1 / 0.00376 = 265.93 \text{ mAhg}^{-1}$$

olarak hesaplanmış olur.

2.6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.6.1. Mekanik Alaşımlama (MA)

Mekanik alaşımlama, yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde toz karışımlarının kontrollü (genellikle inert) atmosfer altında mikroskopik boyutta tekrarlanan çarpışma, soğuk kaynama ve kırılma işlemleri ile meydana gelen katı hal reaksiyon işlemidir. Tozların mekanik alaşımlanması gibi işlemlerde uygulanan mekanik deformasyon, termodinamik itici güçlerle kaynaşamayan elementlerin alaşım oluşturmalarını sağlar. Bu yöntemlerle, yüksek sıcaklıklarda bileşik oluşturmamayan birçok alaşım elde edilebilmektedir. Bu duruma, MA yönteminin tamamen katı hal proses tekniği olması ve faz diyagramlarında görülen sınırlamaların burada geçerli olmaması neden olmaktadır [54,55].

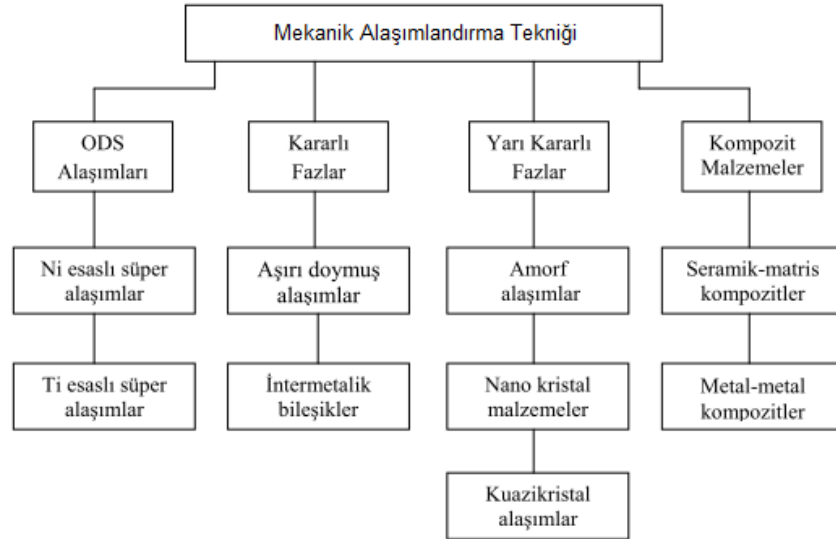
Literatürde sıklıkla kullanılan Mekanik Alaşımlama (MA) ve Mekanik Öğütme (MÖ) terimleri arasındaki fark; mekanik alaşımlamanın, toz karışımlarının (farklı metaller veya alaşımlar/bileşikler) birlikte öğütüldükleri işlemi; mekanik öğütmenin ise, uniform bileşimdeki tozların (saf metaller, metallerarası bileşikler ve ön alaşımlama yapılmış tozlar) yüksek enerjili bilyalar ile malzeme transferine ihtiyaç olmadan öğütülmesini tanımlamasıdır. Metallerarası bileşiklerin karıştırılması ve sonrasında, oluşan alaşımlarda malzeme transferi meydana geldiğinde işlem, mekanik alaşımlama (MA) olarak tanımlanır. Bununla birlikte, sadece tane boyutu küçültme ve yüzey büyütmenin gerçekleştiği malzeme transferinin gözlemlenmediği durumlar ise mekanik öğütme (MÖ) olarak tanımlanmaktadır. Ancak bazı araştırmacılar, mekanik alaşımlama işlemini hem mekanik alaşımlamayı hem de mekanik öğütmeyi içeren genel bir terim olarak kullanmaktadır [56-59].

Mekanik alaşımlama yöntemi, denge koşullarının geçerli olmadığı koşullar altında çalışarak, geleneksel yöntemlere göre daha üstün özelliklere sahip mühendislik malzemelerinin üretimine olanak sağlamaktadır. MA yönteminde başlangıç malzemesi olarak, ana madde veya bağlayıcı olarak en az bir sünek malzeme kullanılması gerekmektedir. Bunun dışında kullanılan başlangıç malzemesi olarak şu şekilde sıralanmaktadır [54,55,60,61];

- Sünnek ve/veya gevrek özellikte elementel toz karışımları,
- Önceden alaşımlandırılmış tozlar ve/veya intermetalikler,
- İntermetaliklerin karışımı,
- İntermetalik ve elementel toz karışımı.
- Metalik olmayan karışımlar
- Refrakter malzemeler

MA yöntemi tozun katı hal reaksiyon yöntemi olup ticari ve bilimsel çalışmalar kapsamında dengede ve yarı kararlı fazların sentezlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Elde edilebilen fazlar; dengede ve aşırı doymuş katı çözeltiler, kristalin, kuasikristalin ve nanokristalin yapılar, amorf ya da camsı fazlardır. Ayrıca bu yöntemle oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda saf metaller elde edilebilir [54,55].

Şekil 2.12’de Mekanik alaşımlama/Mekanik öğütme ile elde edilecek malzemeler gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Mekanik alaşımlama ile elde edilebilen malzemeler [54].

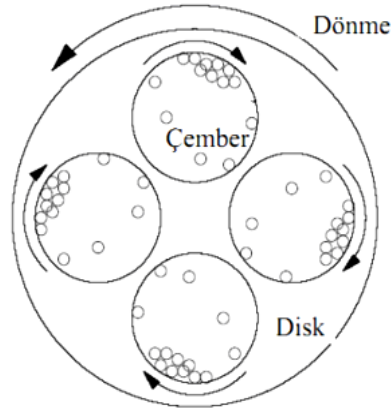
2.6.1.1. Mekanik Alaşımlama Proses Parametreleri

Mekanik alaşımlama (MA), oldukça karmaşık bir işlem olduğundan, istenilen faz ve/veya mikroyapının eldesi için, çok sayıda değişkenin optimizasyonu gerekmektedir. Son ürüne etki eden bazı önemli parametreler şunlardır [54,56,57]:

- MA tipi,
- MA kabı,
- MA hızı,
- MA elemanının tür, boyut ve tane dağılımı,
- Bilye-toz ağırlık oranı,
- MA kabının doluluk derecesi,
- MA atmosferi,
- İşlem kontrol etkenleri,
- MA sıcaklığı

MA kabı olarak takım çeliği, paslanmaz çelik, WC-Co ve WC kaplı çelikler yaygın olarak kullanılmaktadır [56,58]. Bilyelerin toz üzerinde yeterli darbe gücünü yaratabilmesi için MA ortamı sert, aşınmaya dayanıklı ve yoğunluğu yeterince yüksek olan malzemelerden seçilmelidir. Alaşımlama malzemesi (bilye) olarak en yaygın kullanılan malzemeler takım çeliği, paslanmaz çelik, WC-Co ve yatak çeliğidir [54]. Alaşımlanan tozun kirlenmesinden kaçınmak için, mümkün olduğunca MA kabı ve elemanının aynı malzemedan seçilmesi gerekir. MA elemanının boyutları, alaşımlama işleminin verimliliğine etki eder. Genellikle büyük boyutlu (yüksek yoğunlukta) MA elemanları kullanışlıdır. Çünkü büyük ağırlıktaki bilyeler toz partikülleri üzerine daha fazla çarpma enerjisi transfer edecektir [54,56,58]. Şekil 2.13’de bilyelerin kap içerisindeki hareketleri şematik verilmiştir.

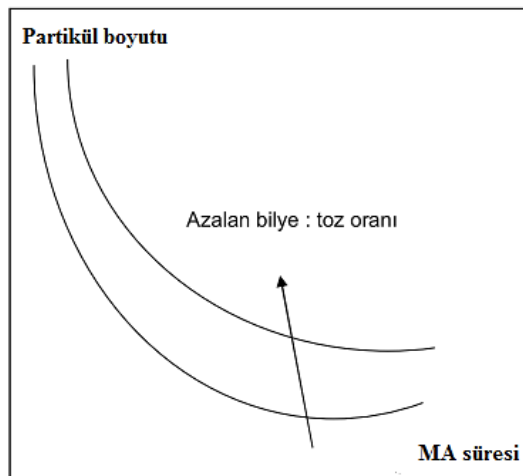
Alaşımlama işleminin ilk aşamasında tozlar MA elemanının yüzeyini kaplar ve aynı zamanda soğuk kaynama gerçekleşir. Bu durum, MA elemanının aşırı aşınmasını ve tozun kirlenmesi önlemediğinden dolayı, bir avantaj sağlamaktadır [56,58]. Bununla birlikte, heterojen oluşumdan kaçınmak için, bu tabakanın kalınlığının minimum tutulması gerekmektedir. Fakat bu toz kaplamanın dezavantajı, tozu ayırmanın güç olması ve bundan dolayı toz veriminin düşük olmasıdır. MA’da, büyük ve küçük boyutlu bilyelerin kombinasyonlarının kullanılmasının soğuk kaynama miktarını ve bilyelerin yüzeyine kaplanan toz miktarını azalttığı açıklanmaktadır [56,57].



Şekil 2.13: Gezegen tipi bilyalı öğütücüde bilye hareketinin şematik gösterimi [58].

MA hızının artması sırasında toz içine giren enerji miktarı da artar. Bu nedenle MA’da kullanılacak cihazların dizaynında çalışabileceği maksimum devir sınırı göz önünde bulundurulmalıdır. Nanokristal ve amorf yapıların oluşumu için yeterli sürenin olmasına rağmen oluşum sırasında ortalama kristal boyutunun arttığı ve artan dinamik yeniden kristalleşmeden dolayı yüksek alaşımlama yoğunluklarında bile deformasyonun azaldığı tespit edilmiştir [56,57].

MA süresi prosesin en önemli parametresidir. Bir çok durumda tozun iç yapısının (partikül boyutu, kristal boyutu, lamel dizilimi vs.) düzenlenmesi işlem süresi ile logaritmik olarak artmaktadır. Şekil 2.14’de MA süresine bağlı olarak partikül boyutunda meydana gelen değişimi gösteren grafik verilmiştir [56,57].



Şekil 2.14: Partikül boyutunun MA süresi ile değişimi [57].

Birkaç dakikadan bir saate doğru değişen alaşımlama sürelerinde lamellerin yerleşimi genellikle küçülmekte ve kristal (veya partikül) boyutu nanoboyutlara incelmektedir. Bu nedenle süre, toz partiküllerinin kırılması ve soğuk kaynaması arasında denge durumunu sağlayacak şekilde seçilmelidir [56,57].

Bilye/toz ağırlık oranı MA işleminde önemli bir değişkendir. Birçok araştırmada bu oran 1/1 gibi düşük bir değerden 220/1 gibi değişen aralıklarda kullanılmaktadır. Bilye/toz ağırlık oranı, istenilen fazı elde etmek için gerekli zaman üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bilye/toz oranını MA süresini değiştiren bir parametredir. Bu oranının artması, toz partikülleri üzerine etki eden enerji miktarını artırarak alaşımlama için gerekli süreyi azaltır.

MA atmosferinin en önemli etkisi tozun kirlenmesiyle ilgilidir. Genel olarak MA işlemi inert (soy) gaz atmosferinde yapılır. Yüksek saflıkta argon veya helyum gibi inert gazların kullanılması, tozun kirlenmesini veya oksitlenmesini büyük oranda önler. MA kaplarını doldurma ve boşaltma işlemi inert atmosfer kabini (glove box) içerisinde yapılmalıdır. Özel amaçlar için MA sırasında farklı atmosferlerde kullanılmıştır [54,56-58].

Toz parçacıkları arasındaki alaşımlanma, tozların üzerine etkiyen darbe kuvvetlerinden dolayı olduğu için, bilyelerin ve tozların MA kabı içinde serbestçe hareket etmesi için yeterli miktarda yerin olması gereklidir. Bu nedenle, MA kabının toz ve bilyeler ile doldurulma miktarı önemlidir. MA kabı içine yerleştirilen bilyelerin ve tozların miktarı çok az ise, üretim hızı çok yavaş olacaktır. Diğer yandan, doluluk oranının fazla olması bilyelerin hareketini kısıtlayacağından darbe enerjisini azaltacaktır. Dolayısıyla, MA kabının doluluk oranı belirli bir seviyede olmalıdır; genellikle, % 50 oranında doluluk oranı tercih edilir [56,57].

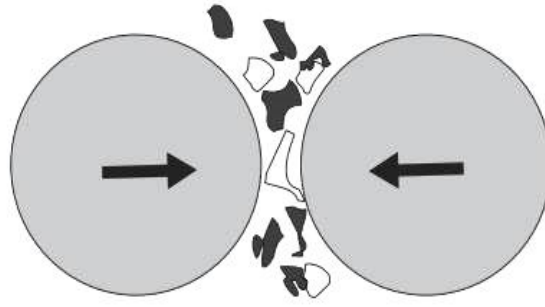
MA sırasında toz partiküllerin yüksek deformasyona maruz kalması ile dislokasyonlar, boşluklar, istif hataları gibi kristal hataları ve çok sayıda tane sınırı oluşur. Ayrıca, uygun alaşımlama soğuk kaynama ve kırılma arasındaki denge sağlandığında gerçekleşir. Bununla birlikte, kristal hataların yoğunluğu matris içinde çözünecek atomların difüzyonunu artırır. MA sırasında sıcaklığın artması da bu mekanizmayı olumlu etkileyeceğinden alaşımlama gerçekleştirilmiş olur. Mekanik alaşımlama işleminde özellikle üzerinde durulan konu, çarpışmalar sırasında, soğuk kaynama

esnasında parçacıklarda ortaya çıkan sıcaklık artışıdır. Aşırı plastik deformasyonun bölgesel erimeye ve kaynaklaşmaya yol açtığı ileri sürülmektedir. MA sıcaklığı, maksimum hızı belirleyerek elde edilen tozların bileşimine karar vermekteki bir başka önemli parametredir. Yüksek sıcaklık, bazı durumlarda tozların alaşımlandırılması veya homojenleştirilmesini destekleyici difüzyon açısından avantaj oluşturmaktadır. Çünkü difüzyon işlemi, elde edilen son fazın bir katı çözelti, intermetalik, nanoyapı veya bir amorf faz olup olmayacağı göz önünde bulundurulmadan alaşım fazlarının oluşumunu içerir. Ancak bazı durumlarda da, sıcaklık artışı ile dönüşüm işlemlerinin hızlanması ve sonucunda alaşımlama esnasında oluşan aşırı doymuş katı çözeltilerin veya diğer stabil olmayan fazların bozulması nedeniyle dezavantajdır [56-58].

Mekanik alaşımlama esnasında, özellikle sünek toz partikülleri yüksek oranda deformasyon sertleşmesine maruz kaldıklarından dolayı birbirlerine soğuk kaynar. Ancak alaşımlama, soğuk kaynama ve kırılma arasındaki denge sağlandığında gerçekleşir. MA işleminde organik bir sıvı ortamı kullanmak, alaşımlama ve kaynama işlemleri arasındaki dengeyi kurmak için önemlidir. Bu nedenle soğuk kaynama miktarı azaltılması için proses kontrol ajanları MA kabına ilave edilir. Bunlar katılar, sıvılar ya da gazlar olabilir. Genellikle yüzey aktif organik bileşikler olup malzeme yüzeyini kaplayarak toz partiküllerinin yüzeyinde emilir ve partiküller arasındaki soğuk kaynamayı azaltarak, aglomerasyonu da engellemektedir. Genellikle stearik asit, hekzan, metanol veya alkol, geniş bir alanda pratikte toplam toz şarjının yaklaşık % 1-5 oranında kullanılır. Gevrek malzemelerin MA ile üretilmesinde işlem kontrol ajanlarının kullanılmasına gerek yoktur. MA yöntemiyle, Sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek toz karışımları ile yeni alaşımlar üretilebilmektedir [56,57].

2.6.1.2. Alaşımlama Mekanizması

Yüksek enerjili alaşımlama sırasında toz partikülleri tekrarlı olarak ezilir, soğuk işlemle birbirine bağlanır (soğuk kaynak), kırılır ve tekrar kaynar. İki çelik bilyenin çarpışmasıyla, bilyeler arasında kalan tozlar ezilir. Tipik olarak her çarpışma esnasında yaklaşık 0.2 mg'lık bir yığınla 1000 civarında parçacık kümelenmektedir. Şekil 2.15'de bilyelerin tozlar ile çarpışma şekli şematik olarak gösterilmiştir [56,57].



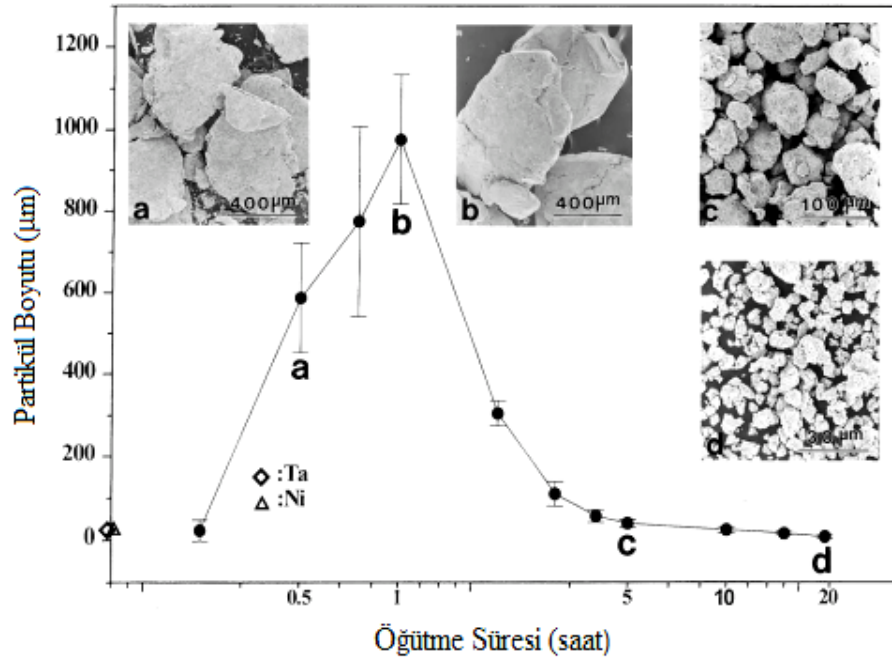
Şekil 2.15: Bilye – toz – bilye çarpışmasının şematik gösterimi [59].

Mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen fiziksel değişimi anlamak amacıyla alaşımlama prosesini üç kademedeyi incelemek uygun olacaktır:

MA işleminin başlangıç kademelerinde toz partikülleri yumuşaktır ve birbirleri ile kaynayarak daha büyük partiküller oluşturma eğilimindedir. İki çelik bilya çarpıştığında, bir miktar toz bilyalar arasında sıkışarak metalik fazlar düzleşerek üst üste binerler. Darbe kuvveti, toz partiküllerinde plastik deformasyon, deformasyon sertleşmesi ve kırılmasına yol açmaktadır. Aynı aşamada, atomik düzeyde temiz yüzeylerin oluşumu taneciklerin birbirine kaynamasını sağlar ve bu durumda tane boyutu artar. Başlangıç tozundan üç kat daha büyük tane boyutuna ulaşılabilir ve tane boyut dağılımı geniş bir aralıktadır. MA işleminin bu aşamasında tozlar başlangıç bileşiminin değişik kombinasyonlarını içeren tabakalanmış (lamelli yapı) karakteristik bir yapıya sahiptir. Devam eden deformasyon ve kaynama ile partiküller sertleşerek eş eksenli boyutlarda kırılma ile birlikte toz parçacıklar incelmektedirler. Partikül boyutunda meydana gelen azalma mikro yapıdaki karışmayı hızlandırır. Bilyelerin devam eden darbe etkisinden dolayı, parçacıkların yapısı kararlı ve başlangıç kompozisyonu açısından homojen bir hale dönüşür. Neticede, her bir toz parçacığı içerisinde bulunan alaşım tabakaları arasındaki boşluklar azalırken, aynı zamanda bu alaşım tabakalarının sayısı artar. MA’da bilyalar tarafından absorblanan kinetik enerjinin etkisi ve ısı artışı ile yapıda çözünme meydana gelir. Bu kademedeyi atomik düzeyde difüzyonun artması sonucu yeni fazlar meydana gelebilmektedir [55-57].

MA işlemi devam ettikçe, lamelli yapı daha da inceler ve lameller arası mesafeler azalır. Son kademedeyi, düzenli yapı elde edilmiş ve partikül boyutunun yükselmesine sebep olan soğuk kaynama seviyesi ile partikül boyutunu düşürücü etkiye sahip kırılma

mekanizmaları arasında bir dengeye varıldığından kararlı hal durumuna ulaşılmıştır. İlk kademelerde oluşan lamelli yapı artık görülmemektedir. küçük boyutlu partiküller, kırılma olmaksızın deformasyona direnebilir konuma gelirler ve ortalamaya yakın hem büyük boyutlarda hem de ince taneli yapılar oluşturma eğilimi ile büyük partiküller oluşturacak şekilde kaynarlar. Sonuç olarak bu kademede partikül boyut dağılımı aralığı daralmıştır. Büyük partiküller ortalama boyuta indirgenmiş, küçük boyutlu partiküller de aglomere olarak bu seviyeye yükselmiştir. Bu noktada daha fazla mekanik alaşımlama yapılması katkı malzemelerin (dispersoid) dağılımını arttırmamakta veya mikroyapı homojenliğini iyileştirmemektedir [56,57].



Şekil 2.16: MA işlemi boyunca toz boyutunda meydana gelen değişim [56,57].

Şekil 2.16'da görüldüğü gibi artan MA süresine bağlı olarak lameller arası mesafe küçülür ve nano metre boyutuna iner. Kararlı aşamaya gelinceye kadar MA sırasında toz parçacıkları ağır bir deformasyona maruz kalırlar. Deformasyonla birlikte dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları gibi kristal hataları ve tane sınırlarında artış görülür. Bu yapı hatalarının varlığı bir katı hal çözeltisi oluşturacak olan element veya elementlerin matris içerisine difüzyonunu artırır. Devam eden MA ile birlikte, homojen ve incelen mikro yapı sebebiyle difüzyon mesafeleri azalır. Ek olarak, MA sırasında görülen çok az sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuçta alaşımlama gerçekleşir. Daha ileri aşamalarda ise atomik seviyedeki gerçek alaşımlama ortaya çıkar

ve bu durum katı çözeltilerin, intermetaliklerin ve amorf yapıların oluşması ile sonuçlanır [57].

2.6.1.3. Mekanik Alaşımlamada Amorf Yapı

Amorf yapı, MA ile üretilen alaşımlarda sıkça görülen bir yapıdır. Uygun MA koşulları altında her alaşımda amorf fazlar elde edilebilmektedir. Amorf fazlar elementel tozların kullanımı ile doğrudan (Reaksiyon 2.19) ya da metaller arası faz oluşumundan sonra (Reaksiyon 2.20) elde edilebilir [55,56,61]:



Katı çözeltili oluşumunda, başlangıç malzemesi elementel tozların karışımı olduğunda (MA), alaşımlama için ek zamana ihtiyaç vardır ve sonrasında amorf faz oluşur. Diğer yandan başlangıç malzemesi bir metaller arası bileşikse (MÖ), alaşımlamaya ihtiyaç duyulmadan amorflaşma gerçekleşir. Dolayısıyla MÖ'de amorf yapının oluşum süreci daha kısadır. Bazı durumlarda başlangıç tozunun MA ile önce katı çözeltili oluşur, daha sonra bu katı çözeltili amorflaşır. Bazı durumlarda ise metaller arası bileşik oluştuktan sonra amorf yapıya ulaşılır. Her iki durumda da önemli koşul bu fazların bağlı serbest enerjisidir. Bununla birlikte düzenli faz yapısındaki alaşımlardan amorf yapıya geçişte aşağıdaki sıra izlenir [55,61]:

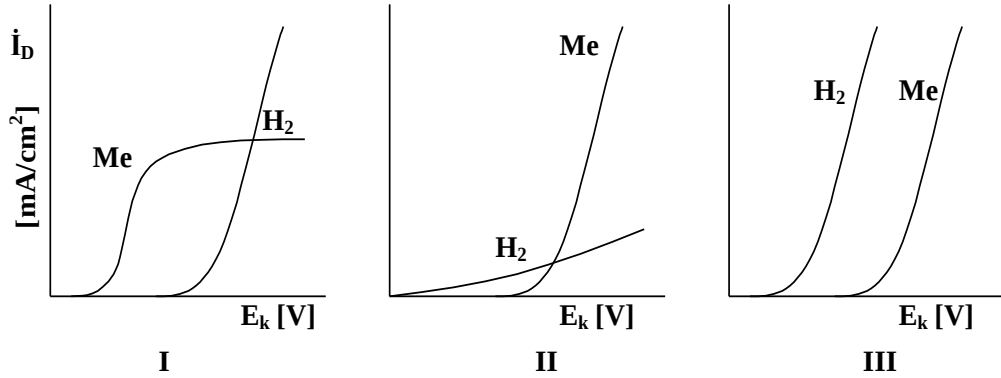


Her alaşımda uygun koşullar altında amorf yapılar elde edilebilir gibi görünse de bu koşulları bir arada sağlamak pratikte oldukça zordur. Sistemde, son ürünün yapısını belirleyen birçok değişken mevcuttur. Başta MA enerjisi, sıcaklığı ve kirlilik olmak üzere, son ürünün bileşimine etki eden birçok değişken vardır. MA işlem parametrelerinin amorf yapı oluşumuna etkisini incelemek için birçok çalışma yapılmıştır. Dönme hızındaki ve bilye/toz oranında artış MA enerjisini artırır ve tozdaki hata oranı fazlaşır, dolayısıyla amorf yapı oluşumu kolaylaşır. Bununla birlikte, daha yüksek MA enerjilerindeki ısınma dolayısıyla amorf yapı kristalleşebilir [55-57]. Mekanik öğütme işleminde amorf faz oluşumu, mekanik alaşımlamadan farklı bir mekanizmaya sahiptir. Nanokristal bir yapının oluşumunda, tane sınırlarının artışı

veya uygun olmayan kimyasal düzensizliklerin etkisiyle kristal yapının artan serbest enerjisi amorf yapıların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum, düşük öğütme sıcaklıklarının da amorf yapı oluşumuna yardımcı olduğunu göstermektedir [56,57].

2.6.2. Ergimiş Tuz Elektrolizi (ETE)

Metalleri sulu çözeltilerdeki redüksiyon davranışlarına göre üç farklı gruba ayırmak mümkündür (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu-katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları [62-64].

- I. Polarizasyon eğrileri açısından bu gruba giren yarı soy ve soy metallerin elektrolitik kazanımında geçerli olan şart, limit akım yoğunluğuna kadar ve/veya bunun çok az üzerindeki akım yoğunluğu değerlerinde çalışarak yüksek akım verimi elde etmektir (Cu, Ag vb). Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında çalışma sonucu oluşan yüksek elektrolit sıcaklığı elektroliz için dezavantaj değil azalan viskozite, artan iletkenlik gibi nedenlerden dolayı avantaj oluşturmaktadır.
- II. Akım yoğunluğu-polarizasyon değişiminde H_2 eğrisinin belirleyici olması durumunda, EMF serisinde hidrojenin altında Mn'a ($E^0 = 1.05$ V) kadar yer alan bazik metallerin karakteristik polarizasyon davranışı gözlenirken, bu metallere ait elektrolitik kazanımda ön plana çıkan koşul, yüksek akım yoğunluklarında nispeten yüksek enerji tüketimlerini göze alarak, mümkün olan en düşük elektrolit sıcaklıklarında çalışmaktır (Zn, Ni, Cd vb). Yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın sonucu olarak elektrolitte meydana gelen ısınma, H_2 eğrisinin dikleşmesine neden olarak akım veriminin düşmesine yol açmaktadır. Bu dezavantaj elektrolitin soğutulması yoluyla giderilebilmektedir. Bu gruptaki metallerin sulu çözeltilerinden üretimi hidrojen fazla voltajı sayesinde.

- III. Hidrojen eğrisinin her elektroliz koşulunda metal eğrisinin önünde kaldığı polarizasyon davranışlarında bu gruba dahil metallerin sulu çözeltilerinden elektrolitik olarak kazanımının mümkün olmadığı görülmektedir (Alkali, Toprak Alkali ve Toprak Metalleri).

Ergimiş tuz elektrolizi yöntemi (ETE), sulu çözeltilerinden elektrolitik olarak kazanımı mümkün olmayan metallerin, ergimiş bir tuz çözeltisinde redüksiyonu ile üretimini mümkün kılan bir yöntemdir. ETE yöntemiyle endüstriyel olarak saf metal üretiminin yanında Mg-Al, Mg-Li, Al-Li gibi farklı metal alaşımlarının üretiminde gerçekleştirilmektedir. Tablo 2.6’da ergimiş tuzlarından elektrolitik kazanımı mümkün olan bazı metaller ve çalışma koşulları verilmiştir [65].

Tablo 2.6: Ergimiş tuzlarından elektrolitik kazanımı mümkün olan bazı metaller [65].

Metal	Elektrolit	Katot	Anot	Sıcaklık (°C)	Akım Verimi (%)
Li	Ağ. % 55 LiCl, Ağ. % 45 KCl	Karbon çelik	Grafit	~460	80-85
Na	Erimiş NaOH	Bakır	Nikel	320	40-50
	Ağ. % 42 NaCl, Ağ. % 58 CaCl ₂	Çelik	Grafit	580-600	80-90
Mg	MgCl ₂ , KCl, NaCl	Çelik	Grafit	~700	75-90
Mn	MnO, CaF ₂ , CaO	Çelik	Karbon	1300	-
Al	Na ₃ AlF ₆ , Al ₂ O ₃	Karbon	Karbon	960-1000	80-95

2.6.2.1. Magnezyumun Ergimiş Tuz Elektrolizi

Bilindiği gibi Mg, 2A grubunda toprak alkali bir metaldir ve dolayısıyla yukarıdaki sınıflandırmaya göre III. Grubun üyesidir. Bu nedenle Mg ve alaşımları sulu çözeltilerinden üretilemez. Mg ve bu gruptaki diğer metallerin elektrolitik üretiminde ergimiş tuz çözeltileri kullanılır. Ergimiş tuz çözeltileri iyonlardan oluşur ve elektrolit içerisindeki elektriksel etkileşimler sulu sistemlerden farklı değildir.

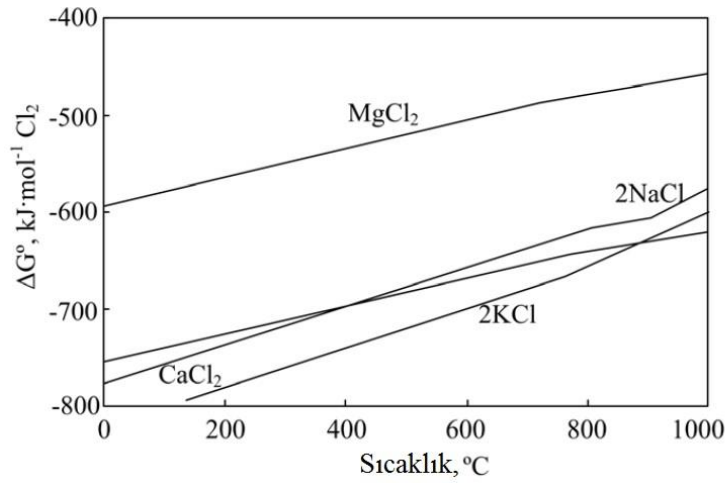
MgCl₂’ün Mg’a indirgenmesi aşağıdaki toplam reaksiyon üzerinden gerçekleşir:



Anotta meydana gelen reaksiyon ise Cl_2 gazı oluşumudur:



Saf MgCl_2 'den hareketle Mg üretimi teorik olarak mümkün olmakla birlikte MgCl_2 'ün yüksek ergime sıcaklığı ve düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı Mg üretiminin endüstriyel uygulamalarında ergimiş tuz olarak saf MgCl_2 yerine tuz karışımı kullanılır. Elektrolitin ana bileşeni olan MgCl_2 'ün fiziko kimyasal özelliklerini iyileştirecek diğer bileşenlerin çalışma şartlarındaki parçalanma voltajları MgCl_2 den daha büyük olması gerekmektedir. Metal klorür tuzlarına ait sıcaklığa bağlı standart serbest enerji değerleri Şekil 2.18'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi grafikte verilen tüm sıcaklık aralığında diğer tüm tuzlar MgCl_2 'a göre daha stabildir. MgCl_2 , NaCl, KCl ve CaCl_2 için 700 °C'deki standart potansiyel değerleri sırasıyla -2.51, -3.33, -3.54 ve -3.39 V değerlerindedir [66]. Bu nedenle söz konusu tuzların herbiri veya karışımları Mg'un ETE'inde elektrolit bileşeni olarak kullanılabilir.



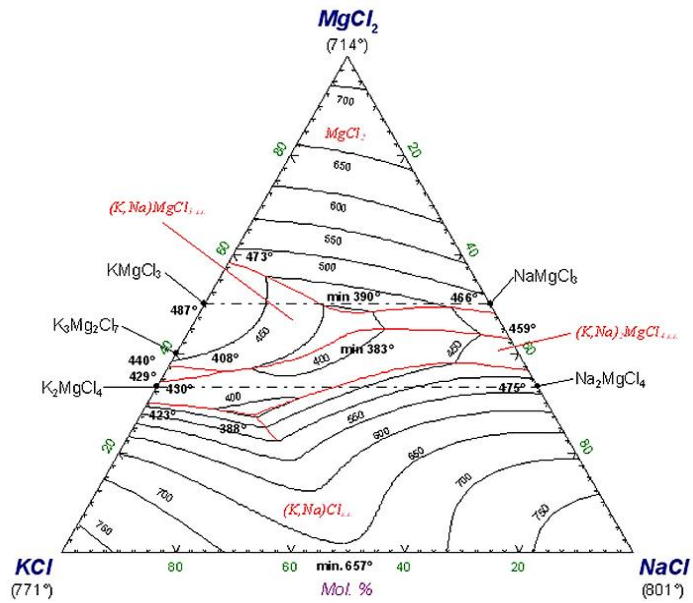
Şekil 2.18: Bazı metal klorür tuzlarının sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri [66].

Ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile sulu çözeltilerden yapılan elektroliz işlemi birbirlerine oldukça benzerdir. Ergimiş tuz elektrolizinde, işlem süresince akım veriminde genellikle düşüş gözlenmektedir. Bu durumun nedenleri aşağıda verilen faktörlerle ilgilidir.

- Elektroliz ürünlerinin buharlaşması
- İkincil reaksiyonların gözlenmesi

- Ergimiş tuzlardaki metallerin ayrışması
- Ergimiş tuzlardaki anodik ürünlerin ayrışması

Düşük işlem sıcaklıkları buharlaşma, oksidasyon ve ayrışma ile metal kayıplarını minimize etmeye yardımcı olur. Elektroliz ürünlerinin buharlaşmasını azaltmak amacı ile ETE işlemi mümkün olan en düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir. $MgCl_2$ tuzuna KCl ve NaCl tuzlarının ayrı ayrı veya birlikte ilave edilmeleri durumunda $MgCl_2$ 'ün ergime sıcaklığı düşmektedir (Şekil 2.19) [65-66].



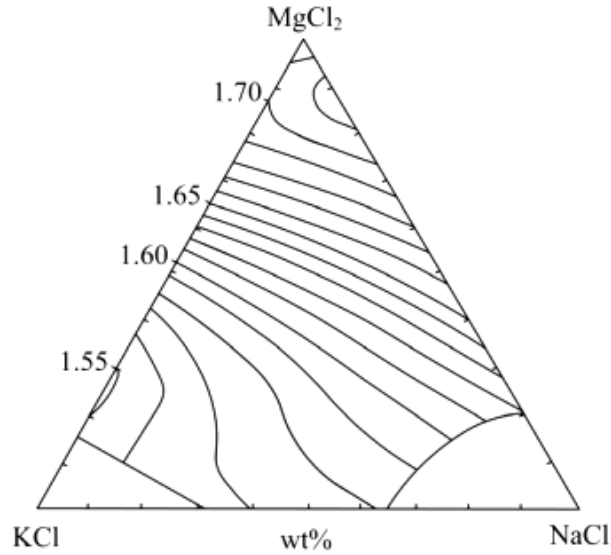
Şekil 2.19: $MgCl_2$ -KCl-NaCl üçlü denge diyagramı [67].

Ergimiş tuz elektrolizi üzerine yapılan çalışmalar, tuz karışımlarının sisteme beslenmesi, hücre dizaynı, malzeme seçimi, elektrotların seçimi, eriyiğin özellikleri ve safsızlıklar üzerine yoğunlaşmaktadır. ETE sistemlerinde, elektrolit yoğunluğu da sıcaklık gibi önemli faktörlerden biridir. Elektrolitin yoğunluğu ve buna bağlı olarak katot yüzeyinde Mg'un davranışı KCl ve NaCl gibi yardımcı tuzların miktarlarının ayarlanması ile sağlanabilmektedir (Şekil 2.20) [65-66].

İkincil reaksiyonlar, uygun hücre dizaynı ve elektrot malzemesi kullanarak minimize edilebilmekte veya engellenebilmektedir. Örneğin su Mg esaslı ergimiş tuzlarda oldukça kritik bir kirleticidir. Eriyik sisteme beslenmeden önce uzun süreler kurutularak içerisindeki suyun giderilmesi gerekmektedir. Diğer bir yaygın olarak uygulanan ön işlem ise ön elektrolizdir. Bu adım genellikle bazı ağır metallerin uzaklaştırılması ve

safsızlıklardan kaynaklı oluşan istenmeyen yan reaksiyonların engellenmesi için uygulanmaktadır. Ergimiş tuz elektrolizinin gerçekleştirildiği hücreler seramik malzemeler, grafit ve refrakter malzemelerden seçilerek, işlem inert atmosfer koşullarında gerçekleştirilmektedir.

Ergimiş tuz sistemlerinde saf metal yanında alaşım üretimi de mümkündür. Literatürde özellikle hem saf metalin yüzeyde biriktirilmesi ve taban malzemesinin yüzeyde biriken metale difüzyonu (veya tersi) sonucu oluşan alaşımlara [68-70] hem de ergimiş tuz banyosundan birlikte birikime (co-deposition) dayalı alaşım üretimine örnekler mevcuttur [71-74].



Şekil 2.20: 700 °C’de MgCl_2 -KCl-NaCl sisteminde yoğunluk değişimi (g cm^{-3}) [66].

2.7. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminde empedans, elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek hesaplanır. Bu yöntemde kullanılan uyarı potansiyeli çok küçüktür (5-10 mV arasında). Dolayısıyla bu kadar küçük potansiyel ile malzeme yüzeyi bozulmaz ve malzeme kararlı yapısını korumaya devam eder. Böylece farklı frekanslarda yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal değişimleri karakterize etmek mümkün olur [75,76]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile metal hidrür elektrotların bozulma davranışı incelenebilmektedir.

EIS yönteminde elektrot/elektrolit ara yüzeyi bir elektrik devresine benzetilir. Direnç (R), akım (I) ve voltaj (E) arasındaki ilişkiyi tanımlayan Ohm Kanunu Bağntı 2.24’de verilmiştir.

$$R = E/I \quad (2.24)$$

Bu bağıntıdaki direnç, ideal davranış sergiler (Tüm akım ve voltaj değerlerinde Ohm Kanununa uyar, direnç değeri frekanstan bağımsızdır ve bu direnç üzerinden geçen akım ile uygulanan gerilim aynı fazdadır) ve sadece doğru akım devrelerinde kullanılabilir. Buna karşın gerçek elektrokimyasal sistemler çok daha karmaşık yapıda olup direnç dışında, farklı devre elemanları da içerirler. Örneğin elektrokimyasal çift tabaka bir kapasitans etkisi yaratır. Difüzyon gibi diğer elektrot prosesleri de frekansa bağlı bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle, gerçek bir elektrokimyasal sistemde direnç yerine empedans kullanılır. Empedans da direnç gibi, bir devrede elektrik akımına karşı direnebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Empedans yukarıda direnç için ifade edilen sınırlamalardan bağımsızdır [75,76].

Elektrokimyasal empedans hesaplanırken, elektrokimyasal hücreye bir tetikleyici sinüzoidal potansiyel uyguladığımızı varsayarsak, bu potansiyele oluşan cevap, uyarım frekansını ve harmoniklerini içeren bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali sinüs fonksiyonlarının bir toplamı olarak analiz edilebilir. EIS normalde küçük bir uyarım sinyali ile ölçülür. Uyarım sinyali, zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.25)$$

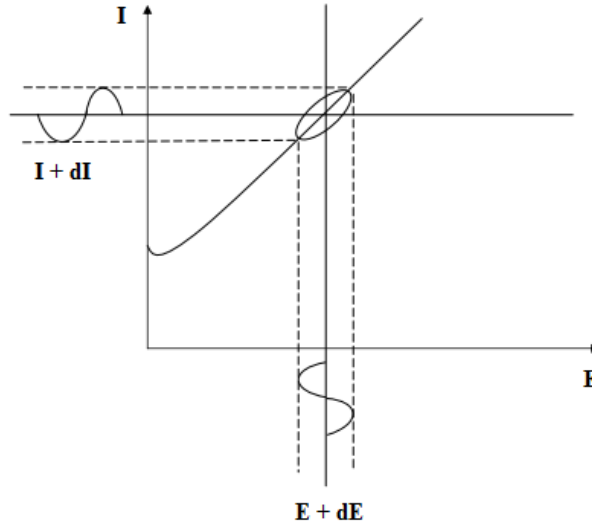
E_t , t anındaki potansiyel, E_0 sinyalin genlik olarak büyüklüğü, ω ise açısal frekanstır. Açısal frekans (ω , radyan/saniye) ile frekans (f, Hz) arasındaki ilişki $\omega = 2\pi f$ ’dir. Doğrusal bir sistemde, yanıt sinyali yine zamanın bir fonksiyonu olarak:

$$I_t = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilir. ϕ , sabit bir frekans değerinde sisteme uygulanan potansiyel değeri ile bu potansiyelin meydana getirdiği akım arasındaki faz açısıdır. Doğrusal sistemde yanıt sinyali I_t , faz olarak kaymıştır ve I_0 farklı bir genliğe sahiptir. Ohm Kanununa benzer şekilde sistemin empedansını şu şekilde hesaplayabiliriz:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.27)$$

Sonuçta empedans, Z_0 ve faz kayması (ϕ) büyüklükleri ile ifade edilir. Eğer uygulanan sinüs sinyali grafiğin apsis ekseninde ve sinüs yanıt (tepki) sinyalini $I(t)$ ordinat ekseninde gösterirsek, oval kapalı bir eğri meydana gelir. Şekil 2.21’de verilen bu eğri “Lissajous eğrisi” olarak adlandırılır [75,77].



Şekil 2.21: Lissajous Eğrisi [75].

Empedans Eulers bağıntısı kullanılarak,

$$\text{Exp}(j\phi) = \cos \phi + j\sin \phi \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir. Bunun yanısıra, empedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek de mümkündür. Potansiyel,

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.29)$$

olarak tanımlanırsa akım cevabı,

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (2.30)$$

olarak tanımlanır. Bağıntı 2.29 ve 2.30 dikkate alındığında empedans karmaşık bir sayı olarak tanımlanmış olacaktır.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j\sin \phi) \quad (2.31)$$

Bağıntının başka bir gösterimi ise Bağintı 2.32 olarak verilmektedir.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2.32)$$

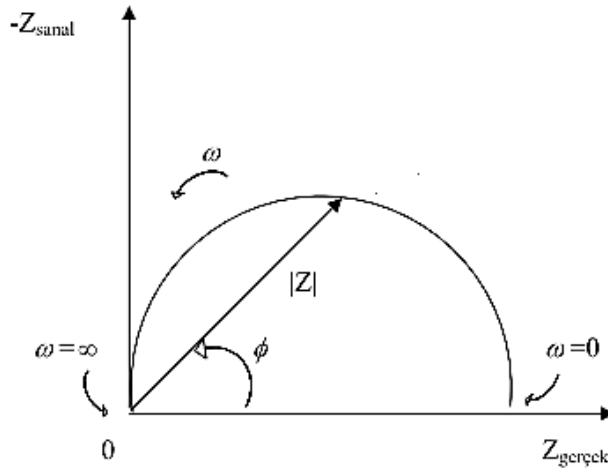
Bağıntı 2.32’de Z' ($Z_{\text{gerçek}}$) ve Z'' (Z_{sanal}) sırasıyla empedansın gerçek ve sanal kısımlarını temsil etmektedir. Eşitlik 2.32’de verilen bağıntı kutupsal gösterimde ise,

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (2.33)$$

şeklini alır ve eşitliğin empedans büyüklüğü

$$|Z| = \sqrt{(Z_{\text{gerçek}}^2 + Z_{\text{sanal}}^2)} \quad (2.34)$$

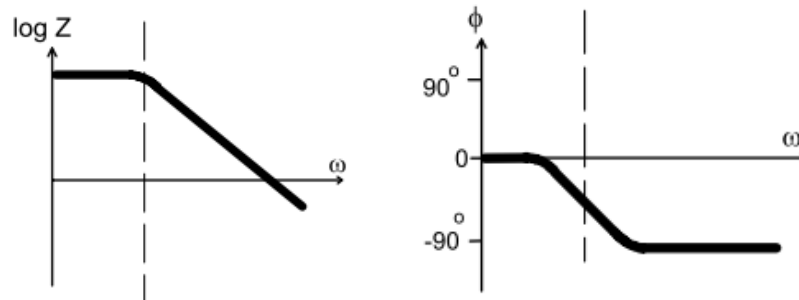
şeklinde ifade edilir. Elektrokimyasal bir sistemin frekansa bağlı değişen empedans spektrumu genellikle Nyquist ve Bode eğrileri üzerinden gösterilir. Eşitlik 2.32 incelendiğinde, $Z(\omega)$ ifadesi biri gerçek diğeri sanal olmak üzere iki kısımdan oluştuğu görülmektedir. Eğer gerçek kısım grafiğin apsis ekseninde ve sanal kısmı ordinat ekseninde çizilirse “Nyquist Grafiği” elde edilir. Şekil 2.22’de empedans vektörüne sahip Nyquist Grafiğinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.22: Empedans vektörüne sahip Nyquist Grafiği [75].

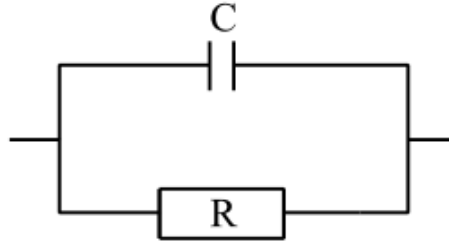
Nyquist Grafiklerinde, ordinat ekseninin eksi olduğuna ve grafikteki her noktanın sabit bir frekanstaki empedans değerine karşılık geldiğine dikkat edilmelidir. Nyquist Grafiğinde Empedans $|Z|$ uzunluğundaki bir vektör olarak gösterilebilir. Bu vektör ile apsis eksenini arasındaki açı ϕ ’dır. Yarım daire tek bir zaman sabitinin karakteristiğidir. Elektrokimyasal empedans çizimleri genellikle birkaç zaman sabitini içerir. Bu birbirini

takip eden daireler olabileceği gibi, iç içe geçmiş daireler şeklinde de kendini gösterebilir [75,76,78]. Nyquist Grafiğinde düşük frekanslı veriler grafiğin sağ tarafında, daha yüksek frekanslılar ise solda olduğunu gösterecek şekilde işaretlenmiştir. Bu durum, frekans arttıkça empedansın genelde düştüğü EIS verileri için doğrudur ancak her devre için doğru olmayabilir. Nyquist Grafiklerinde frekans bilgisi açık olarak verilmemektedir. Grafiğin üzerindeki herhangi bir veri noktasına baktığınızda bu noktayı kaydetmek için hangi frekansın kullanıldığını bilmek mümkün olmayabilir. Frekans bilgisinin açık olarak gösterildiği diğer gösterim yöntemi Bode Diyagramlarıdır. EIS ile elde edilen deneysel veriler, Bode Diyagramı şeklinde de ifade edilebilir. Bode Diyagramı, frekansın (f) fonksiyonu olarak faz açısını (ϕ) ve mutlak empedansı $|Z|$ gösterir. $\log |Z| - \log f$ diyagramda empedansın vektörel büyüklüğünün frekansa bağlı değişimi gösterilirken, $\phi - \log f$ diyagramında faz açısının frekansa bağlı değişimi gösterilmektedir. Nyquist ve Bode Diyagramları genellikle çizildikleri frekans aralığının en yüksek değerinden başlar ve en düşük değerinde son bulur. Şekil 2.23’de örnek Bode Diyagramları gösterilmektedir [75-78].



Şekil 2.23: Tek zaman sabitli Bode Diyagramları[75].

Elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları yorumlanarak, EIS analizi gerçekleştirilen elektrodun elektrot/elektrolit ara yüzeyi eşdeğer elektrik devre modeline benzetilerek modellenir. EIS yönteminin en önemli özelliklerinden biri, sistemin verdiği cevaplar arasında doğrudan bir bağıntı ortaya koymasıdır. EIS’da elde edilen kompleks empedans datalarını yorumlayabilmek için devre elemanlarını elde etmek ve dataları bir eşdeğer devre ile temsil etmek gerekir. Şekil 2.22 ve 2.23’deki tek zaman sabitli Nyquist ve Bode Diyagramlarını Şekil 2.24’de verilen elektrik devresi temsil etmektedir.



Şekil 2.24: Tek zaman sabitine sahip basit eş değer devre [76].

Eş değer devre modellerinde kullanılan devre elemanlarının çoğu direnç, kapasitans ve indüktans gibi ortak devre elemanlarıdır. Tablo 2.7’de bu devre elemanlarının empedansı ve akım-voltaj ilişkisi verilmiştir.

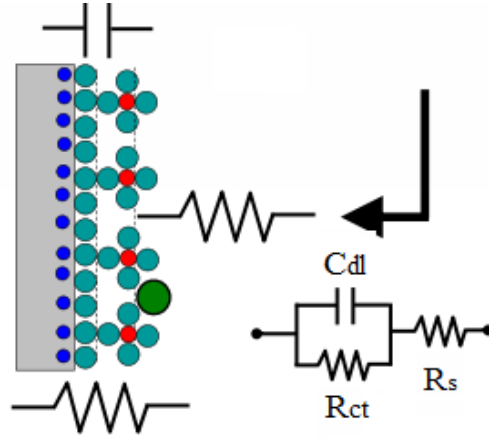
Tablo 2.7: Ortak devre elemanları [75].

Devre Elemanı	Akım-Voltaj ilişkisi	Empedans
Direnç	$E = I \times R$	$Z = R$
İndüktans	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
Kapasitans	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Bir direncin empedansı frekanstan bağımsızdır ve sanal bileşen içermez. Dolayısıyla direnç yalnızca reel empedans bileşenine sahip olup, üzerinden geçirilen akım ile sisteme uygulanan voltaj arasında faz farkı meydana gelmez. Bir indüktansın empedansı frekans değeri arttıkça artar ve indüktanslar yalnızca sanal empedans bileşeni içerir. Bununla birlikte bir indüktans üzerinden geçirilen akım ile voltaj arasında $- 90$ derecelik bir faz farkı oluşur. Kapasitör ise indüktansın tam tersine frekans değerinin artmasıyla azalır ve bir kapasitans üzerinden geçen akım ile voltaj arasında $+ 90$ derecelik bir faz farkı meydana gelir. İndüktansta olduğu gibi kapasitans da yalnızca sanal empedans bileşenine sahiptir [75].

Nyquist ve Bode Diyagramlarında verilen empedans spektrumu modellenirken mümkün olan en basit devre modeli kullanılmalı ve bu modelin empedansı deneysel empedans verileriyle olabildiğince uyumlu olmalıdır. Elektrokimyasal bir sistemi temsil edecek basit bir eşdeğer devre modeli en azından çözelti direnci, elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, şarj transferi ve/veya elektrodun yüzey özelliklerinden kaynaklanabilecek bir direnç elemanına sahip olmalıdır. Modeldeki her bir devre elemanı elektrot/elektrolit

arayüzeyinde meydana gelen fiziksel bir olayı işaret eder ve sözkonusu fiziksel olaylar Nyquist ve Bode Diyagramlarında karakteristik şekil veya eğilimlere sebep olur. Şekil 2.25’de elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelebilecek temel olaylar şematik olarak gösterilmiş ve bu fiziksel olaylar bir alternatif akım devre modeli (Randles Devresi) kullanılarak tanımlanmıştır [75,78,79].



Şekil 2.25: Elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen olayların şematik gösterimi [75,78].

Şekilde elektrot yüzeyine doğru hareket eden bir katyon öncelikle çözelti direncine maruz kalmış ve bu direnç R_s olarak adlandırılmıştır. Katyon şarj transferinin gerçekleşeceği elektrokimyasal çift tabakaya ulaştığında ise bir polarizasyon direnci ve/veya şarj transfer direnci (R_{ct}) ile karşılaşacak ve bu esnada elektrokimyasal çift tabaka bir kapasitans (C_{dl}) gibi davranacaktır [75,76,78]. Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki elektrolitin sahip olduğu direnç elektrolit direnci (R_s) olarak adlandırılır. Elektrolitin direnci iyon konsantrasyonuna, iyon tipine, sıcaklığa ve akımın geçtiği yüzey alanına bağlıdır. Elektrolit direnci, alanı A , uzunluğu l olan bir alanda Bağlantı 2.35 ile tanımlanır.

$$R_s = \rho \frac{l}{A} \quad (2.35)$$

Bu bağıntıda, ρ çözeltinin öz direncidir ($\rho=1/k$). Çözeltinin iletkenliği k çözelti direnci hesaplamalarında daha çok kullanılır [75]. Bir katyonun elektrot/elektrolit arayüzeyindeki hareketi ile elektron transferi sonucunda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon, şarj transfer reaksiyonu olarak tanımlanır. Şarj transfer reaksiyonunun hızı, reaksiyonun çeşidine, sıcaklığa, reaksiyon ürünlerinin yoğunluğuna ve potansiyele

bağlıdır. Şarj transfer reaksiyonunun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji engeli şarj transfer fazla voltajı olarak bilinir. Şarj transfer fazla voltajı çok düşük ve elektrokimyasal sistem dengede ise şarj transfer direnci

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte, R: gaz sabiti, T: Sıcaklık, n: elektron sayısı, F: Faraday sabiti ve i_0 : değişim akım yoğunluğudur [75,78,79].

İyonların elektrot yüzeyine adsorbe olmasıyla oluşan elektrot/elektrolit ara yüzeyi çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) olarak adlandırılır. Çift tabaka kapasitansı, elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyon konsantrasyonu, iyon tipi, oksit tabakası, elektrot yüzey pürüzlülüğü ve safsızlıklar gibi birçok değişkene bağlıdır. Bunların yanı sıra elektrokimyasal sistemi tanımlayan eşdeğer devre modeli Warburg elementi (W), indüktans (L) ve sabit faz elementi (CPE) gibi devre elemanları da içerebilir [75,76,78]. Tablo 2.8’de eşdeğer devrelerde yaygın olarak kullanılan devre elemanları ve bunların empedansları gösterilmektedir.

Tablo 2.8: Eşdeğer devrelerde kullanılan devre elemanları [75].

Devre Elemanı	Empedans
R	R
C	$1/j\omega C$
L	$j\omega L$
W	$(1/Y_0)/\sqrt{j\omega}$
CPE	$(1/Y_0)/(j\omega)^\alpha$

Sabit faz elementi, kapasitansın ideal davranış göstermediği durumlarda (özellikle heterojen yüzey özelliklerine sahip elektrotlar için) kapasitans yerine kullanılır. Sabit faz elementinin meydana getirdiği empedans (Z_{CPE}) değeri Bağlantı 2.37 uyarınca hesaplanmaktadır.

$$Z_{CPE} = (1/Y_0) / (j\omega)^\alpha \quad (2.37)$$

Bu bağlantıda, $1/Y_0$, kapasitansın tersine ($1/C$) denk bir katsayıdır, ω açısal frekans ve α homojenlik faktörü olarak tanımlanan üssel katsayıdır. $Y_0 = C$ ve $\alpha = 1$ durumunda Bağlantı 2.37 kapasitörü tanımlar. Ancak sabit faz elementinde, α , 0 ile 1 arasında bir

değer alabilir ve bu değer 1'den uzaklaşması kapasitansın ideal davranışından sapması anlamına gelir [75,76].

Warburg Empedansının oluşma nedeni difüzyondur. Warburg Elementi sistemde difüzyon kontrollü bir reaksiyon gerçekleşiyorsa kullanılır. Warburg Empedansı potansiyel sapmalarındaki frekansa bağlıdır. Yüksek frekans bölgesinde difüzyon reaktanlarının çok hızlı hareket etmemesinden dolayı Warburg empedansı küçüktür. Düşük frekans bölgesinde ise reaktanların daha uzağa yayılmasından dolayı Warburg Empedansı artmaktadır [75,76]. Sonsuz Warburg Empedansı bağıntı 2.38 şeklindedir.

$$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2} (1 - j) \quad (2.38)$$

Nyquist Diyagramında Warburg Empedansı 45°'lik eğime sahip diyagonal bir çizgi olarak kendini gösterir. Warburg Empedansı Bode diyagramında ise 45°'lik faz kayması olarak kendini göstermektedir. Bağıntı 2.38'deki ω , açısal frekans ve Warburg Katsayısı (σ) olarak tanımlanır. Warburg Katsayısı (σ) Bağıntı 2.39 ile verilmiştir [75].

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_0^* \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (2.39)$$

D_0 = Ürünün difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}),

D_R = Reaktanın difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}),

C^* = Difüzlenen türlerin (ürün ve reaktan) konsantrasyonu (mol cm^{-3}),

F = Faraday sabiti (96500 C),

A = Elektrodun yüzey alanı (cm^2)

n = Transfer edilen yük sayısı

Difüzyon katsayısının bu parametrelere bağlı olduğu görülmektedir. Bu türdeki Warburg Empedans'ı ancak difüzyon katmanı sonsuz kalınlığa sahip olduğunda geçerlidir. Bununla birlikte, çoğunlukla bu durum gerçekleşmemektedir. Eğer difüzyon katmanı sınırlıysa, düşük frekanslardaki Warburg Empedansı Bağıntı 2.38'e uymayacaktır ve Bağıntı 2.40'da verildiği gibi olacaktır [75].

$$Z_0 = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \tanh \left[\delta \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (2.40)$$

Bağıntı 2.40 aşağıdaki şekilde yazılarak da tanımlanabilir.

$$Z = [(1/Y_0)/\sqrt{j\omega}] \tanh[B\sqrt{j\omega}] \quad (2.41)$$

Bu durumda, B değerinin $B = \delta/D^{1/2}$ eşitliği ile difüzyon katsayısına (D) (cm^2s^{-1}) ve difüzyon tabakasının kalınlığına (δ) (cm) bağlı olduğu görülmektedir. Warburg Empedansı Bağlantısı,

$$Z = (1/Y_0)/\sqrt{j\omega} \quad (2.42)$$

şeklinde de yazılabilir. Bağlantıda Y_0 değeri,

$$Y_0 = 1/\sqrt{2}\sigma \quad (2.43)$$

Warburg Katsayısına bağlı olarak tanımlanır. Sonuç olarak Y_0 değeri Warburg Katsayısının etkilendiği parametrelerden ters oranda etkilenmektedir [75].

2.8. KONUYLA İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Taşınabilir elektronik teknolojilerindeki hız avantajı ve elektrikli araçlara ilginin artması, araştırmacıları yüksek performanslı şarj edilebilir pillerin geliştirilmesine yöneltmiştir. 1990'lı yıllardan beri Ni-MH teknolojisi, performansı, güvenilirliği ve çevre dostu özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Günümüzde Ni-MH pil üreticileri negatif elektrot malzemesi olarak şarj/deşarj çevrimi süresince kararlılığı yüksek olan LaNi_5 esaslı alaşımları kullanmaktadırlar. Bununla birlikte, bu tip malzemelerin pahalı olmaları ve kapasitelerinin arttırılma ihtiyacı araştırmacıları Mg-Ni esaslı alaşımların geliştirilmesine yöneltmektedir. Mekanik alaşımlama ile üretilen Mg-Ni esaslı alaşımlar yüksekdeşarj kapasitesi, kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti gibi önemli avantajları ile dikkat çekmektedirler. Bununla birlikte, Mg esaslı alaşımlar yüksek çevrim sayısına sahip LaNi_5 esaslı alaşımlar ile kıyaslandığında düşük çevrim sayısına sahiptirler. Bu durum Mg-Ni esaslı alaşımların ticari kullanımını sınırlandırmaktadır. Mg-Ni esaslı alaşımların çevrim ömrünü artırmak için yapılan çalışmalar; Mg'un; Zr, Al, Ti gibi ilave alaşım elementleriyle kısmi olarak yer değiştirmesi ile alaşım bileşiminin değiştirilmesi, ilave element ya da bileşikler ile kompozit malzemelerin oluşturulması, alaşım yüzeyinin modifikasyonu ve MA ile mikroyapısının değiştirilmesi üzerine yönelmiştir. Hidrojen depolama özelliğine sahip alaşımların üretimi ve karakterizasyonuna ilişkin literatürdeki mevcut çalışmaları, uygulanan yöntemle göre sınıflandırdığımızda toz

metalürjisi, pirometalurjik ve elektrometalurjik yöntemlerin öne çıktığı görülmektedir. Bunların içinden, mekanik alaşımlama/öğütme yöntemi Mg-Ni esaslı alaşımların üretiminde ve depolama performanslarının geliştirilmesinde kullanılan hakim teknolojidir.

Huang ve diğ. [80] gezegen tipi yüksek enerjili bilyalı öğütücülerde oda sıcaklığında ve Ar atmosferinde elde etikleri $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ (x : 0, 0.125, 0.25, 0.375) sistemlerinin mikroyapısı ve elektrokimyasal özellikleri üzerine alaşımlama süresi, Mn'nın Ni ile yer değiştirmesi ve yeni faz oluşumunun etkisini incelemişlerdir. Alaşımların şarj/deşarj çevrimleri süresince oluşan $Mg(OH)_2$ 'indeşarj kapasitesini olumsuz etkilemesine rağmen, amorf fazın (Mg_3MnNi_2) elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri üzerine etkisinin olumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Huang ve diğ. [81] MA ile hazırladıkları Mg-Ni-Ti esaslı hidrojen depolayıcı alaşım sistemlerinin mikroyapı ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çevrimsel voltametri ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde Co ve Mn'nın Ni ile yerdeğiştirmesi sonucu oluşan alaşımların korozyon direnci ve elektrokimyasal çevrim kararlılığını iyileştirdiği belirtilmiştir.

Nohara ve diğ. [82] amorf MgNi alaşımlarının Mg'un V ile kısmi yer değiştirmesi sonucunda değişen elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Alaşımları, gezegen tipi bilyalı öğütücü ile elemetal tozların 36 saat sonunda mekanik alaşımlanması ile elde etmişlerdir. 100 mAg^{-1} şarj akımında 12 saat şarj ettikleri alaşım elektrotları, 20 mAg^{-1} akım yoğunluğundadeşarj ederek elektrokimyasal depolama özelliklerini kıyaslamışlardır. $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ ile MgNi alaşımlarının başlangıçdeşarj kapasitelerini (480 mAg^{-1}) birbirine yakın değerlerde olduğu bulmuşlardır. Bununla birlikte, V'un alaşım yüzeyinde $Mg(OH)_2$ oluşumunu önlemesi ile $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ alaşımının çevrim ömrünü arttırdığını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde, Zhang ve diğ. [83] Mg ile Zr'un kısmi yer değiştirmesi ile oluşan amorf fazın Mg_2Ni tip alaşımlarındeşarj kapasitesi vedeşarj voltaj özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu tip alaşımların alkali çözeltilerdeki korozyon dayanımının çevrimsel kararlılığın artırılması ile mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Wang ve diğ. [84] $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($0 \leq x \leq 0.6$) sistemlerinde Mg_3AlNi_2 fazını içeren alaşımın diğerlerine göre daha yüksek elektrokimyasal kapasiteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Al ilavesi ile Mg_2Ni alaşımının

elektrokimyasal kapasitesinin (27 mAhg^{-1}) 226 mAhg^{-1} değerine yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Jurczyk ve diğ. [85] MA yöntemiyle elde ettikleri nanokristalli Mg_2Cu ve nanokompozit $\text{Mg}_2\text{Cu}/\text{Pd}$ hidrojen depolayıcı malzemelerin termodinamik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Nanokristalli Mg_2Cu için maksimum depolama kapasitesini ağırlıkça % 2.5 olarak tespit etmişlerdir. Bununla birlikte ağırlıkça % 10 Pd ile alaşımlandırılmış nanokompozit $\text{Mg}_2\text{Cu}/\text{Pd}$ 'ın deşarj kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir.

Al, Zr ve Ti elementlerinin Mg_2Ni fazının elektrokimyasal hidrojen depolama performansı üzerine etkilerini inceleyen Anık ve diğ. [86], Al ilavesinin Mg_2Ni fazının amorflaşmasını yavaşlattığını, Zr ve Ti ilavesinin ise kolaylaştırdığını belirlemişlerdir. Bununla birlikte Zr ve Ti ilavesinin alaşımın deşarj kapasitesinde iyileşmeye neden olduğu tespit edilmiştir. Deşarj kapasitesinde Al'un olumsuz etkisine rağmen şarj/deşarj çevrimlerinde Mg_2Ni fazında meydana gelebilecek hızlı performans düşünü engelleyerek çevrim ömrünü arttırdığı tespit edilmiştir. $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}$, $\text{Mg}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}$ ve $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}$ alaşımlarının başlangıç deşarj kapasitelerinin sırasıyla 414, 322 ve 166 mAhg^{-1} olduğunu belirtmişlerdir.

Anık ve diğ. [87] Mg/Ni atomsal oranının sabit, Zr/Ti atomsal oranının aşamalı olarak değiştirilmesi ile elde ettikleri Mg-Ti-Zr-Ni alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. Ti ve Zr ilavesinin Mg_2Ni fazına ortak etkilerinin yanı sıra Co ve Pd ilavesinin etkilerini araştırmışlardır. Zr/Ti oranı 1/4 olarak alındığında alaşımın başlangıç kapasitesi artarken, daha yüksek oranlarda elde edilen alaşımların deşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Ti içeren alaşımlara Zr ilavesinin alaşımın çevrimsel kararlılığını arttırdığı belirtilmiştir. Mg-Ti-Zr-Ni alaşımlarına Pd ilavesi Co'nun aksine performans özelliklerini olumlu yönde etkilemiş, her iki elementin de şarj transfer direncini belirgin bir şekilde arttırdığı tespit edilmiştir. Anık ve diğ. [88] MA ile elde ettikleri MgNi , $\text{Mg}_{0.9}(\text{M})_{0.1}\text{Ni}$ ve $\text{Mg}_{0.8}(\text{M})_{0.2}\text{Ni}$ (M: Al, B, Ti, Zr) alaşımların, elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. 15 saatlik MA sonucunda alaşımın deşarj kapasitesinde önemli bir artış olurken, MA süresinin arttırılması ile deşarj kapasitesinde değişimin olmadığını tespit etmişlerdir. Ti ilavesinin deşarj potansiyelini arttırıcı bir etkiye sahip olduğunu, Zr ve B ilavesinin herhangi bir

olumlu etkisinin olmadığını sadece çevrimsel kararlılık üzerinde sınırlı seviyede pozitif etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Al ilavesi ile Mg-Ni alaışımının başlangıç deşarj kapasitesinin kötüleşmesine rağmen, hidrojen difüzyonunu kolaylaştırıcı etkisi alaışımın çevrimsel kararlılığını olumlu etkilediği gözlenmiştir. Anık ve diğ. [89] akımsız Ni kaplamanın Al ve Zr içeren Mg esaslı alaışımın elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Ni kaplama ile tüm alaışımın kapasite koruma oranını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bu durumun, bazik çözeltilerde hidrojenin difüzyonunu zorlaştıran $Mg(OH)_2$ içine dağılmış Al ve Zr oksitlerin çözünmesi sonucunda açığa çıkan elektrokatalitik Ni bölgelerinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Akımsız kaplama ile oluşan Ni partiküllerinin hidrojenin difüzyonu için etkin bir yüzey oluşturması ile elektrokimyasal şarj transfer reaksiyonlarının hızlandığı ve bunun sonucunda alaışımın çevrim kararlılığının iyileştiği belirtilmiştir.

Anık [90], MA yöntemi ile üretilen Mg_2Ni ve $MgNi$ alaışımının elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini incelemiştir. 10 saatten 60 saate artan alaşımlama sürelerinde gezegen tipi öğütücü ile hazırladıkları alaşım tozlarının şarj/deşarj kapasitelerini, çevrimsel kararlılıkları, kapasite koruma oranı ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) gibi elektrokimyasal depolama özelliklerinin yanı sıra, yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemiştir. Elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini belirlemek amacıyla içinde 6M KOH çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücre kullanmıştır. Üç elektrotlu hücrede katot olarak çalışma elektrodu olarak hazırlanmış pelet numunesi (MH+Ni karışımı), karşı elektrot olarak Nikel mesh ve referans elektrot olarak Hg/HgO kullanmıştır. Şarj akım yoğunluğu 100 mA g^{-1} 'dir. Şarj işlemi, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyele kadar yapılmıştır. Deşarj akım yoğunluğu 25 mA g^{-1} 'dir. Deşarj işlemi, -0,6 V Hg/HgO potansiyelinde kesilmiştir. EIS tekniğini kullanarak yapılan incelemelerde, 10 mV uyarı potansiyelinde 100 kHz ile 0.01 Hz frekans aralığında çalışmıştır. XRD analizi sonucunda, $MgNi$ alaşımı tamamen amorf yapıda iken Mg_2Ni alaşımı amorf ve nanokristalin yapıların karışımından oluştuğunu belirtmiştir. 15 saat alaşımlama süresi $MgNi$ alaşımında amorf yapının oluşumu için yeterli olduğu gibi maksimum depolama kapasitesine (380 mAh g^{-1}) de bu süre sonunda ulaşılmıştır. Mg_2Ni alaşımı için ise bu durum 40 saatlik alaşımlama süresi sonrasında meydana gelmektedir (209 mAh g^{-1}). $MgNi$ alaışımının şarj/deşarj davranışı oldukça tersinir olduğundan başlangıç deşarj kapasitesi ve kapasite koruma oranının Mg_2Ni

alaşımından daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Her iki alaşım içinde artan deşarj seviyelerinde şarj transfer direnci belirgin olarak artmıştır. Bununla birlikte, Mg_2Ni alaşımının özellikle yüksek deşarj seviyelerinde daha yüksek şarj transfer direncine sahip olduğunu belirtmiştir. Düşük yük transfer direncini sebebinin, $MgNi$ alaşımının yüzeyindeki serbest elektrokatalitik aktif Nikel partiküllerinin varlığı ile ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Liu ve diğ. [91] MA yöntemi ile elde ettikleri Mg_xNi_{100-x} alaşımları için $x = 10 - 90$ aralığında değişen bileşimlerde amorf yapı oluşumunu ve elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Mekanik alaşımlandırma geleneksel gezegen tipi öğütücü ile bilye/toz oranı 15/1 tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen alaşım tozlarından hazırlanan elektrotlar 16 saat 40 mAg^{-1} şarj akım yoğunluğunda şarj edildikten sonra 100 mAg^{-1} deşarj akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri ve çevrim ömürleri belirlenmiştir. 120 saat alaşımlama sonunda $x = 30 - 60$ bileşim aralığında amorf yapıda alaşım elde edildiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları elektrokimyasal ölçümler sonucunda, sadece amorf yapıdaki alaşımların oda sıcaklığında, hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir. Amorf $Mg-Ni$ alaşımlarının oda sıcaklığında hidrojen depolama kabiliyetinin, amorf fazın yüksek aktivitesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. $x = 40 - 60$ bileşim aralığında 100 mAg^{-1} deşarj akım yoğunluğunda tüm amorf yapıdaki alaşımlar ilk çevrimlerinde en yüksek deşarj kapasitesine ulaşırlarken $x = 45 - 50$ bileşimlerindeki tüm amorf yapıdaki alaşımlar 350 mAhg^{-1} gibi yüksek deşarj kapasitelerine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Mekanik alaşımlandırma ile üretilen amorf $Mg-Ni$ alaşımlarının çevrimsel kararlılıkları zayıf olmasına rağmen, Ni içeriği arttığında, çevrimsel kararlılık artarken deşarj kapasitesinin düştüğünü ifade etmişlerdir.

Jiang ve diğ. [92] MA yöntemi ile ürettikleri amorf yapıdaki $Mg-Ni$ esaslı hidrojen depolama alaşımlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine alaşımlama şartlarının ve alaşım bileşiminin etkisini incelemiştir. Alaşım tozlarından elde ettikleri elektrotları sabit şarj akım yoğunluğunda (300 mAg^{-1}) 3 saat şarj etmişlerdir. Yaptıkları şarj/deşarj deneyleri sonucunda, $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının en yüksek deşarj kapasitesine sahip olduğunu, optimum alaşımlama süresinde ise yüksek kapasite koruma oranına sahip olduğunu belirtmişlerdir. MA sürelerine bağlı olarak, $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının başlangıç deşarj kapasiteleri değiştiğini, amorf fazın oluşumundan sonraki daha uzun alaşımlama

sürelerinin çevrim ömrü üzerine etkisinin oldukça az olduğunu tespit etmişlerdir. Deşarj akım yoğunluğunun 20 mA g^{-1} değerinden 100 mA g^{-1} değerine arttırılması ile $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımının deşarj kapasitesi artarken, 100 mA g^{-1} değerinden 600 mA g^{-1} değerine arttırılan deşarj akım yoğunluklarında deşarj kapasitesinin azaldığını tespit etmişlerdir.

Niu ve Northwood [93], farklı alaşımlama sürelerinde elde ettikleri Mg_2Ni alaşımları ile alaşımlama yapılmamış Mg_2Ni alaşımlarını karşılaştırmışlardır. Alaşımlama süresinin alaşımın yüzey, mikroyapı ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. 0.5 saatten 80 saate artan sürelerle ilgili olarak artan deformasyon ve kırılma sonucunda tane boyutunun azaldığını ve iç gerilimlerinin arttığını belirtmişlerdir. Yaptıkları XRD incelemeleri sonucunda, Mg_2Ni alaşımı ve Ni'e ait karakteristik pik şiddetlerinin 0.5 saat sonunda belirgin olarak azaldığını tespit etmişlerdir. 25 saat alaşımlama süresi sonrasında Mg_2Ni 'e ait pikin hemen hemen kaybolması, Ni'e ait pik şiddetinin azalarak genişlemesi yapı içerisinde amorf fazların oluştuğunu göstermektedir. Artan alaşımlama süresine bağlı olarak Mg_2Ni alaşımının faz yapısının kristalin yapıdan amorf yapıya dönüştüğünü belirtmişlerdir. Döküm yöntemiyle üretilen Mg_2Ni alaşımının deşarj kapasitesi 2 mA h g^{-1} iken 25 saat alaşımlama sonunda elde edilen Mg_2Ni alaşımının deşarj kapasitesi 244 mA h g^{-1} dir. 25 saate kadar artan alaşımlama sürelerinde deşarj kapasitesi belirgin olarak artarken daha uzun alaşımlama sürelerinde deşarj kapasitesinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Çevrim sayısının artması ile spesifik deşarj kapasitesi azalmaktadır. Deşarj kapasitesi ilk birkaç çevrimde (5 çevrim) oldukça büyük değişimler gösterirken, sonraki çevrimlerde sabit değerlerde devam etmektedir. Uzun alaşımlama sürelerinin (25 saatin üzerinde) soğuk kaynamış partiküllerin deşarj kapasitesinde düşüşe yol açtığını belirtmişlerdir.

Mokbli ve diğ. [94], atomik Mg içeriği % 40 - 60 arasında olan Mg_2Ni ve MgNi_2 toz karışımlarını gezegen tipi bilyalı öğütücü kullanarak üretmişlerdir. Mekanik alaşımlama süresini amorf faz oluşumuna göre belirlemişlerdir. % 40 dan % 60'a değişen Mg içeriğine göre yaklaşık olarak 6 saat ile 9 saat arasındaki MA süreleri sonucunda amorf yapıda Mg-Ni esaslı alaşımlar üretmişlerdir. 1M KOH çözeltisi içerisinde NiOOH yardımcı elektrot ve Hg/HgO referans elektrot kullanarak alaşım elektrotların elektrokimyasal depolama kinetiğini belirlemişlerdir. XRD analizleri sonucunda alaşımın Mg içeriğine bağlı olmadan, Mg_2Ni ve MgNi_2 fazlarına ait zayıf şiddetli piklerin mekanik alaşımlama işlemi başlangıcında yok olarak $2\theta = 40 - 45^\circ$ civarında

değişen geniş pikler elde etmişlerdir. Artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak, piklerin genişlediğini ve şiddetlerinin azaldığını belirtmişlerdir. $Mg_{40}Ni_{60}$, $Mg_{45}Ni_{55}$, $Mg_{50}Ni_{50}$, $Mg_{55}Ni_{45}$ ve $Mg_{60}Ni_{40}$ amorf yapıdaki alaşımların elektrokimyasal deşarj kapasiteleri sırasıyla 216, 251, 340, 291 ve 283 $mAhg^{-1}$ değerlerindedir. 20 çevrime artan çevrim sayısı ile alaşımlarının deşarj kapasitelerinin düştüğünü ifade etmişlerdir. Çalışma sonucunda, $Mg_{40}Ni_{60}$ alaşımı yüksek amorf faz oluşumuna sahip iken deşarj kapasitesinin diğerleri ile kıyaslandığında düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, en yüksek deşarj kapasitesini ($340 mAhg^{-1}$) daha düşük oranda amorf faza sahip olan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında elde etmişlerdir. Abdellaoui ve diğ. [95] 8M KOH çözeltisi kullanarak Mg_xNi_{100-x} ($\% 40 < x < \% 60$) alaşımlarının elektrokimyasal kapasiteleri ile mikroyapıları arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Mg içeriğinin $\% 40$ değerinden $\% 60$ 'a artması ile maksimum elektrokimyasal kapasitelerini 294, 419, 470, 397 ve 371 $mAhg^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bununla birlikte diğer çalışmalarının aksine ilk 4 veya 5 çevrimde alaşım elektrotlarının kapasitesi maksimuma ulaşırken, düşüşün daha sonraki çevrimlerde meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Elektrokimyasal kapasitenin sadece alaşımdaki amorf faz oranının fonksiyonu değil alaşımın bileşiminden yüksek oranda etkilendiğini belirtmişlerdir. $Mg_{40}Ni_{60}$ alaşımı yüksek amorf faz oranına sahip olmasına rağmen, en düşük deşarj kapasitesine sahip alaşım olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra, $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının yüksek elektrokimyasal kapasiteye ($470 mAhg^{-1}$) sahip olduğunu ve 20 çevrim sonunda kapasitesindeki düşüşün az olduğunu ifade etmişlerdir.

Ji ve diğ. [96] amorf Mg-Ni alaşımı üretmek için saf Mg ve Ni tozları kullanarak MA ile farklı bileşimlerde Mg-Ni alaşımları elde etmişlerdir. MA işlemini gezegen tipi bilyalı öğütücüde $220 dak^{-1}$ MA hızında ve bilye/toz oranı 20/1 olarak gerçekleştirmişlerdir. MA işlemi sonucunda, 10 farklı bileşimde $Mg_{1-x}Ni_x$ ($\%25 < x < \%79$) alaşımı elde etmişlerdir. Ni içeriği $\% 30$ ile $\% 70$ aralığında değişen Mg-Ni alaşımları başlangıç kimyasal bileşime bağlı olarak amorf olarak elde edilebilmiştir. Amorf yapı oluşum reaksiyon mekanizmasının alaşımın kimyasal bileşimine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Mg içeriği yüksek olan alaşımlarda ilk olarak Mg_2Ni intermetalik bileşiği oluşarak, bu bileşiğin daha sonra amorf yapıda kararsız hale geldiğini ifade etmişlerdir. Ni içeriği yüksek alaşımlarda ise $MgNi_2$ intermetalik bileşiğinin oluşumunun engellenmesi ile Mg ve Ni tozlarının MA sonucunda doğrudan

amorf yapıda alaşım tozları oluştuğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, alaşımın Ni içeriği arttıkça amorf yapı oluşumu için gerekli sürenin düştüğünü belirtmişlerdir.

Chen ve diğ. [97] toz metalurjisi sinterleme tekniği ile hazırladıkları Mg-Ni esaslı alaşım tozlarına farklı elementlerin ve mekanik alaşımlamanın etkisini, nikel tozları katkılı/katkısız olarak incelemişlerdir. İşlem görmemiş Mg_2Ni alaşımının deşarj kapasitesi (55 mAhg^{-1}) MA ile 420 mAhg^{-1} değerine, Ni tozu ilavesi ile de 680 mAhg^{-1} değerine yükseldiğini tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra MA sonucunda ilk deşarj kapasitesi 12 çevrim sonunda ve Ni ilavesi ile ilk deşarj kapasitesi 28 çevrim sonunda 100 mAhg^{-1} değerine düşmüştür. Mg esaslı alaşımların elektrot özelliklerinin, alaşım tozlarının Ni tozu katkılı ve katkısız olarak öğütülmesi ile geliştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Sun ve diğ. [98] amorf yapılı Mg-Ni ve Mg-Ni-V alaşım tozlarını kristal yapılı Mg_2Ni alaşımı, Ni ve V tozu kullanarak MA yöntemi ile elde etmişlerdir. Elde edilen alaşım tozlarından hazırlanan elektrotların şarj/deşarj testleri, 6 M KOH çözeltisinde 10 saat 1000 mAg^{-1} şarj akım yoğunluğunda ve 50 mAg^{-1} deşarj akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Kristal yapıdaki Mg_2Ni alaşımı (20 mAhg^{-1}) ile kıyaslandığında amorf Mg esaslı alaşımların başlangıç deşarj kapasitelerinin (336 mAhg^{-1}) daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Stokiyometrik (MgNi) ve stokiyometrik olmayan ($MgNi_{1.14}$) amorf yapılı Mg esaslı alaşımları kıyasladıklarında ise başlangıç deşarj kapasiteleri birbirine yakın olmasına rağmen stokiyometrik olmayan alaşımın çevrimsel kararlılığının nispeten daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Hidrojen depolama özelliğine sahip alaşımların pirometalurjik esaslı üretiminde uygulanan yöntemlerin başında ise Ark-ergitme ve Vakum-ergitme yöntemleri gelmektedir. Bu yöntemler ile üretilen alaşımlar, ağırlıklı olarak toprak alkali metalleri içermektedir [99-105]. Pirometalurjik çalışmalara en büyük alternatif pirometalurjik işlem ile mekanik alaşımlama işleminin birlikte kullanıldığı, Akiyama tarafından geliştirilen HCS (Hydriding Combustion Synthesis) Yöntemidir [106-108].

Literatürde, ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle Mg-Ni esaslı alaşımların üretimi ve depolama performanslarının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalardan çok; Mg ve Mg esaslı alaşımların üretimine yönelik yayınlar mevcuttur:

ETE yöntemi ile Mg_2Ni alaşım üretimi ile ilgili literatürde rastlanan en dikkat çekici çalışma Yamamoto ve diğ. [109] tarafından gerçekleştirilmiştir. Temelde, difüzyon ve ergimiş tuz elektrolizi işlemleri ile hidrojen depolayıcı Mg_2Ni alaşım filmi elde etmişlerdir. Çalışmada, molce, % 25 NaCl, % 5 KCl, % 70 $CaCl_2$ ve Mg kaynağı olarak da % 10 $MgCl_2$ içeren elektrolit bileşimi kullanarak Ni plaka (katot) üzerine Mg'u elektrolitik olarak biriktirmişlerdir. Çalışma şartları şu şekilde verilmiştir: elektroliz süresi: 1-5 saat, akım yoğunluğu: $0.02-0.1 \text{ Acm}^{-2}$, sıcaklık: $600-800 \text{ }^\circ\text{C}$. 1 saat, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 0.1 Acm^{-2} akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektroliz işlemi sonucunda, Mg ve Mg_2Ni fazlarının karışımından oluşan yapılar tespit edilmiştir. Mg_2Ni tek tabaka oluşumunun ise yüksek sıcaklıkta ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) veya düşük akım yoğunluğunda (0.02 Acm^{-2}) gerçekleştiği belirtilmiştir. Hidrojen şarj/deşarj testlerini ağırlıkça % 30 KOH içeren çözeltiler kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. 0.1 Acm^{-2} akım yoğunluğunda ve $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 1 saat süre sonunda elde ettikleri Mg-Ni alaşımının en yüksek şarj kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Azalan işlem sıcaklığına bağlı olarak şarj kapasitesi düşerken uzun elektroliz süresi (5 saat) ve düşük akım yoğunluklarında (0.02 Acm^{-2}) elde edilen alaşımların en düşük şarj kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Deşarj testleri sonucunda absorblanan hidrojenin yaklaşık % 4-9'nun desorpsiyonu mümkündür.

$MgCl_2$ -NaCl-KCl eriyik sisteminde Mg-Pb katot üzerine Mg'un elektrokimyasal olarak biriktirilmesi Demirci ve diğ. [110] tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, Mg-Pb katot hücre tabanında grafit anodun ise yüzeyde konumlandırıldığı elektroliz hücresiyle Cl_2 ile Mg'un tekrar reaksiyona girmesinin engellenmesi amaçlanmıştır. Bu tip hücrelerde yüksek akım yoğunluklarında çalışılmasına rağmen geleneksel yöntemle kıyaslanabilir üretim hızlarında ancak daha düşük enerji tüketim değerlerinde çalışma olanağı olduğu belirtilmiştir.

Borresan ve diğ. [111], saf $MgCl_2$ ve $MgCl_2$ - MgF_2 eriyiklerinden Mg'un elektrokimyasal olarak biriktirilmesini incelemişlerdir. Elektroliz işlemini cam, karbon, Fe, Mo ve Mg olmak üzere farklı elektrotların yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. Mg metalinin yüzeyinde oluşan çok ince oksit tabakası nedeniyle en uygun katot malzemesinin Mg olduğunu öne sürmüşlerdir. Martinez ve diğ. [112] farklı konsantrasyonlarda $MgCl_2$ içeren LiCl-KCl ötektik sisteminden W katot üzerine Mg'un elektrokimyasal olarak biriktirilmesini araştırmışlardır. Mg üzerine Li birikiminin

Mg'un ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda katı Mg-Li oluşumuna yol açarken, ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklık değerlerinde sıvı Mg-Li çözeltisinin oluştuğu ifade edilmiştir. Chen ve diğ. [113] tarafından Mo, W ve sıvı Mg katotlar üzerinde 773-973 K sıcaklık aralığında LiCl-KCl-K₂ZrF₆ sisteminde araştırmalar yapılmıştır. Mg-Zr alaşımının sadece sıvı Mg elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenebildiğini tespit etmişlerdir. Li ve diğ. [114] Elektromigrasyon Yöntemiyle, katot malzemesi olarak Ni plaka ve paslanmaz çelik kullanarak Mg₂Ni ve MgNi₂ alaşımlarını üretmişlerdir. Çalışmada sıcaklık 680-800 °C arasında değişirken, işlem süresi 5-30 saat arasında değişmiştir.

Oda sıcaklığında ergimiş tuzlar olarak bilinen iyonik sıvılar yüksek iyonik iletkenlik, iyi termal ve kimyasal kararlılık, alev almama ve buharlaşmama gibi özelliklere sahiptirler. Bu bağlamda Mg ve Mg esaslı alaşımların iyonik sıvılardan ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile üretilebildiğine ilişkin çalışmalar literatürde mevcuttur. Nu Li ve diğ. [115] 1 M Mg(CF₃SO₃)₂ içeren BMIMBF₄ içeren iyonik sıvıdan Mg'un elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ve çözömlendirilmesi davranışlarını araştırmışlardır. Pt, Ni, (butil-metil imidazol bor tetraflorür) paslanmaz çelik ve Ag olmak üzere farklı elektrotlar kullanarak oda sıcaklığında elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, Mg filmi sadece Ag elektrot yüzeyinde biriktirilerek, Ag elektrodunun yüksek birikme ve çözünme verimi ile düşük aşırı potansiyel değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Mg'un sahip olduğu yüksek birikme ve çözünme özelliğine bağlı olarak bu tip çözeltilerin şarj edilebilir Mg pilleri için uygun elektrolitler olduğunu Nu Li ve diğ. [116] belirtmişlerdir.

Ergimiş tuz elektrolizi ile üretilmiş Mg alaşımlarından bir diğeri de Mg-Li esaslı alaşımlardır. Bu alaşımlar ergimiş tuz elektrolizinde özellikle alaşım oluşturmaya ilişkin verdiği bilgiler açısından ilgi çekicidir.

Yan ve diğ. [117] LiCl-KCl ergimiş tuz sisteminde katı Mg elektrot üzerine elektrokimyasal olarak Mg-Li alaşımı sentezleme koşullarını araştırmışlardır. 753 K'de yaptıkları çalışmalar neticesinde uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı kalınlıklarda α , $\alpha+\beta$, β fazlarının oluştuğunu belirtmişlerdir. Alaşımın Li içeriğine bağlı olarak işlem sıcaklığının kontrol edilebildiği sonucuna varmışlardır. Elektroliz sıcaklığında meydana gelen azalmanın, enerji tüketimi ve korozyona karşı korumada önemli bir etkiye sahip

olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, Zhang ve diğ. [118] yaptıkları benzer bir çalışmada ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda Mg-Li alaşımlarını sentezlemişlerdir. Alaşımın oluşum hızının elektroliz sıcaklığı ve katodik akım yoğunluğu ile arttığını belirtmişlerdir. Chen ve diğ. [119] Mg ve Mo olmak üzere iki farklı elektrot üzerine LiCl-KCl ergimiş tuz sisteminden Li^+ iyonunun elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Mg elektrot kullanıldığında, Li^+ iyonunun redüksiyonunun inert Mo elektroda göre daha düşük katodik potansiyel değerlerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Son yıllarda Mg-Li alaşımlarının morfoloji, mekanik özellikler, korozyon direnci gibi performans özelliklerini geliştirmeye yönelik olarak yapılan çalışmalar Al, Zn, Zr ve nadir toprak elementleri ilavesi ile ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle üretimine yoğunlaşmıştır.

Al, Zn, Zr ve nadir toprak elementleri ilavesi ile Mg-Li alaşımlarının mikroyapı, mekanik özellikler, korozyon direnci gibi performans özelliklerinin artırıldığı yapılan çalışmalar ile bulunmuştur. Wei ve diğ. [120] KCl-LiCl-MgCl₂-SmCl₃ sisteminde Mg-Li-Sm alaşımlarının Mo katot üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmesinde sıcaklık ve katodik akım yoğunluğunun akım verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Sm'un ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda (660 °C) elektroliz işleminin gerçekleşebildiği tespit edilmiştir. MgCl₂ konsantrasyonu ve elektroliz parametrelerine bağlı olarak alaşımın Li içeriği kontrol edilerek, Mg, β ve Mg₄₁Sm₅ fazlarını içeren Mg-Li-Sm alaşımları üretilmiştir. SmCl₃ konsantrasyonunun elektroliz işlemi ve oluşan fazlar üzerine etkisi Wei ve diğ. [121] tarafından incelenmiştir. Elektroliz süresi ve SmCl₃ konsantrasyonu ile alaşımın Li ve Sm içeriğinin kontrol edilebildiğini saptamışlardır. Artan Sm konsantrasyonuna bağlı olarak, başlangıçta korozyon direnci artarken daha sonra korozyon direncinde kötüleşme olduğu öne sürülmüştür. Wei ve diğ. [122] Sb⁺³ iyonunun elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Ergimiş tuz elektrolizi LiCl-KCl eriyik sisteminde Al elektrotlar kullanılarak 400 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, KCl-LiCl-MgCl₂-SbCl₃ sisteminde 500 °C'de katot üzerinde Mg-Li-Sb alaşımlarının elektrokimyasal olarak sentezlenmesini araştırmışlardır. Al elektrot kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarda, AlSb metallerarası bileşiği Mo elektrot kullanımında ise Li₃Sb ve Mg₃Sb₂ metallerarası bileşiklerinin oluştuğunu saptamışlardır. Yan ve diğ. [123], LiCl-KCl-MgCl₂-ZnCl₂ sisteminde Mg-Li-Zn

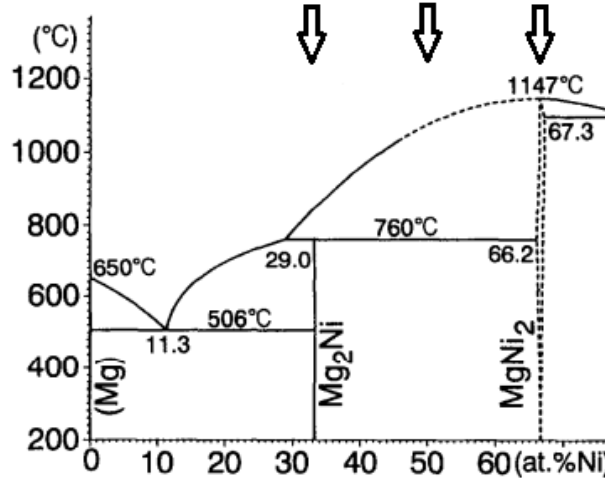
alaşımlarını elektrokimyasal olarak sentezleme koşullarını araştırmışlardır. 673 °C’de katot üzerinde farklı fazları içeren alaşımlar elde edilmiştir. Alaşımın Li ve Zn içeriğinin eriyik sistemindeki $MgCl_2$ ve $ZnCl_2$ konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği ve sonuçta farklı fazları içeren Mg-Li-Zn alaşımlarının elde edilebileceği ifade edilmiştir. Lin ve diğ. [124] LiCl-KCl eriyiğinden Mg-Li-Al-Zn alaşımının 500 °C de hava ortamında Mg-Al-Zn elektrot üzerine sentezlenmesini araştırmışlardır. Han ve diğ. [125] Mg-Li-Ce-La alaşımlarının LiCl-KCl- $MgCl_2$ -KF sisteminden Mo elektrot üzerine sentezlenmesini incelemişler, katodik akım yoğunluğu ve $MgCl_2$ konsantrasyonuna bağlı olarak alaşım bileşimi ve faz yapılarının kontrol edilebildiğini gözlemlemişlerdir.

Literatürde La, Ce, gibi nadir toprak elementlerini içeren Mg alaşımlarının ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile üretilebildiği ve bu alaşımların yüksek korozyon direncine sahip oldukları belirtilmiştir. Shaohua ve diğ. [126] yaptıkları çalışmada, YF_3 , LiF, Y_2O_3 , MgO ergimiş tuz elektrolitinden Mg^{+2} ve Y^{+3} iyonlarının elektrokimyasal olarak biriktirilmesini incelemişlerdir. Mg-Y alaşımlarının tungsten elektrot üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmesinin elektrot-elektrolit ara yüzeyinden iyonların difüzyonu ile kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Diğer yandan, Takenaka ve diğ. [127] Mg alaşımlarının ergimiş tuz elektrolizi ile üretiminde yüzeyinde oluşan Mg ile birlikte La, Nd ve Ce gibi nadir toprak elementlerini içeren oksit filminin alaşımın korozyon direncini arttırdığını belirtmişlerdir. Chen ve diğ. [128] katı Mg elektrot üzerinde Mg-Yb alaşım filminin elektrokimyasal olarak oluşumunu incelemişlerdir. Elektroliz işlemi, 500 °C’de ergimiş LiCl-KCl- $YbCl_3$ sisteminde gerçekleştirilmiştir. Oluşan Mg_2Yb alaşım filminin kalınlığının artışı ile alaşımın korozyon direncinin arttığını belirtmişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MEKANİK ALAŞIMLAMA (MA) DENEYLERİ

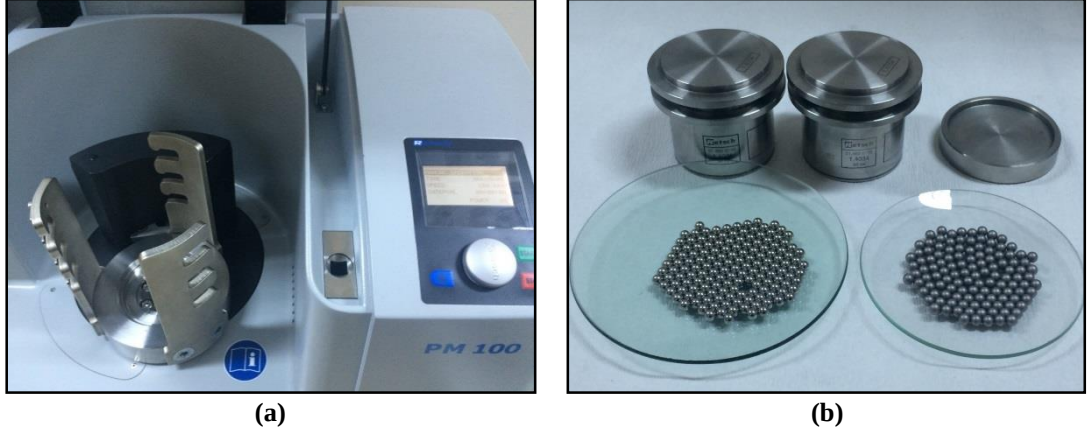
Mekanik alaşımlama deneylerinde kullanılan Mg ve Ni tozları -325 mesh boyutunda ve % 99.8 saflıkta Alfa Aesar (GmbH&Co, Germany) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan toz miktarları çalışma kapsamında incelenen $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{50}Ni_{50}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ kompozisyonlarına uygun şekilde ayarlanmıştır. Eldesi hedeflenen alaşımların Mg-Ni faz diyagramındaki yerleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Mg-Ni ikili faz diyagramı [30].

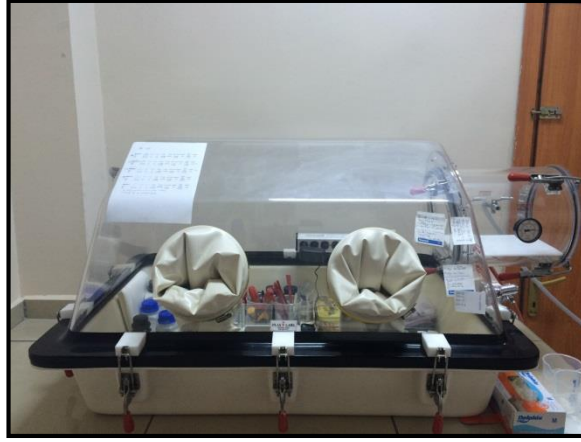
Toplam 3 gr ağırlıkta hazırlanmış toz karışımları, Retsch PM 100 marka gezegen tipi bilyalı öğütücü kullanılarak 500 rpm hızda MA işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 3.2’de MA işlemlerinin gerçekleştirildiği gezegen tipi bilyalı MA cihazı ve alaşımlama elemanları gösterilmiştir. Deneylerde MA ortamı olarak paslanmaz çelik kaplar (12 mL) ve 5 mm çapında paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak bilye/toz oranı 20/1 olarak seçilmiştir. MA ortamından toz karışımına karışabilecek malzeme miktarı, MA kabı ve bilyeler alaşımlama işlemi öncesinde ve sonrasında 0.0001g gram hassasiyetteki analitik terazide (Kern PLJ-N) tartılarak takip edilmiştir. Hazırlanan toz karışımları 10, 20, 40 ve 60 saat olmak üzere dört farklı süre boyunca mekanik alaşımlanmıştır. MA işlemi; 30 dakika saat yönünde, 15 dakika bekletme ve daha sonra 30 dakika saat yönüne ters olacak şekilde döndürülerek tamamlanmıştır. Bu

yöntemle MA ortamının sıcaklığının artması önlenerek, daha homojen yapılar elde edilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.2: Deneylerin gerçekleştirildiği a) Gezegen tipi bilyalı öğütücü (Retsch PM 100), b) Paslanmaz çelik MA kabı (12 mL) ve bilyalar (5mm).

Tozların havayla teması sırasında oksidasyonu ve oluşabilecek oksitleri önlemek için MA işlemleri yüksek saflıktaki Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan tozların yüksek saflık, oksidasyon potansiyeli gibi özelliklerinden dolayı MA sırasında tozların hava ile temasından oluşabilecek kirliliği/oksidasyonu önlemek amacı ile numune hazırlanma işlemlerinin tümü Şekil 3.3’de gösterilen “Plaslabs™ (818-GB&GBB)” marka inert atmosfer kabininde gerçekleştirilmiştir. Bir vakum pompası yardımıyla kapalı ortam kutusundaki hava vakumlandıktan sonra yüksek saflıkta Ar gazı geçirilmiş ve bu işlem 5-7 kez tekrarlanarak inert çalışma ortamı ($< 1\text{ppm O}_2$) sağlanmıştır. İnert atmosfer kabininde hazırlanan tozlar bilyalarla birlikte MA kabına yerleştirildikten sonra, kap sıkıca kapatılarak ortamın hava ile teması kesilmiştir. Tozların MA ortamından alınarak, karakterizasyon çalışmaları için hazırlanması ve depolama deneyleri için çalışma elektotlarının hazırlanma işlemleri de inert atmosfer kabininde Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu zaman aralığında alaşımlama ortamı soğuk kaynamaya karşı kontrol edilerek, belirli periyotlarda kazıma işleminden sonra MA işlemine devam edilmiştir.



Şekil 3.3: İnert atmosfer kabini (Plaslabs™).

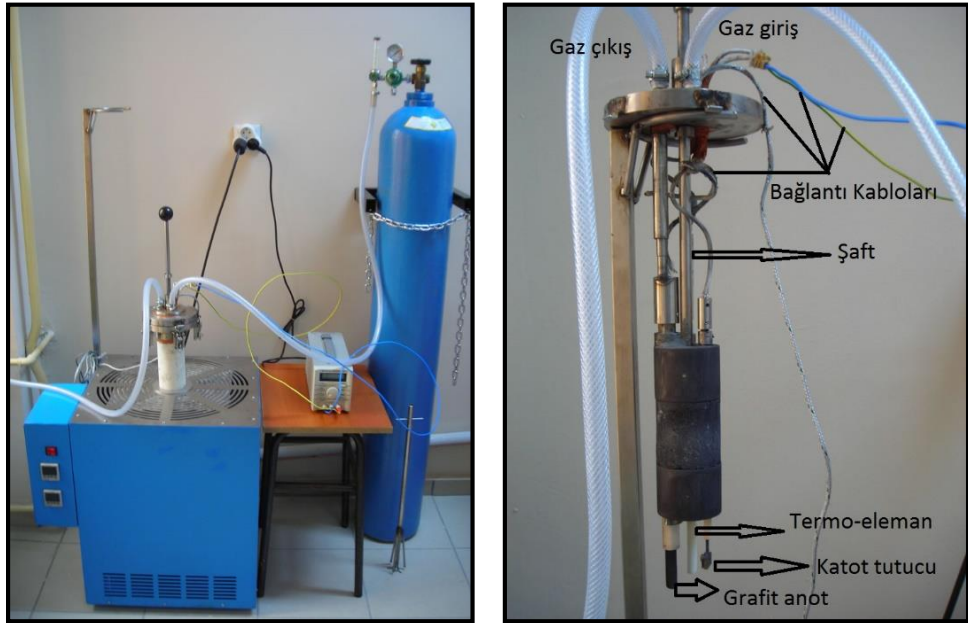
3.2. ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ (ETE) DENEYLERİ

Ergimiş tuz elektrolizi deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve anot - katot düzeni Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Deneylerde elektrolit olarak kullanılan tuz karışımları inert atmosfer kabini içerisinde, koruyucu Argon atmosferi altında hazırlanmış, sonrasında bu tuz karışımları önce 125 °C ardından da, 250 °C’de toplam 3 saat süreyle vakum etüvünde su giderme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler fırın ısıtma ve soğutma süreleri dâhil olmak üzere koruyucu Ar atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin gerçekleştirildiği grafit pota (iç çap: 58 mm, yükseklik 100 mm), 600 mm uzunluğundaki yüksek safiyetteki alümina tüp içerisinde konumlandırılmıştır (Şekil 3.4a). Elektrot takımını taşıyan ana kapak, fırın üstüne kapatılarak sistem deneye hazır duruma getirilmiştir. Sistemde; 6 mm çapında grafit çubuk sabit anot olarak kullanılırken, her deneyde değişebilecek şekilde elektrolitik safiyette 1 cm² yüzey alanına sahip Ni plaka katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 3.0 cm olacak şekilde tüm deneylerde sabit olarak alınmıştır (Şekil 3.4b). Ni elektrotlar deney öncesi polisaj, yağ giderme gibi ön işleme tabi tutularak taban malzemesi elektroliz işlemine hazır hale getirilmiştir. Deney sıcaklıkları elektrolit içerisine daldırılan bir termo-eleman ile kontrol edilmiştir. Deneysel çalışmalarda maksimum hidrojen depolama özelliğine sahip alaşım üretimi için optimum şartlar araştırılmıştır. İncelenen parametreler elektrolit bileşimi, sıcaklık ve akım yoğunluğudur.

Deney öncesi 2.2 V değerinde bir saat süreyle bir ön elektroliz işlemi yapılarak tuz karışımı tam su giderme işlemine tabi tutulmuştur. Ön elektroliz sonrasında çalışma

sıcaklığına gelen tuz karışımına elektrod takımı üst kapak üzerindeki piston kolu yardımıyla daldırılarak siteme deney şartlarına uygun akım verilerek deney başlatılmıştır. Deneyler galvanostatik şartlarda bir saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Anot yüzeyinde elektroliz süresince anodik reaksiyon uyarınca meydana gelen Cl_2 gazının elektrolit içerisine dağılmasını engellemek, oluşan gazın fırın dışına süratle alınmasını sağlamak amacıyla grafit anot ve üzerine giydirilen alümina tüp tasarımı bu amaca uygun olarak yapılmıştır. Deney sürecinde sadece hücre voltajı ölçülerek, katot polarizasyon değişimi ölçülen hücre voltajı üzerinden yorumlanmıştır.



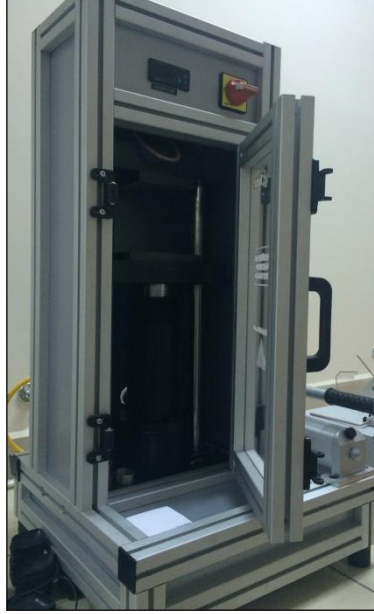
Şekil 3.4: a) Ergimiş tuz elektrolizi deneylerinin gerçekleştirildiği sistem: b) Anot-Katot, termo-eleman, şaft.

Deney süresi sonunda akım kesilerek, elektrotlar hidrolik sistem yardımıyla ergimiş tuz banyosundan yukarı çekilerek sabitlenmiş, fırının Ar atmosferinde oda sıcaklığına soğumasından sonra dışarı alınmıştır. Elektrot üzerindeki fazla kimyasallar temizlenerek, vakum etüvünde kurutulmuş ve karakterizasyon çalışmaları için inert atmosfer kabini koşullarında (< 1 ppm oksijen) saklanmıştır.

3.3. SOĞUK PRESLEME

İster mekanik alaşımlama ister ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle üretilmiş olsun çalışma elektrodları 0.15 g alaşım elementi ile 0.45 g Ni tozunun karışımından (ağırlıkça 1:3 oranında) elde edilmiştir. Çalışma elektrodları; tek eksenli hidrolik preste

10 mm çapında paslanmaz elik kalıp kullanılarak, 5 ton cm^{-2} basınç altında preslenmiştir. 1.7 - 2.0 mm arasında değişen kalınlıkta ve 10 mm çapında peletler elde edilmiştir. şekil 3.5’de çalışma elektrodu preslemede kullanılan soğuk pres cihazı (MSE-Manual Pres) gösterilmiştir.



şekil 3.5: Soğuk pres cihazı (MSE-20 ton).

3.4. DENEYSEL ALIşMALARDA KULLANILAN ANALİZ TEKNİKLERİ

3.4.1. Elektrokimyasal Analiz Teknikleri

3.4.1.1. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Testleri

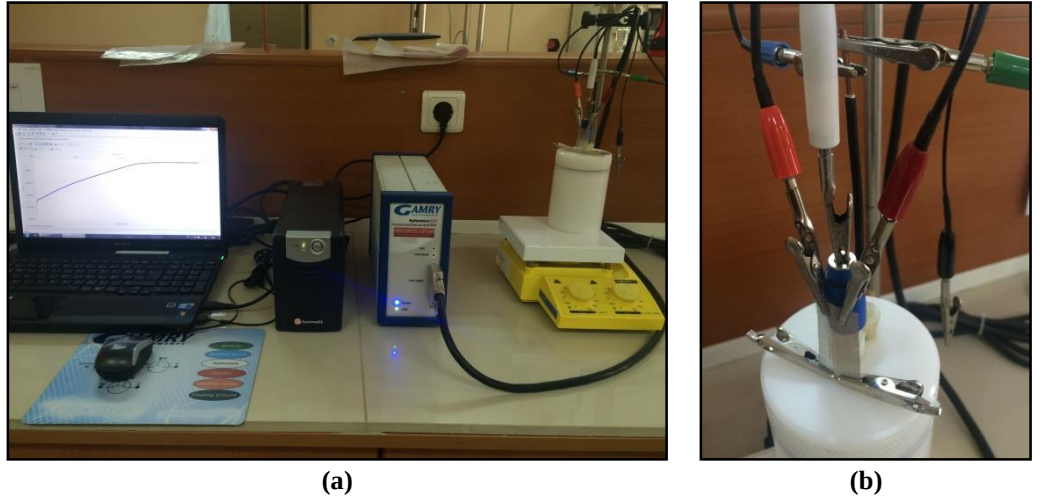
Elde edilen alaşımların şarj/deşarj çevrim kapasiteleri, geri bırakım hızı (şarj/deşarj kinetiği), çevrim ömrü gibi hidrojen depolama karakteristikleri elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal lmler, Gamry Ins. Reference 600 RZA marka potenstiyostat/galvanostat cihazında PWR800 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. şekil 3.6’da Mg esaslı hidrojen depolama alaşımlarının elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat/galvanostat gösterilmiştir.

şarj/deşarj deneyleri 6 M KOH zeltisinde 25 °C’de üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir (şekil 3.6b). şarj akım yoğunluğu 100 mA g^{-1} ’dir ve şarj, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyel değerine kadar yapılmıştır. Deşarj işlemi ise 25 mA g^{-1} akım yoğunluğunda -0.6 V (Hg/HgO) potansiyel (cut off voltage) değerine kadar

gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrod olarak NiOOH/Ni(OH)₂ ve referans elektrot olarak Hg/HgO kullanılmıştır. Şarj ve deşarj kapasitesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [31,61,93].

$$Q_{\text{şarj/deşarj}} = I.t \quad (3.1)$$

I, şarj veya deşarj akımı (mA), t, şarj /deşarj süresi (saat, h) olarak verilmektedir. Hesaplamalarda elektrodun toplam ağırlığı değil aktif alaşım ağırlığı kullanılmıştır. Çünkü alaşıma eklenen Ni tozlarının hidrojen depolama özelliği yoktur. Hazırlanan elektrotlara ilave nedeni uygulanan akımı alaşım içerisine etkin bir şekilde dağıtmaya yardımcı olmaktadır.



Şekil 3.6: a) Elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat/galvanostat (Gamry Instruments-R600-ZRA). b) Üç elektrotlu elektrokimyasal test hücresi.

Alaşımların çevrim kararlılığı, kapasite koruma oranıyla incelenmektedir. Alaşımların kapasite koruma oranları aşağıdaki formülle hesaplanarak bulunmuştur [81,83,86,90].

$$\text{Kapasite Koruma Oranı (\%)} = C_n / C_{\text{maks.}} \times 100 \quad (3.2)$$

$C_{\text{maks.}}$ = İlk deşarj kapasitesi, C_n = n. Şarj/deşarj çevrim adımıdaki deşarj kapasitesi olarak tanımlanmaktadır.

3.4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik

Polarizasyon Ölçümleri

Şarj edilmemiş Mg-Ni esaslı alaşımların potansiyodinamik polarizasyon davranışı Gamry Ins. Reference 600 potansiyostat/galvanostat/ZRA model cihaz (Şekil 3.6) ve

DC 105 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şarj edilmiş alaşımın kapasitesinin % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj edildiğinde yapılan empedans ölçümleri ise aynı cihaz üzerinde EIS 300 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki test, elektrokimyasal şarj/deşarj deneylerinin gerçekleştirildiği 3 elektrotlu elektroliz hücresi içerisinde 6 M KOH çözeltisinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümlerinden önce elektrot ölçüm yapılacak olan potansiyelde 1 saat potansiyostatik olarak tutulmuştur. Frekans aralığı 2 mHz - 20 kHz'dir ve 5 mV uyarı potansiyelinde empedans ölçümleri yapılmıştır. Potansiyodinamik polaizasyon eğrileri Polarizasyon eğrileri - 0.2 ile + 0.6 V aralığında ve 1 mVs⁻¹ 'lik tarama hızında yapılmıştır. Polarizasyon eğrileri alaşımların 1 saat süreyle çözelti içerisinde bekletilerek açık devre potansiyeli sabit değere ulaşmasından sonra çizilmiştir.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) – Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizleri

MA ve ETE olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak üretilen Mg-Ni esaslı alaşım tozlarının üretim parametreleri-morfoloji ilişkilerini tespit etmek amacıyla taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntüler alınmıştır. Toz numunelerinin görüntü analizlerinde JEOL JSM 5600 ve JEOL JSM 5410 marka taramalı elektron mikroskopları kullanılmıştır. SEM analizi ile toz numunelerin partikül şekli, boyutu ve birbirleri ile konumları gibi mikroyapı özellikleri hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir. ETE yöntemiyle üretilen Mg-Ni alaşımlarının yarı-kantitatif elementel analizleri EDS (iXRF 500) cihazında, SEM görüntüleri üzerinde tüm yüzeyden yapılan EDS analizleri ile yapılmıştır.

3.4.3. X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Analizi

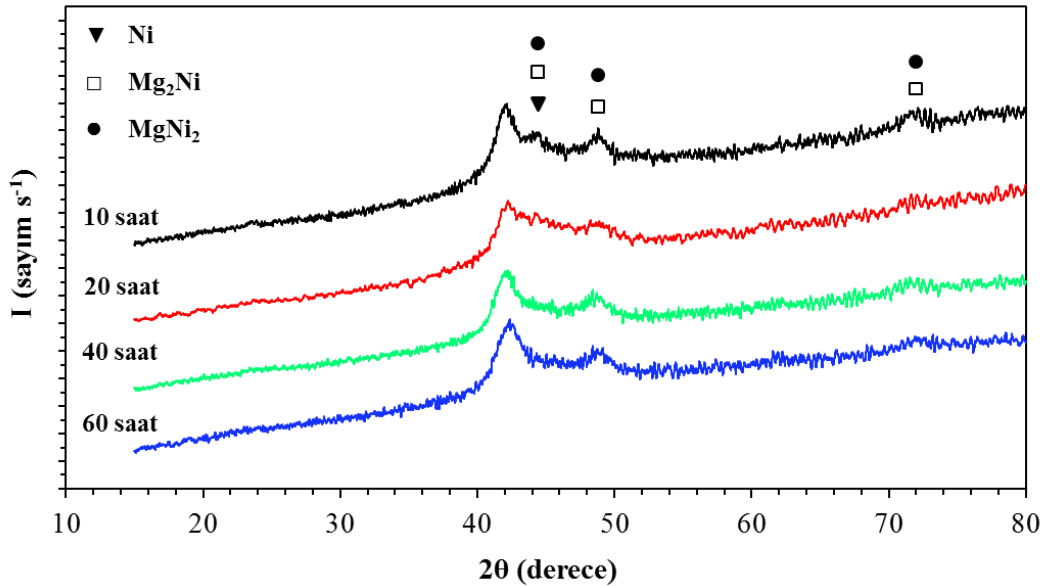
Hidrojen depolayıcı Mg-Ni esaslı alaşım tozlarının faz yapıları X-ışını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir. Toz numunelerin X-ışını difraksiyon analizleri (XRD) Cu-K α_1 ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$) monokromatik X-ışını kullanılarak Rigaku–Miniflex marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. MEKANİK ALAŞIMLAMA DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.1.1. Alaşımların Yapısal ve Morfolojik Özellikleri

Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları Şekil 4.1’de verilmiştir. MA sürelerine bağlı üretilen tüm alaşımların XRD analizlerinde yaklaşık $2\theta = 42^\circ$ ’de amorf/nanokristalin yapıyı gösteren geniş pikler mevcuttur [90, 129]. 10 saatlik $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımına ait XRD grafiğinde amorf yapıyı ifade eden geniş pikin yanında $MgNi_2$ (ICDD 65-2227) ve Mg_2Ni (ICDD 65-6525) ile uyumlu pikler görülmektedir. Bu sonuç, 10 saat MA sonunda amorf yapı oluşumunun başladığını ancak tamamlanmadığını göstermektedir. $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımı 10 saat MA sonunda amorf/nanokristalin yapıdadır.

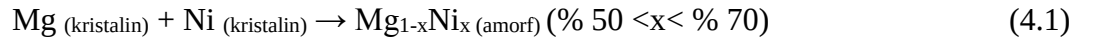


Şekil 4.1: Farklı sürelerde MA ile üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları.

MA süresi 10 saatten 20 saate arttırıldığında Şekil 4.1’den görüldüğü gibi alaşımdaki $2\theta = 42^\circ$ civarındaki pik genişlemekte ve şiddeti azalmaktadır. Mg_2Ni ve/veya $MgNi_2$ fazlarına ait pikler ise tamamen kaybolmaktadır. 20 saat MA sonunda alaşımın tamamen

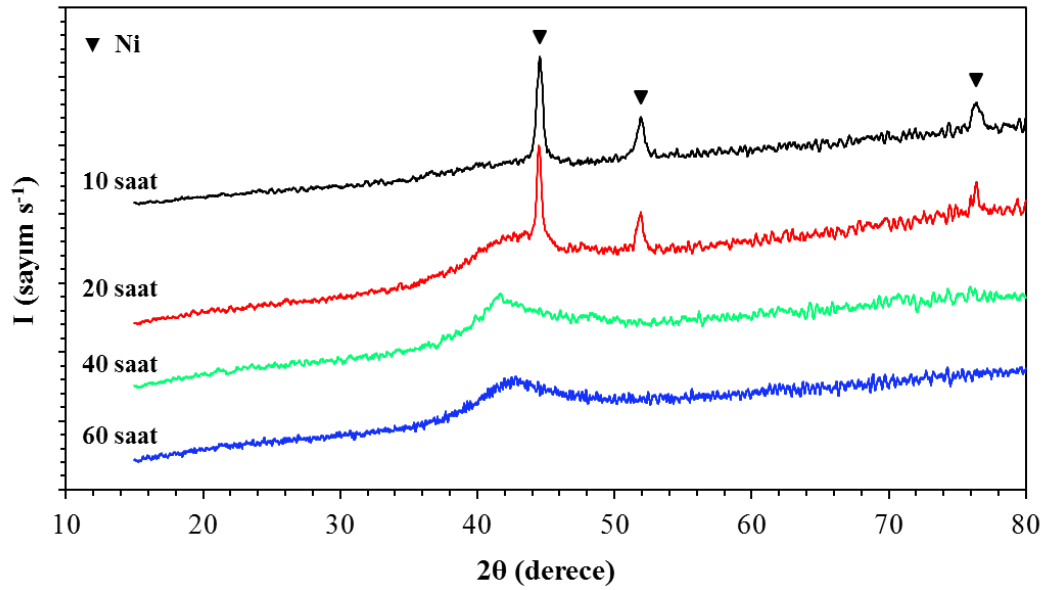
amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. MA süresinin 40 ve 60 saate arttırılması ile amorf yapıya ait piklerin belirginleştiği saptanmıştır.

Mg-Ni faz diyagramına göre (Şekil 3.1) Mg_2Ni (atomsal % 33 veya ağırlıkça % 55 Ni) ve $MgNi_2$ (atomsal % 67 veya ağırlıkça % 83 Ni) olmak üzere iki ara intermetalik bileşik mevcuttur. Bunlardan $MgNi_2$ bileşiği 1147 °C’ de sıvı fazdan doğrudan oluşmaktadır (uyumlu eriyen bileşik). Mg_2Ni fazı 760 °C’de $S + MgNi_2 \rightleftharpoons Mg_2Ni$ peritektik reaksiyonuna göre oluşmaktadır (uyumsuz eriyen bileşik). $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımı, $MgNi_2$ bileşiğinin stokiyometrik bileşimindedir. 10 saat MA süresinden itibaren gözlenen amorflaşmadan dolayı pik pozisyonları her iki faza uygun olmaktadır. Literatürde [96] Ni içeriği yüksek Mg-Ni alaşımlarında amorflaşma reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibi açıklanmıştır.



Mg ve Ni tozlarının mekanik olarak alaşımlanması sonucunda kristalin yapılar oluşmadan, alaşımin doğrudan amorf yapıda oluşumu mümkündür. Ayrıca, $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının yüksek Ni içeriğinin, amorf yapı oluşumu için gerekli MA süresinin düşmesine neden olduğu saptanmıştır [96].

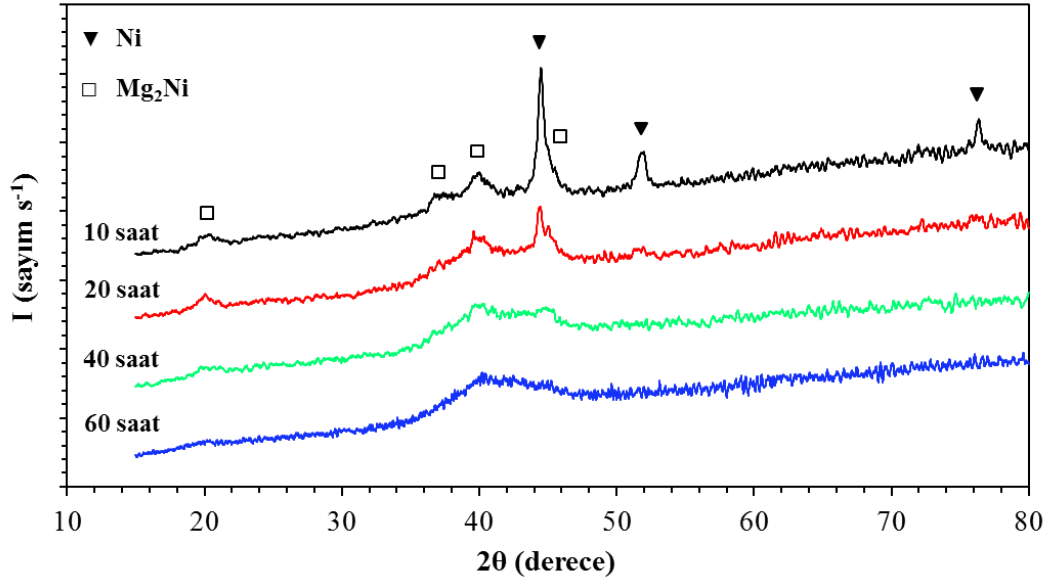
Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarına ait XRD diyagramları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. 10 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımına ait 2θ değerleri 44.505°, 51.844° ve 76.366° Ni pikleri (ICDD 04-0850) ile uyumludur. Bu durum, 10 saat MA süresi sonunda, yapı içerisinde Ni’in çözünmediğini göstermektedir. Amorflaşmaya işaret eden ve $2\theta = 42^\circ$ ’de kendini gösteren geniş pike 10 saat alaşımlama sonunda rastlanmazken, 20, 40 ve 60 saat alaşımlama süreleri sonunda üretilen alaşımlarda söz konusu pik gözlenmiştir. 20 saat MA ile üretilen alaşımın XRD diyagramı incelendiğinde, 42° civarındaki geniş pikin yanısıra Ni pikleri de belirgin olarak görülmektedir. Bu sonuç, 20 saat MA süresinin amorf/nanokristalin yapıyı elde etmek için yeterli fakat anafaz içinde Ni’in tamamen çözünmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. 40 ve 60 saatlik MA sonucunda, MA süresinin artması ile Ni piklerinin tamamen kaybolması, yapı içerisinde Ni’in tam olarak çözündüğünü göstermektedir (Şekil 4.2). Bu sonuçlara göre 40 ve 60 saatlik MA sonunda elde edilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımları tamamen amorf özelliktedir ve yapısında çözünmemiş element bulunmamaktadır.



Şekil 4.2: Farklı sürelerde MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları.

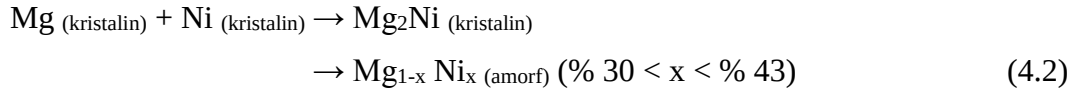
Tüm MA sürelerinde yapı içerisinde Mg_2Ni ve $MgNi_2$ fazlarına rastlanmaması bu fazları oluşturacak çekirdeklenmenin engellendiğini göstermektedir. Bu seride elde edilen amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının doğrudan elementel Mg ve Ni toz karışımının amorflaşması sonucu oluştuğu önerilmektedir [96,130].

Şekil 4.3’de $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşım tozlarının farklı MA sürelerindeki XRD analizleri verilmiştir. 10 saat MA süresi sonunda üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımına ait XRD analizinde görülen piklerin 2θ değerleri, Mg_2Ni pikleri (ICDD 65-6525) ve Ni pikleri (ICDD 04-0850) ile uyumludur. Piklerin şiddeti ve genişliği göz önüne alındığında Mg_2Ni fazının 10 saatten önce oluştuğu söylenebilir. Bundan dolayı, 10 saat MA süresi Mg_2Ni fazının oluşması için yeterli olmaktadır. MA süresinin 20 saate çıkması ile keskin Ni pikleri ve Mg_2Ni fazına ait pik şiddetlerinin azaldığı ve/veya tamamen kaybolduğu görülmektedir. 20 saat MA sonunda alaşımın XRD analizinde; Mg_2Ni fazının kristalin yapısını kaybettiği, amorf yapıyı gösteren geniş pikler oluştuğu ve Ni’in anafaz içinde yüksek oranda çözünmüş olduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlama süresinin artması ile yani 40 ve 60 saat MA sonunda $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında amorf yapıyı gösteren 42.5° civarında yayvan bir pike sahip olduğu XRD diyagramlarında görülmektedir. Söz konusu geniş pikler, ortalama tane boyutunun küçüldüğünü ve tanelerde gerilim depolandığını göstermektedir. 40 ve 60 saat MA sürelerinde elde edilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının XRD diyagramlarında Ni piklerinin görülmemesi, Ni’in anafaz içerisinde tamamen çözüldüğünü göstermektedir.



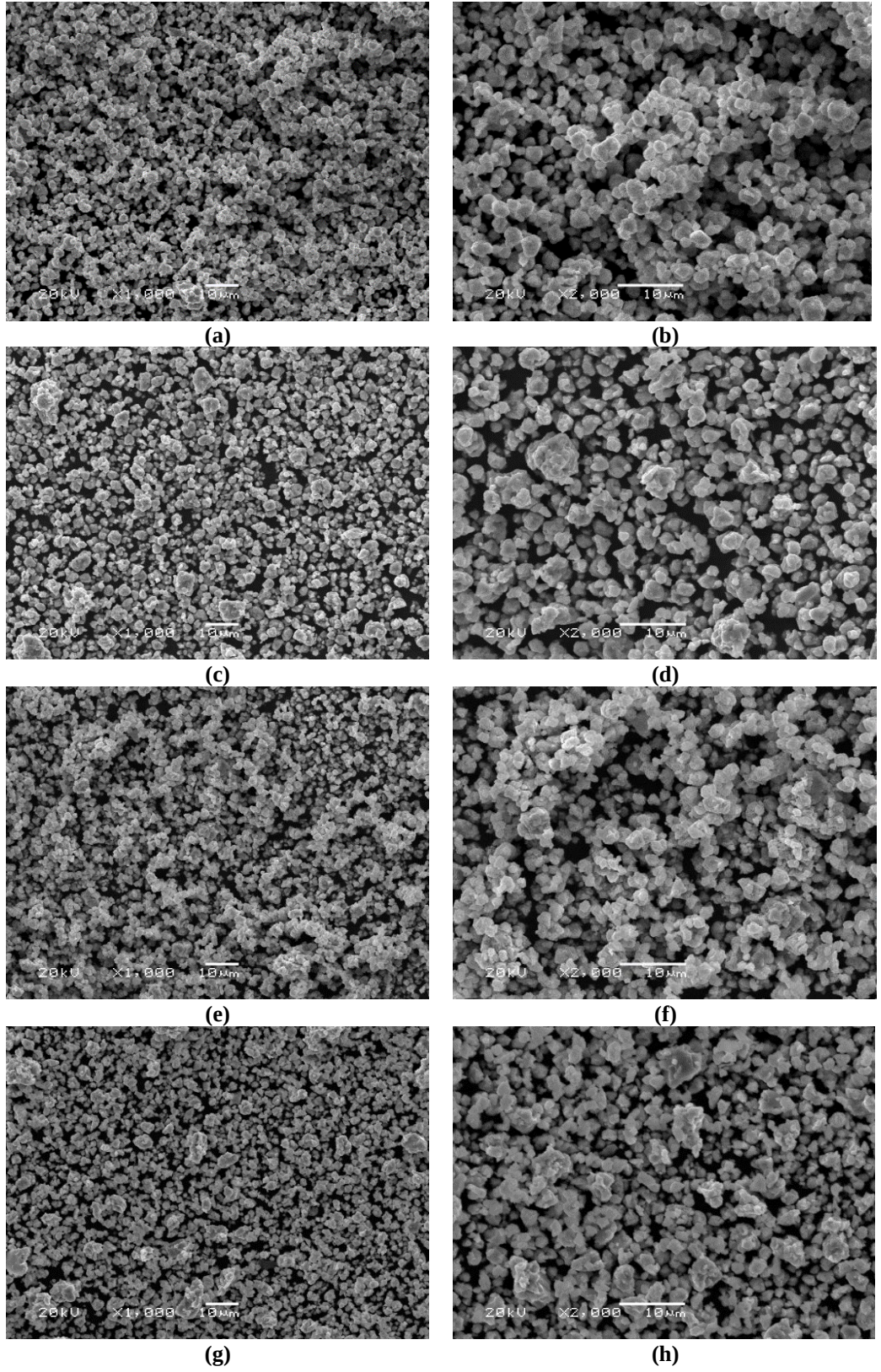
Şekil 4.3: Farklı sürelerde MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşım tozlarına ait XRD diyagramları.

$Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında yüksek MA sürelerinde görülen amorf yapıların, Mg_2Ni fazının kaybolması ile oluştuğu söylenebilir. Bu durum, MA sürecinde oluşan deformasyondan dolayı artan arayüzey enerjisinin etkisi ile kararsız Mg_2Ni fazının amorf yapı içine çökmesi şeklinde açıklanmıştır. Başka bir ifade ile Reaksiyon 4.1'in aksine, yüksek Mg içeriğine sahip alaşımlarda amorflaşma reaksiyon mekanizması Reaksiyon 4.2'ye açıklanmaktadır [96,97].



Farklı MA sürelerinde elde edilen XRD diyagramları incelendiğinde, alaşım tozlarında mekanik alaşımlama süresinin artması ile kristal boyutunun azalması ve latis gerilmelerinin artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinde azalma ve piklerde genişleme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bunun temel nedeni, mekanik alaşımlama süresince artan iç gerilmeler, oluşan tekrar kristallenme ve yüksek plastik deformasyondur. Mekanik alaşımlama işleminin etkisi ile belli bir MA periyodundan sonra kristal yapı tamamen bozularak malzemeler amorf yapıya dönüşmektedir [93,94,131,132].

Mg-Ni esaslı alaşımlara ait SEM çalışmalarında MA süresi ve toz kompozisyonun toz morfolojisine etkisi incelenmiştir. SEM çalışmalarında 10, 20, 40 ve 60 saat MA'lanmış numuneler 1000x ve 2000x büyütmelede incelenmiştir. $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşım tozlarının SEM görüntüleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

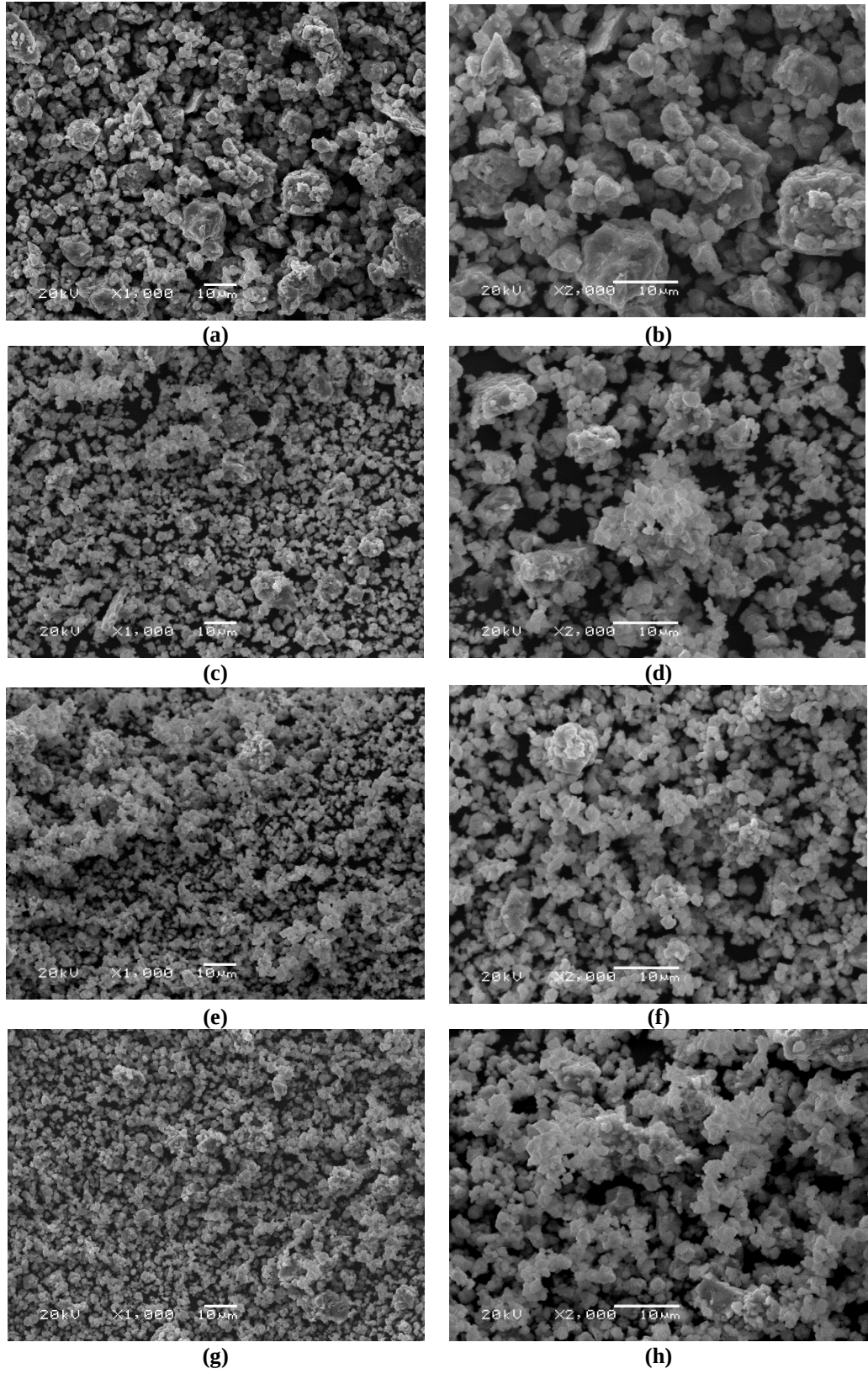


Şekil 4.4: Farklı sürelerde MA ile üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri; a,b) 10 saat c,d) 20 saat e,f) 40 saat g,h) 60 saat.

10 saat MA sonunda üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşım tozları homojen (Şekil 4.4a) ve küresel formu zorlayan tane yapısına sahiptir (Şekil 4.4b). 10 saat MA süresinden sonra, iri taneli partiküllerin kırılması ile oluşan ince tane yapısındaki tozların 20 saat MA sonunda aglomere olarak tozun ortalama tane boyutunun armasına neden olmuştur. Alaşım tozlarının morfolojisindeki değişim, mikro dövme, kırılma ve sonucunda meydana gelen aglomerasyondan kaynaklanmaktadır. 20 ve 40 saatlik MA ile üretilen alaşım tozları içerdikleri ince yapıdaki toz partikülleri ve bu partiküllerden oluşan aglomere yapılar dolayısıyla benzerlik göstermektedirler (Şekil 4.4d ve f). 60 saat MA süresi için tozların diğer MA sürelerine göre daha ince ancak daha fazla aglomere yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.4h).

MA sürelerine göre elde edilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.5’de gösterilmiştir. 10 saat MA ile elde edilen alaşım morfolojisi iri/kaba tanelerin mekanik olarak birbirine bağlanması ve kaynaması sonucunda aglomere olmuş yapılar şeklindedir. Yapıda ince taneli tozların yanında yoğun olarak iri partiküllerin varlığı gözlenmektedir (Şekil 4.5a ve b). Düşük MA sürelerinde relatif ince taneli partiküllerin sınırlı olmasının nedeni, bilyalar arasında toz partiküllerinin hapis olarak tutulmasıdır. Yapının homojen bir boyut dağılımı gösterememesi, kısa süreli alaşımlama sürecinde bilye arasındaki sıkışan bu tozların serbestleşememesidir. Çarpışma ile oluşan darbe kuvveti, özellikle büyük boyutlu tanelere etki ederken, küçük taneler birbiri ile kaynama eğilimindedir. MA işlemi sırasında, büyük partiküller kırılır ve ufalanırken, küçük partiküllerin boyutları aynı kalır veya çok az değişir. 20 saatlik MA süresinde 10 saatlik MA ürününe göre aglomere olan taneciklerin boyutu küçülmüştür. Taneler köşeli yapıda ve düzensiz ince toz partikülleri şeklindedir (Şekil 4.5c ve d). 40 saate çıkan MA ürününün morfolojisinde büyük bir değişiklik olmamakla birlikte aglomere olan taneciklerin boyutu küçülmüş ve taneler küresel formu zorlayan yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.5e ve f). 60 saatlik MA ile elde edilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım toz yapıları, 40 saatlik MA tozlarına benzer özellikler göstermektedir (Şekil 4.5g ve h).

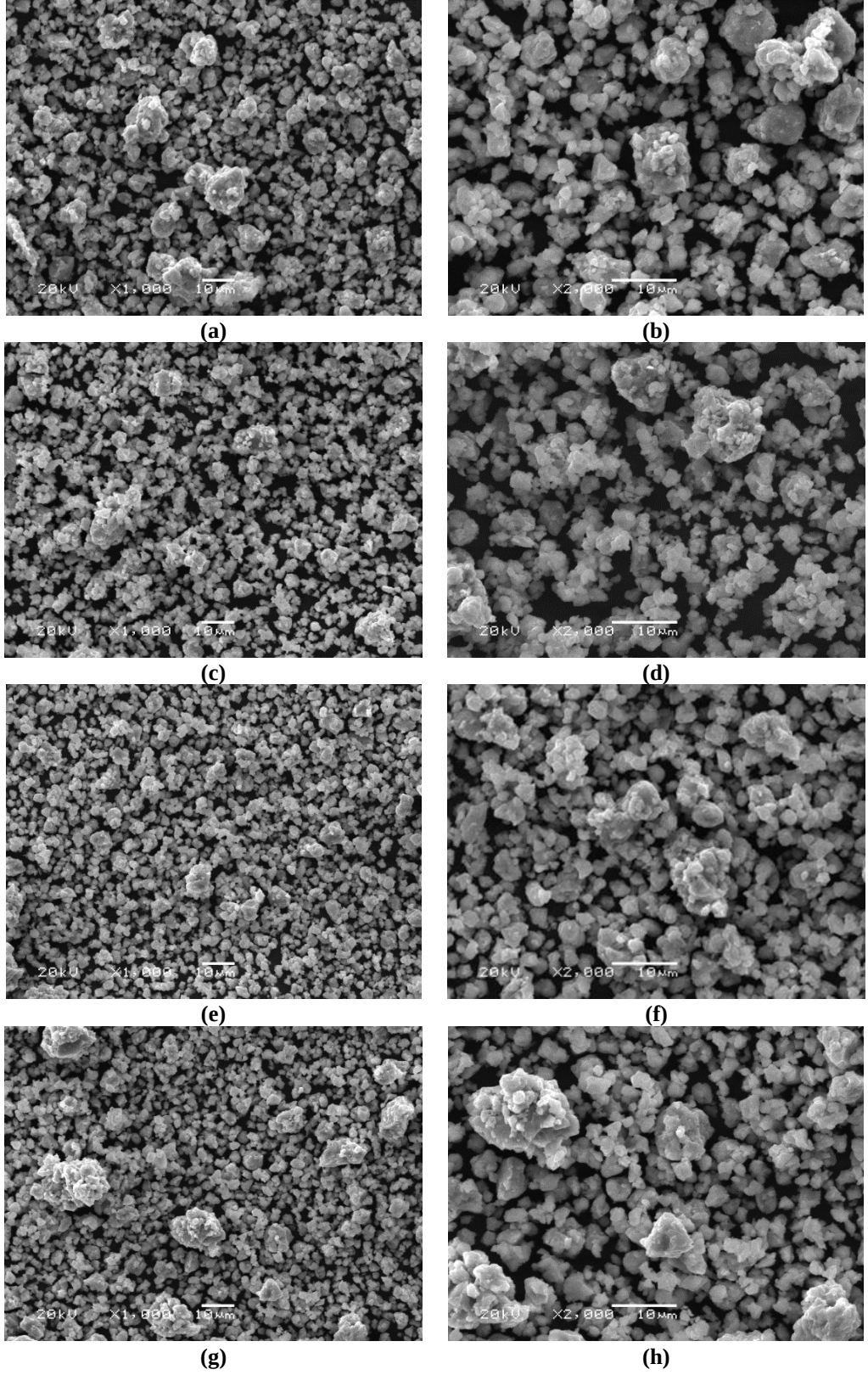
10 ve 20 saat MA ile üretilen tozlarda, aglomere olmuş partiküller 40 ve 60 saat MA sonucu dağıtılabilmıştır. Şekil 4.5’den görüldüğü gibi 20, 40 ve 60 saat MA ile hazırlanan toz numunelerinde, partikül boyutunun 10 saatlik MA göre önemli ölçüde incelendiği ve toz partiküllerinin ortamda homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4.5: Farklı sürelerde MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri; a,b) 10 saat c,d) 20 saat e,f) 40 saat g,h) 60 saat.

Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşım tozlarının SEM görüntüleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere tüm alaşımlama sürelerinde elde edilen alaşım mekanik alaşımlandırma ile üretilen tipik toz morfolojisine sahiptir. $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımı için tozların diğer numunelere göre daha fazla aglomere yapıda olduğu görülmektedir. 10 saat MA sonunda toz morfolojisi iri/kaba taneli yapı şeklindedir (Şekil 4.6a ve b). 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımları ince taneli tozların mekanik olarak birbirine bağlanması ve kaynaması sonucunda aglomere olmuş yapılar şeklindedir (Şekil 4.6c ve f). MA süresinin 10 saatten 20 saate artması sonucunda aglomere olan taneciklerin boyutu küçülmüştür. 20 saat (Şekil 4.6d), 40 saat (Şekil 4.6f) ve 60 saat (Şekil 4.6h) MA ile üretilen toz numuneler içerdikleri ince yapıdaki toz partikülleri, bu partiküllerden oluşan aglomere yapılar dolayısıyla birbirine büyük oranda benzemektedir. MA süresinin 60 saate artması ile yapıda aglomerasyonlar sonucu oluşmuş büyük boyutlu partiküller belirgin olarak görülmektedir.

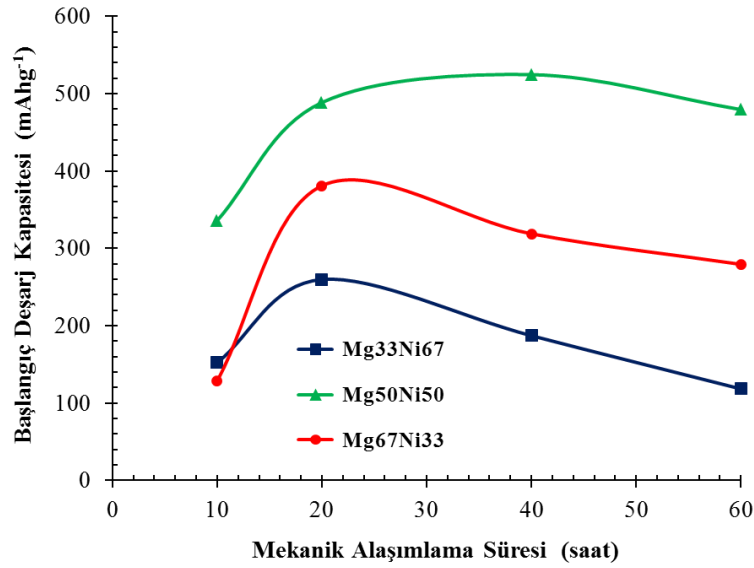
MA sonunda elde edilen son partikül boyutu, tekrarlı kırılma (parçalanma) sonucunda oluşmaktadır: toz partikülleri, tekrarlı biçimde düzleştirilir, soğuk işlemle birbirine bağlanır, kırılır ve tekrar kaynar. MA işlemi süresince birbirini tekrar eden soğuk kaynama ve kırılma sonucunda aktif yüzeyler meydana gelmektedir. Artan süreye bağlı olarak, tane yapısının incelenmesi ve bunun sonucunda yüzey alanı artarak yüksek yüzey alanı/hacim oranına neden olmaktadır. Bu durum, hidrojenin ayrışması ve yapı içerisine penetrasyonunu kolaylaştırmaktadır. MA işlemi süresince deformasyonla birlikte tane sınırları, dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları gibi kristal yapı hataları oluşarak amorf fazın serbest enerjisinin artmasına neden olmaktadır. MA süresinin artması ile azalan tane boyutu, artan kristal yapı hataları, düzensizlikler ve iç gerilmelere bağlı olarak, hidrojenin şarj/deşarj reaksiyonlarını hızlandırması sonucunda kapasiteyi arttırmaktadır. Bununla birlikte, ince partiküller iri/ kaba taneli yapılara göre daha yüksek difüzyon hızına sahiptir. MA süresinin artması ile incelen mikro yapı difüzyon mesafelerinin azalmasına neden olmaktadır. Artan difüzyon hızı ve azalan difüzyon mesafesi hidrür oluşum oranını arttırmaktadır [92,93,97].



Şekil 4.6: Farklı sürelerde MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri; a,b) 10 saat c,d) 20 saat e,f) 40 saat g,h) 60 saat.

4.1.2. Alaşımlarının Mekanik Alaşımlama Süresine Bağlı Olarak Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Karahlığı

Çalışmanın bu aşamasında, MA yöntemi ile üretilen üç farklı Mg-Ni esaslı alaşımların deşarj kapasitesine MA süresinin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7’de $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{50}Ni_{50}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının başlangıç deşarj kapasiteleri MA süresine bağlı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.7: MA süresinin $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{50}Ni_{50}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında başlangıç deşarj kapasitesine etkisi.

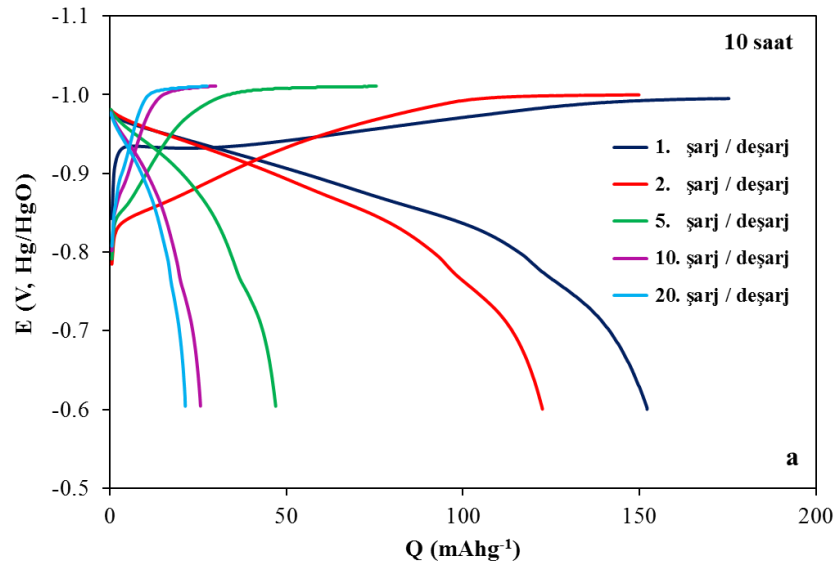
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi 20 saat MA süresine kadar tüm alaşımların deşarj kapasitelerinde net bir artış görülmektedir. $Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında en yüksek deşarj kapasitesi değerleri 20 saat MA sonucunda görülmektedir. 60 saate arttırılan MA sürelerinde başlangıç deşarj kapasite değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu iki tip alaşım elektrodunun artan MA süresine bağlı olarak kapasite değişimi birbiri ile aynıdır. $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı ise diğer iki alaşım elektrodundan farklı olarak 40 saat sonunda en yüksek deşarj kapasitesine sahiptir. Bununla birlikte, $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında 20 ve 60 saat sonunda elde edilen kapasite değerleri de yüksek olup birbirine yakındır.

Elektrokimyasal galvanostatik şarj/deşarj, depolanan hidrojen kapasitesini belirlemede etkin bir yöntemdir. Şarj/deşarj potansiyel eğrileri, metal hidrür yapısının oluşumu sürecindeki reaksiyonların bir sonucudur.

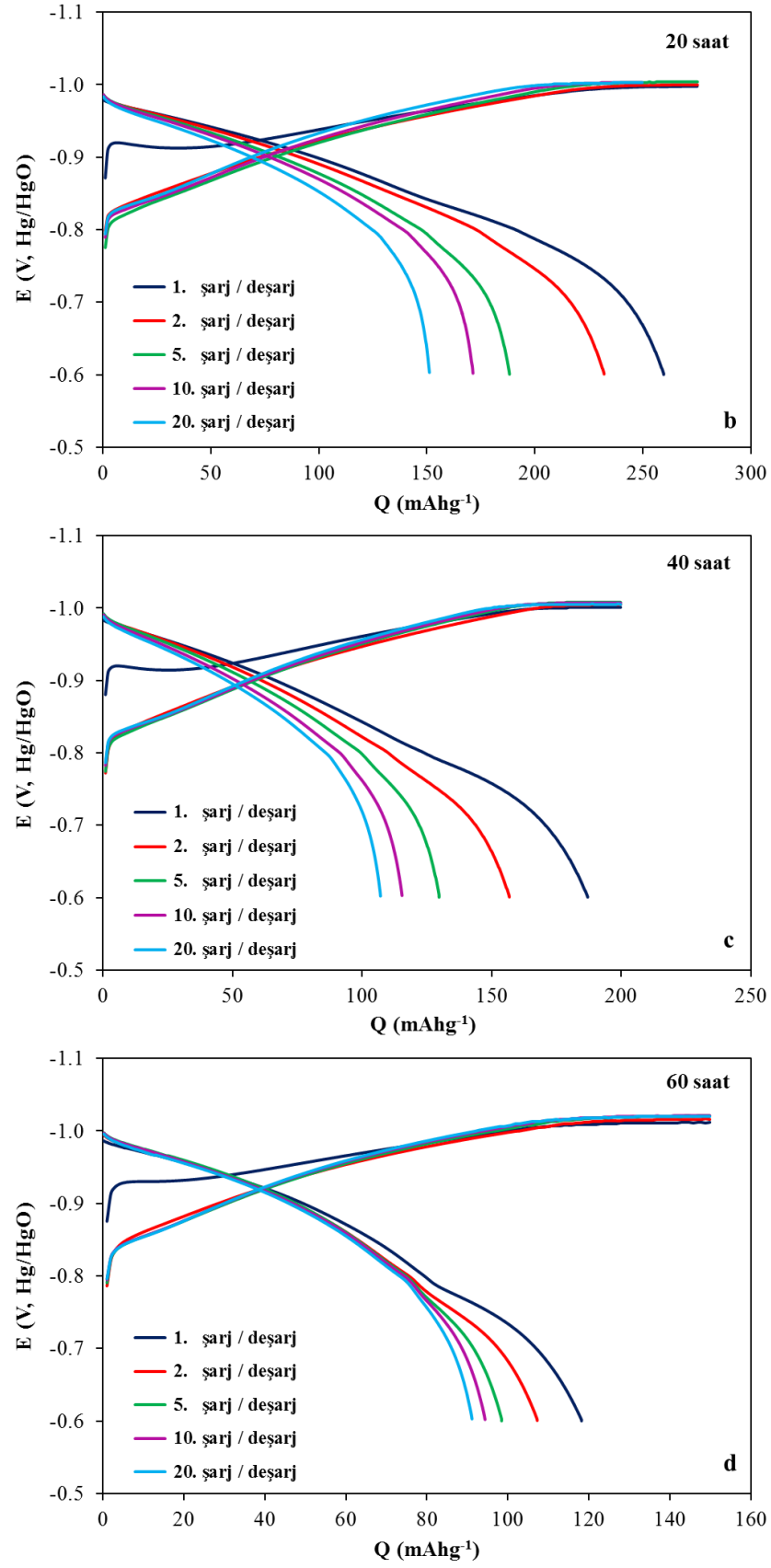


x, metal hidrürün hidrojen çözünürlüğünü ve şarj esnasındaki kapasiteyi belirleyen elektron akışını gösterir. Eğer metal hidrürün hidrojen çözünürlüğü düşük ise, kısa bir potansiyel eğrisine sahiptir [26]. Uzun ve yatay şarj/deşarj potansiyel eğrileri alaşımın daha iyi şarj/deşarj potansiyel özelliği olduğunu göstermektedir. Şarj kapasiteleri, şiddetli hidrojen gazının çıkışından dolayı katodik yönde potansiyel değişiminin durduğu noktalardaki (potansiyel değerlerinin sabitlendiği) kapasite değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Deşarj kapasiteleri, uygulanan deşarj akımında -0.6 V Hg/HgO potansiyel değerine kadar gerçekleştirilen deşarj işlemi ile tespit edilmiştir. Şarj ve deşarj kapasite değerlerinin birbirine yakın olması alaşımların şarj/deşarj çevrilebilirlik özelliklerinin iyi olduğunu ve şarj edilmiş hidrojenin alaşımın yapısında kalmadığını, şarj edilmiş hidrojenin deşarj edilebildiğini göstermektedir.

10, 20, 40 ve 60 saat MA sürelerinde elde edilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının şarj/deşarj potansiyel diyagramları sırasıyla Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şarj/deşarj çevrimleri 20 kez tekrar edilmiştir. Sonuçların daha net görülebilmesi ve daha iyi anlaşılabilmesi için grafikte sadece birinci, ikinci, beşinci, onuncu ve yirminci şarj/deşarj diyagramları gösterilmiştir.



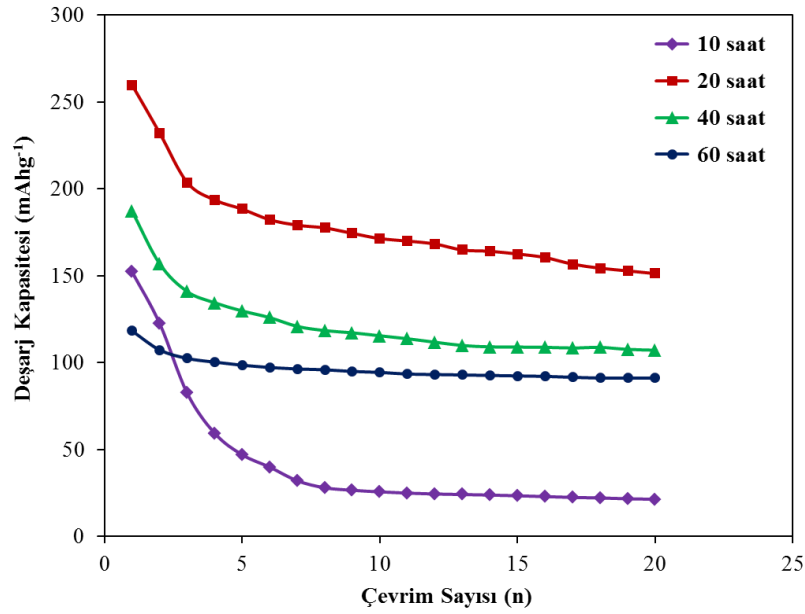
Şekil 4.8: $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının şarj/deşarj diyagramları. MA süresi a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saat, d) 60 saat.



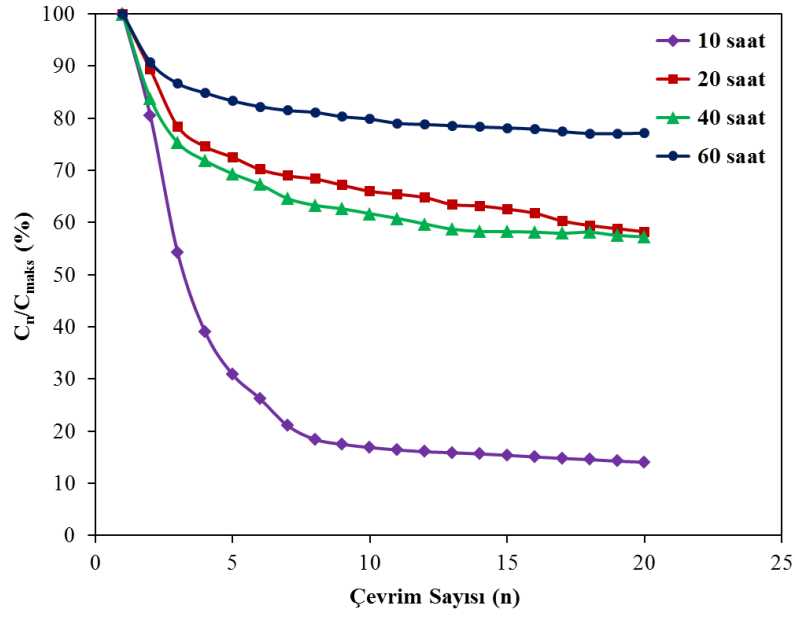
Şekil 4.8 (devam):

10, 20, 40 ve 60 saatlik MA sürelerinde alaşımların başlangıç şarj kapasiteleri sırasıyla 175, 275, 200 ve 150 mAhg⁻¹ dir. 10 saat dışında tüm MA sürelerinde Mg₃₃Ni₆₇ alaşımını 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrimlerinde şarj kapasiteleri aynıdır. Bu durum, kristal yapıya hidrojen girişinin tüm çevrimlerde aynı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, 20, 40 ve 60 saat MA'mış tozlardan elde edilen elektrotlar tüm çevrimlerde sabit kapasitelerde şarj edilebilmektedir.

Sabit şarj kapasitelerine rağmen, Şekil 4.8'den görüldüğü gibi Mg₃₃Ni₆₇ alaşımlarınındeşarj kapasiteleri çevrim sayısının artmasıyla azalmaktadır. Farklı MA süreleri sonunda elde edilen Mg₃₃Ni₆₇ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olandeşarj kapasitelerindeki değişimler ve kapasite koruma oranları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. 20 saat MA sonrasında elde edilen Mg₃₃Ni₆₇ alaşımını diğer MA süreleri ile kıyaslandığında yüksek başlangıçdeşarj kapasitesine sahiptir. 20 saatten sonra artan MA süresi ile alaşımlarındeşarj kapasitesi düşmüştür. En düşükdeşarj kapasitesi 60 saatlik MA sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.9: Farklı MA sürelerinde üretilen Mg₃₃Ni₆₇ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri.



Şekil 4.10: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları.

$Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımı için en yüksek deşarj kapasitesine sahip 20 saat MA ile elde edilen alaşımın 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrimi sonunda deşarj kapasitesi 151 mAhg^{-1} değerine düşmektedir (Şekil 4.9). Bununla birlikte, bu alaşım 20. şarj/deşarj çevriminde başlangıç deşarj kapasitesinin % 58'ini korumaktadır (Şekil 4.10). 20 saat MA'mış $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımı iyi kabul edilebilir başlangıç deşarj kapasitesinin (260 mAhg^{-1}) yanı sıra tersinirlik özelliği de yüksektir. Alaşım, şarj edilmiş hidrojenin % 95'ini deşarj edebilmiştir. Benzer şekilde, 40 saat MA ile üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşım elektrodu daha düşük başlangıç deşarj kapasitesine rağmen iyi tersinirlik özelliğine sahiptir (% 94). Alaşımın başlangıç deşarj kapasitesi 187 mAhg^{-1} 'den 20. çevrimde 100 mAhg^{-1} 'a düşmektedir. Bu alaşım 20. çevrimde başlangıç deşarj kapasitesinin % 57'sini korumaktadır. 20 ve 40 saatlik MA ile kıyaslandığında daha düşük deşarj kapasitesine sahip 10 ve 60 saat MA ile üretilmiş alaşımların tersine çevrilebilirliği de nispeten daha zayıftır (sırasıyla, % 87 ve 79). 60 saatlik MA süresi ile hem kristal yapıya hidrojen girişi (şarj kapasitesi) hem de depolanmış hidrojenin deşarj kabiliyeti (şarj/deşarj tersinirliği) kötüleşmektedir. 60 saat MA uygulanmış alaşımın başlangıç deşarj kapasitesi 118 mAhg^{-1} iken 20. deşarj çevrimi sonunda 91 mAhg^{-1} 'a düşmüştür. Başlangıç deşarj kapasitesi diğer alaşım elektrotları ile kıyaslandığında iyi değildir, ancak 20 çevrimde kapasitesinin % 77'sini korumaktadır. Ancak alaşımın 1. ve 20. deşarj kapasitesi oldukça düşük değerlerde olduğu için diğer MA sürelerine kıyasla

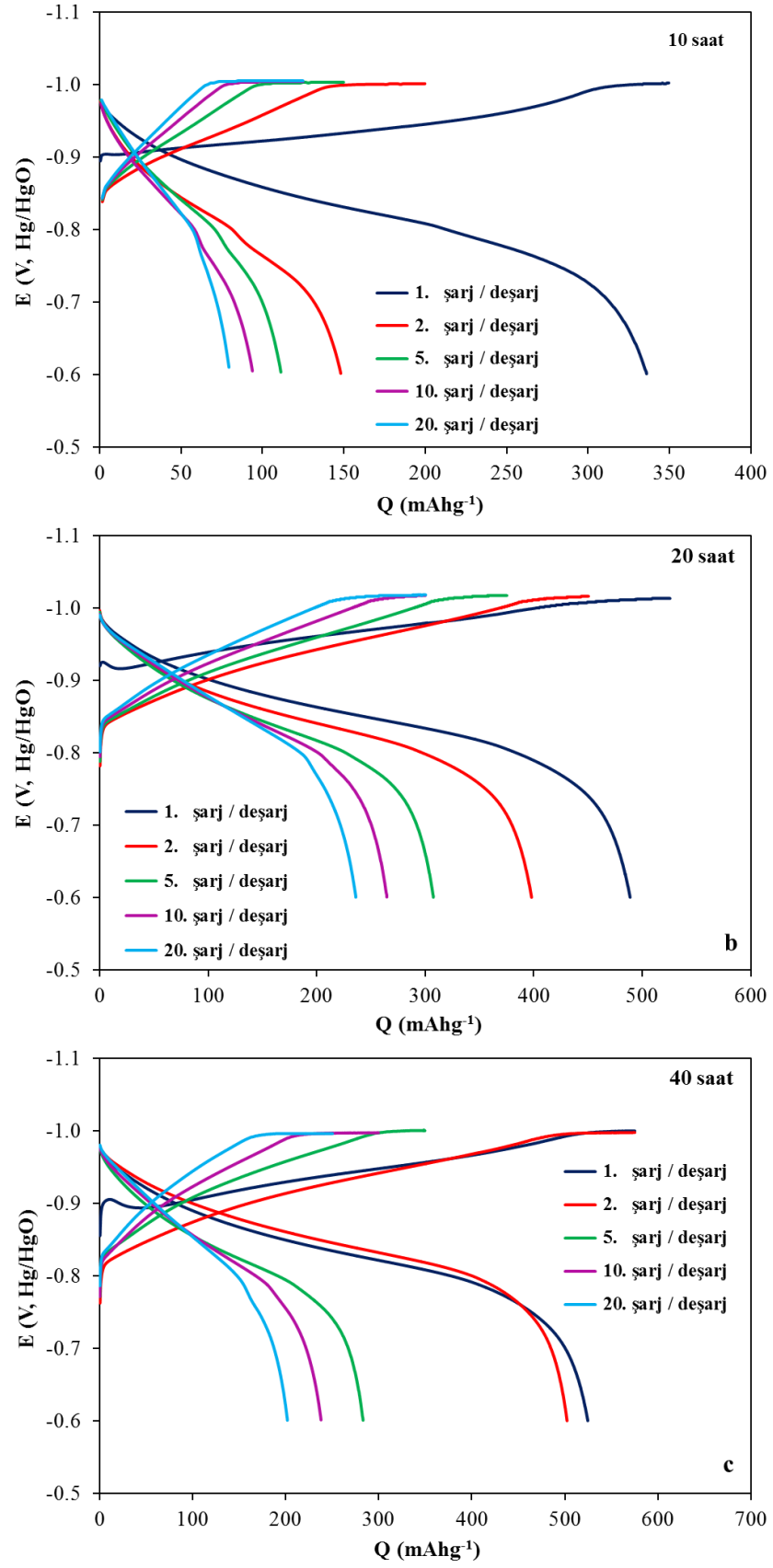
yüksek kapasite koruma oranına sahip olması çok anlamlı değildir. 10 saat MA ile üretilen alaşım, 60 saat ile kıyaslandığında başlangıçta iyi deşarj performansına sahip olmasına rağmen 21 mAhg^{-1} ile son kapasite değeri ve % 14'lük kapasite koruma oranı kabul edilebilir seviyede değildir. 10, 20, 40 ve 60 saat MA uygulanmış $\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{67}$ alaşımlarının depolama performansları Tablo 4.1'de değerlendirilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı MA sürelerinde üretilen $\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{67}$ alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.

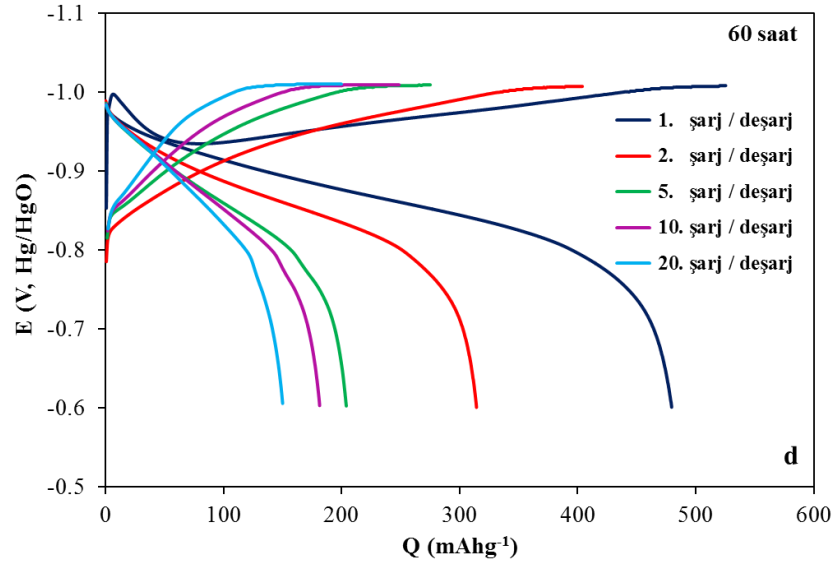
MA Süresi (saat)	1. Deşarj Kapasitesi (mAhg^{-1})	20. Deşarj Kapasitesi (mAhg^{-1})	20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı (%)
10	152	21	14
20	260	151	58
40	187	107	57
60	112	91	77

Genel olarak, $\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{67}$ alaşımlarının kapasite koruma oranı ve buna bağlı olarak çevrimsel kararlılığı artan MA süresine bağlı olarak artmaktadır. $\text{Mg}_{33}\text{Ni}_{67}$ alaşımının, ilk ve 20. çevrimdeki deşarj kapasitelerine bakıldığında düşük performansa sahip olmasına rağmen hem şarj hem de deşarj sırasında oldukça iyi kapasite koruma oranı ve çevrim kararlılığı göstermektedir.

Şekil 4.11'de farklı MA süreleri sonunda elde edilen $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımlarının şarj/deşarj diyagramları verilmiştir. 10, 20, 40 ve 60 saat süreyle MA ile üretilen alaşımların başlangıç şarj kapasiteleri sırasıyla 350, 525, 575 ve 525 mAhg^{-1} dir. Artan MA sürelerinde elde edilen $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımları şarj edilmiş hidrojenin sırasıyla % 96, 93, 91 ve 91'ini başlangıç çevriminde deşarj edebilmiştir. Bu sonuç, şarj edilmiş hidrojenin alaşımın yapısında kalmadığını ve şarj edilmiş hidrojenin yüksek oranda deşarj edilebildiğini göstermektedir.

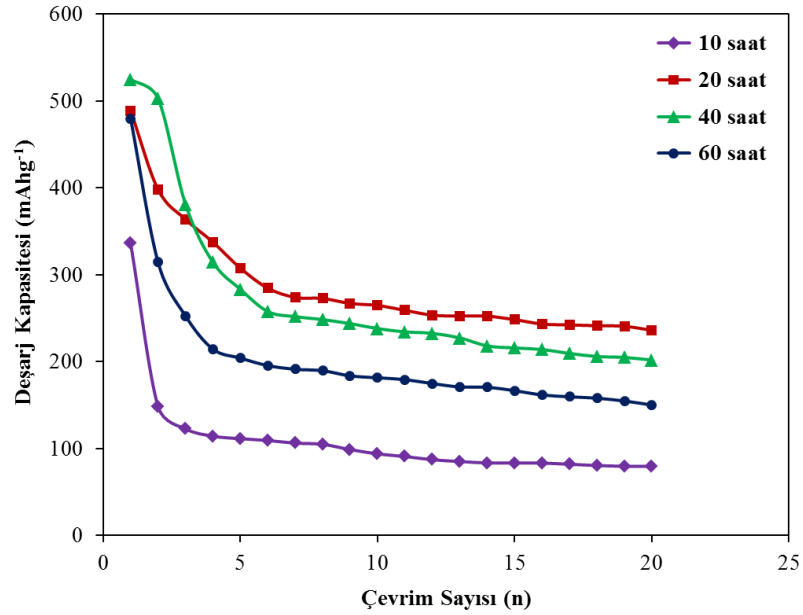


Şekil 4.11: $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımasının şarj/deşarj diyagramları. MA süresi a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saat, d) 60 saat.

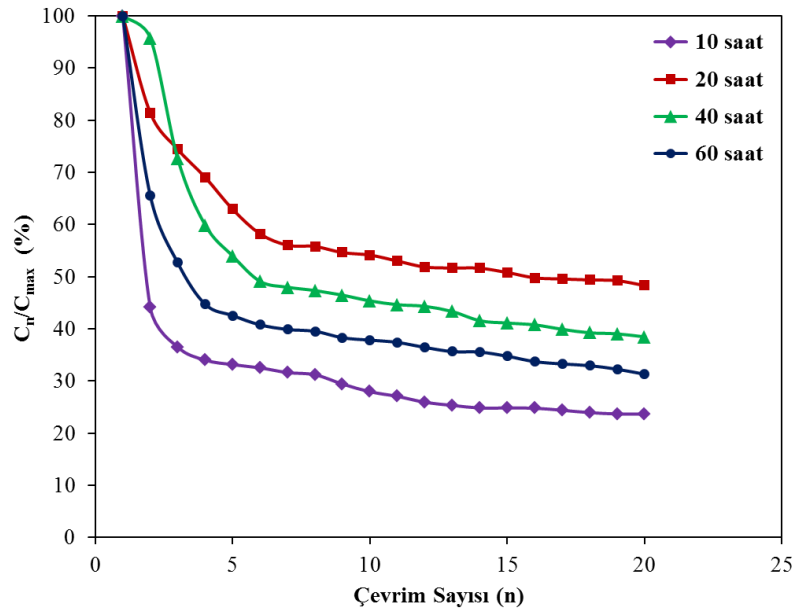


Şekil 4.11 (devam):

Şarj/deşarj diyagramlarından anlaşılacağı gibi $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının şarj/deşarj tersinirliği iyi olmasına rağmen, artan çevrim sayısı ile şarj/deşarj kapasiteleri azalmaktadır. $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının değişen MA sürelerinde elde edilendeşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranlarının çevrim sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri.



Şekil 4.13: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları.

10 saat MA sonrasında elde edilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı, 336 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi ile başlangıçta iyi performansa sahiptir. Ancak 2. çevrim ile kapasitesi belirgin olarak düşerek, kapasitesinin sadece % 44'ünü koruyabilmiştir. 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrimi sonunda ise alaşımın deşarj kapasitesi 79 mAhg^{-1} 'e düşmektedir. Başlangıç deşarj kapasitesinin sadece % 24'ünü koruyabilmiştir. 20 saate artan MA süresi ile $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım elektrodunda yüksek deşarj kapasitelerine ulaşılabilmektedir. 20 saatten sonra mekanik alaşımlama süresi arttıkça deşarj kapasitelerinin birbirine yakın değerlerde olduğu ve çok fazla sapma göstermediği gözlenmiştir. 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı yüksek başlangıç deşarj kapasitesi (525 mAhg^{-1}) ile en iyi performansı sergilemektedir. 20. çevrimde ise alaşımın deşarj kapasitesi 202 mAhg^{-1} değerine düşmektedir. 20 ve 60 saat MA ile üretilmiş alaşımın başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla, 489 ve 480 mAhg^{-1} dir. 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrim sonunda 20 saat MA ile üretilen alaşımın deşarj kapasitesi 236 mAhg^{-1} değerine düşerken, 60 saat MA sonucunda bu değer 150 mAhg^{-1} değerine azalmıştır.

En yüksek kapasite koruma oranına sahip alaşım 20 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımıdır. 20 kez tekrarlanan çevrimde başlangıç deşarj kapasitesinin % 48'ini korumaktadır. 20 saatten 60 saate artan MA süresi ile $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının kapasite koruma oranlarının düştüğü görülmektedir. 40 saat MA sonunda $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı iyi deşarj performansına sahip olmasına rağmen en yüksek kapasite koruma oranına sahip

değildir. 2. çevrimde başlangıç deşarj kapasitesinin % 96'sını koruyarak oldukça iyi hidrojen depolama performans gösterirken şarj/deşarj çevrim sayısı arttıkça kapasite de düşüş hızlanarak, alaşım performansı bozulma göstermektedir. Tüm MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımları yüksek deşarj kapasiteleri ile umut verici özelliktedirler. Tablo 4.2'de $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımların MA süresine bağlı olarak değişen depolama performansları gösterilmiştir.

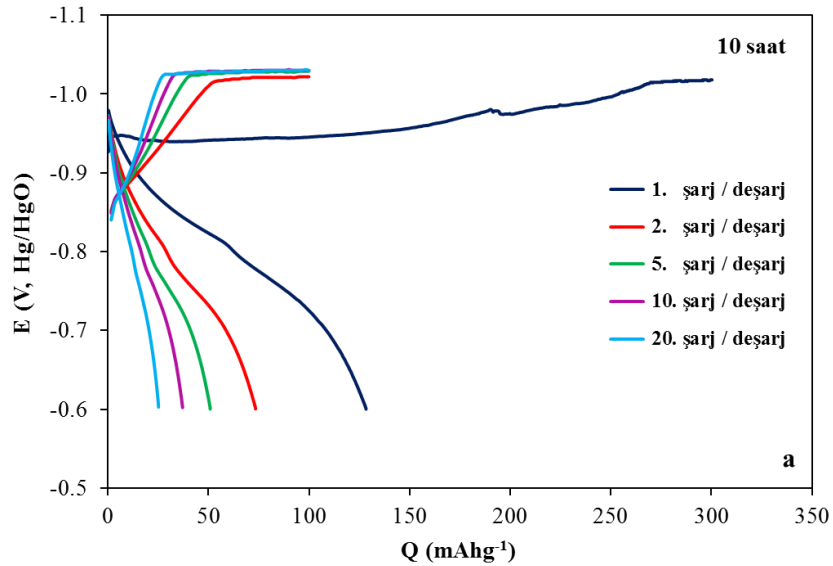
Tablo 4.2: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.

MA Süresi (saat)	1. Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)	20. Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)	20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı (%)
10	336	79	24
20	489	236	48
40	525	202	38
60	480	150	31

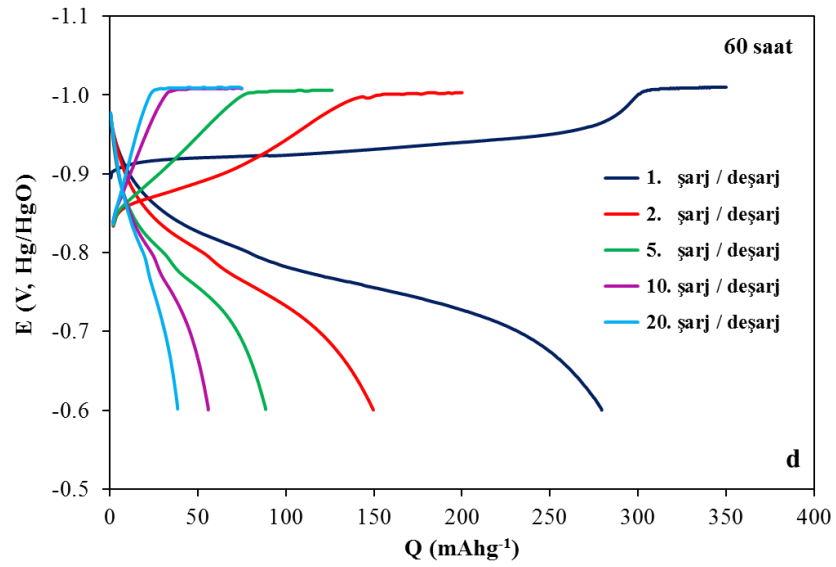
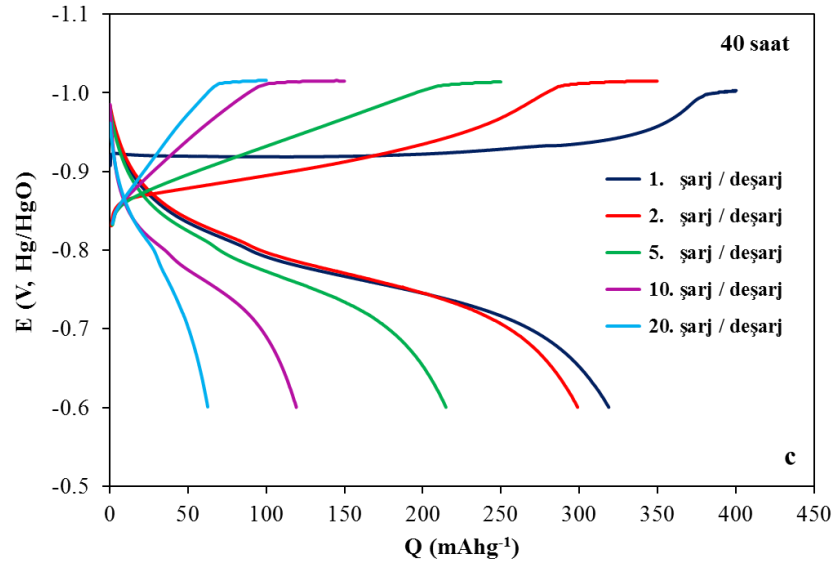
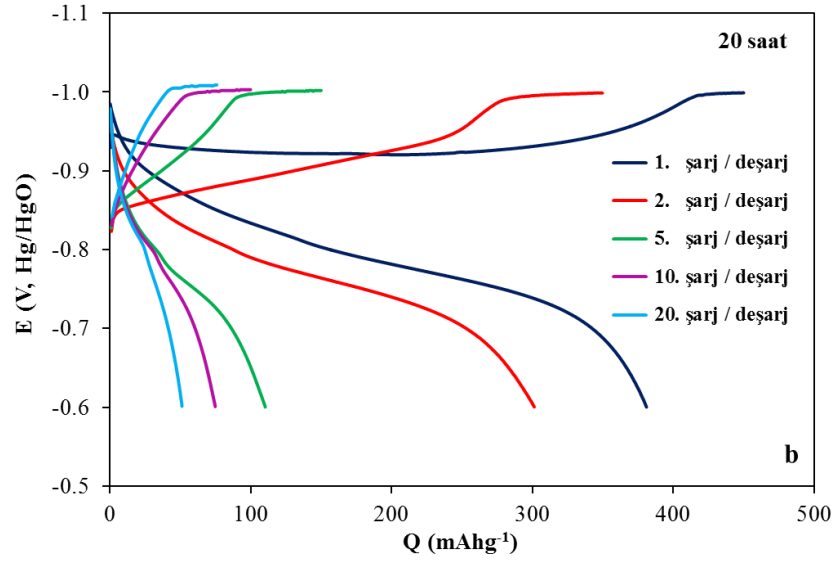
20, 40 ve 60 saat MA ile elde edilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının başlangıç deşarj kapasiteleri oldukça iyidir. Ancak, şarj/deşarj çevrim sayısı arttıkça kapasitede düşüş hızlanarak, alaşım performansında bozulma meydana gelmektedir. 20 çevrim sonunda kapasite koruma oranları % 50'nin altına düşmesine rağmen halen yüksek elektrokimyasal kapasite değerlerine sahiptirler. Bu durumun, $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının başlangıçtaki yüksek deşarj kapasitelerinden dolayı uzun süre deşarj işlemine maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzun süreli deşarj işlemi sonucunda amorf yapıdaki Mg-Ni alaşımlarının deşarj kapasitesinde ileriki çevrimlerde daha hızlı bozunma meydana geldiği bilinmektedir. Bu hızlı bozunma Mg'un yüksek oranda oksidasyonuna neden olmaktadır. Amorf yapıli Mg-Ni alaşımlarının şarj transfer reaksiyonu oksit kaplı metal hidrür elektrota bağlıdır ve reaksiyon hızı yüzeyinde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ile kontrol edilir. Şarj/deşarj çevriminin başlangıcında $Mg(OH)_2$ yüzey tabakasının kalınlığının oldukça ince olması elektron transferinin kolaylıkla gerçekleşmesine neden olmaktadır. Çevrim süresi arttıkça $Mg(OH)_2$ yüzey tabakasının kalınlığı artarak elektron transferi için bariyer etkisi yaratmaktadır. Fakat oluşan bu yapı açık gözenekli yapıda olduğu için korozyona karşı koruyucu bir tabaka olarak düşünülmemelidir [91,92,133].

MA süresinin 10 saatten 20 saate arttırılması ile kapasite değerlerinde gözlenen belirgin artışın 20 saat sonunda amorf faz oluşumunun yanında Ni partiküllerinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.2). Amorf alaşım matrisi yüzey tabakasına dağılmış Ni partikülleri, elektrokatalitik olarak aktif reaksiyon bölgeleri olarak davranarak, şarj/deşarj reaksiyonlarının hızlanmasına neden olabilmektedir. 40 ve 60 saat MA sonunda amorf faz oranının artması (Şekil 4.2) ve toz partikül boyutlarının birbirine yakın olması (Şekil 4.5) $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında yüksek kapasite değerleri elde edilmesine neden olmuştur [130, 132].

Şekil 4.14'de farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının şarj vedeşarj potansiyel diyagramları gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 10, 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilen alaşımların başlangıç şarj kapasiteleri sırasıyla 300, 450, 400 ve 350 $mAhg^{-1}$ dir. 10 saat MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının son derece kötü tersinirliği vardır ve şarj olan hidrojenin sadece % 43'ünü geri verebilmiştir. 10 saatten 20 saate artan MA süresiyle, alaşımın tersinirliğinde artış gözlenmiştir. 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilen alaşımlarda kristal yapıya hidrojen girişi (şarj kapasitesi) iyi olmasına rağmen, şarj edilmiş hidrojenlerin % 80-85'inideşarj edebilmişlerdir. Bu durum, diğer alaşımlar ile kıyaslandığında $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının depolanmış hidrojenideşarj kabiliyetinin (şarj/deşarj tersinirliği) daha düşük olduğunu göstermektedir.

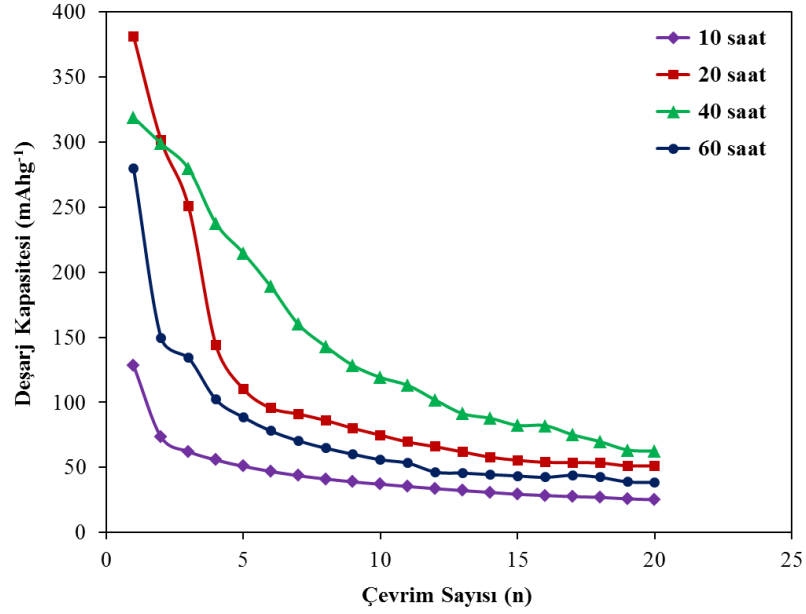


Şekil 4.14: $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının şarj/deşarj diyagramları. MA süresi a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saat, d) 60 saat.

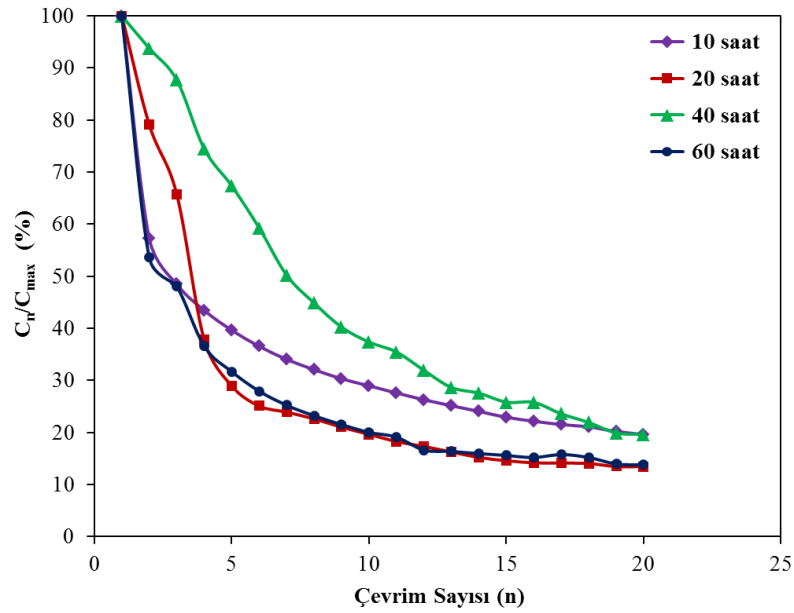


Şekil 4.14 (devam):

Şarj/deşaj potansiyel eğrilerinden görüldüğü gibi alaşımların şarj vedeşaj kapasiteleri çevrim sayısının artmasıyla azalmaktadır. Farklı MA sürelerinde üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarınındeşaj kapasitelerinin şarj/deşaj çevrim sayılarına bağlı olarak değişimleri Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Alaşımların kapasite koruma oranları belirlenerek çevrim kararlılıkları Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıdeşaj kapasiteleri.



Şekil 4.16: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları.

20 saat MA ile yüksek deşarj kapasitesi değerine ulaşılırken, 40 ve 60 saat MA sonucunda daha düşük deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Tablo 4.3’de tüm MA sürelerinde üretilen alaşımların başlangıç ve son kapasite değerleri ile birlikte kapasite koruma oranları verilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.

MA Süresi (saat)	1. Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)	20. Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)	20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı (%)
10	128	25	20
20	381	51	13
40	319	63	20
60	279	39	14

10 saat MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının şarj/deşarj çevriminde daha 1. çevrimden itibaren deşarj kapasitesinde hızlı bozunma meydana gelmektedir. 20 saate arttırılan MA süresi sonucunda alaşımın başlangıç deşarj kapasitesi 381 mAhg⁻¹ değerine ulaşmaktadır. Fakat 20. çevrimdeki deşarj kapasitesi 51 mAhg⁻¹ değerine düşmektedir. Aynı zamanda bu alaşım 20 çevrimde başlangıç deşarj kapasitesinin sadece % 13’ünü koruyabilmektedir. 20 saat MA sonunda en iyi depolama performansına sahip olan alaşımın, kapasite koruma oranı ve çevrimsel kararlılığı kabul edilemeyecek kadar düşüktür. Benzer şekilde, 40 ve 60 saat MA ile üretilen alaşımlarda da aynı durum gözlenmektedir. 40 saat MA uygulanmış alaşımın başlangıç deşarj kapasitesi 319 mAhg⁻¹ değerinden 63 mAhg⁻¹’e düşmüştür. Alaşım diğer elektrotlardan farklı olarak, 2. çevrim sonunda yüksek kapasite koruma (% 94) oranına sahipken kapasitesinin % 54’ünü ancak 5. çevrime kadar koruyabilmiştir. 60 saat MA’mış alaşımın ise 1. deşarj kapasitesi 279 mAhg⁻¹ iken, 20. deşarj çevrimi sonunda 39 mAhg⁻¹ değerine düşmüştür.

Genel olarak tüm MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının kapasite koruma oranları ve çevrimsel kararlılıkları oldukça düşük seviyelerdedir. $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının hidrojen depolama performansı artan çevrim sayısına bağlı olarak hızla düşmektedir.

Farklı MA sürelerinde elde edilen $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{67}Ni_{33}$ ve $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının başlangıç deşarj kapasiteleri yüksek olmasına rağmen, artan çevrime bağlı olarak deşarj kapasiteleri düşmektedir. Bu düşüşün temel sebebi alaşım yüzeyinde aşırı bazik ortamda

$Mg(OH)_2$ tabakasının meydana gelmesi ve çevrim süresince elektrodun parçalanmasıdır. Bazik çözeltilerde Mg esaslı alaşımların şarj/deşarj çevrimi esnasındadeşarj kapasitesindeki hızlı düşüşlerin sebebi bazik çözelti içerisindeki reaksiyon sonucunda oluşan $Mg(OH)_2$ yüzey tabakasının oluşmasıdır. Aşırı bazik ortamda magnezyum oksitlenerek yüzeyinde hidrojenin difüzyonunu zorlaştıran $Mg(OH)_2$ oluşturmaktadır. Alaşım yüzeyini kaplayan bu oksit tabakası, alaşımın hidrojen depolayacağı elektrokatalitik aktif alanlarını azaltarak alaşıma hidrojen girişini (şarj) ve hidrojen çıkışını (deşarj) zorlaştırarak hidrojenin difüzyonunu engellemektedir. Şarj/deşarj çevrim süresince bu tabakanın kalınlığı artarak hidrojen difüzyonunu zorlaştırmaktadır [90,134-136].

Şarj/deşarj çevrimi süresince hidrojen depolayıcı alaşım elektrodun kapasitesindeki düşüşün, yüzey oksidasyonunun yanı sıra çevrim süresince elektrodun parçalanması ile de ilgili olduğu düşünülmektedir. Çevrim ile birlikte alaşımın kristal kafesinin tekrarlı olarak genişlemesi ve büzülmesi alaşım tozlarının parçalanarak yeni alaşım/elektrolit ara yüzeylerinin oluşumuna neden olmaktadır. Bu yeni yüzeyler, alkali çözelti ile temas edince hızlı bir şekilde oksitlenerek elektrotta şarj/deşarj reaksiyonlarını ve hidrojen atomlarını engellemesi sonucunda kapasitede düşüş gözlenmektedir [97,129,137-140].

Bununla birlikte, 20 saat MA ile elde edilen Mg ağı. % 33, 50 ve 67 Ni alaşımlarının artan Ni konsantrasyonuna bağlı olarak kapasite koruma oranları (sırasıyla % 13, 48 ve 58) ve buna bağlı olarak çevrimsel kararlılıkları belirgin olarak iyileşmektedir. Bu durum, ince boyutta ve alkali çözeltilerde kararlı Ni partiküllerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Ni partikülleri katalizör etkisi yaratarak, $Mg(OH)_2$ tabakasının bariyer etkisini belli oranda azaltmaktadır. Alaşım bileşiminde Ni miktarı arttıkça, şarj/deşarj reaksiyonları için elektro aktif nikel bölgelerinin sayısı artarak kalınlaşan hidroksit tabakasının etkisini yavaşlatmaktadır [91,95,134]. Bu sonuçlara göre, mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen Mg-Ni esaslı alaşımların çevrimsel kararlılıkları düşük olmasına rağmen, alaşımın Ni içeriğini arttırarak çevrimsel kararlılık arttırılabilmektedir.

En yüksek kapasite koruma oranlarına sahip alaşım $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımıdır. Diğer taraftan, $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının 20 çevrim sonunda kapasite koruma oranları % 50'nin altına düşmesine rağmen, 1. ve 20. çevrim sonunda yüksek elektrokimyasal kapasite

değerlerine sahiptir. $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımında ise kapasite koruma oranları diğer alaşımlara kıyasla oldukça düşük seviyededir. $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımında görülen düşük kapasite koruma oranları amorf/nanokristalin yapıdaki alaşımın yüksek Mg içeriğinin bir sonucudur. Mg'un zayıf bağlanma enerjisinden dolayı elektrodun artan yüzey enerjisi, elektrodun hızlı bozunmasına ve $Mg(OH)_2$ yüzey tabakasının kolay oluşmasına neden olmaktadır [131]. Sonuç olarak, çevrimsel kararlılıkların alaşımın bileşiminden yüksek oranda etkilendiğini söylemek mümkündür.

Tüm alaşımların elektrokimyasal kapasiteleri MA işleminin başlangıcında artan MA süresi ile belirgin olarak artmaktadır. $Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında 20 saatten sonra $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında ise 40 saatten sonra kapasite değerleri düşmektedir. Bu durum MA süresinin artması ile artan amorflaşma ve azalan partikül boyutunun elektrodun kapasitesi üzerinde farklı etkilere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Uzun alaşımlama sürelerinde, artan amorf faz içeriğine bağlı olarak beklenen kapasite artışının aksine deşarj kapasitelerinde gözlenen düşüş, MA süresi arttıkça küçülen partiküllerin soğuk kaynaması ve düşük boyutlu partiküllerin neden olduğu aglomerasyon eğilimi etkisiyle açıklanabilir. Özellikle 60 saat MA sonunda her üç alaşımda da görülen aglomerasyon başlangıç deşarj kapasitelerinde düşüşe neden olmuştur [93].

4.1.3. Alaşımların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri

Mg-Ni esaslı alaşım elektrotların çevrim sayısına bağlı olarak hızlı bozunması yani çevrimsel kararlılıklarının düşük olması bu alaşımların kullanım alanlarını sınırlayan önemli bir faktördür. Günümüzde deşarj kapasitelerinin arttırılmasının yanı sıra çevrim ömrü ve kapasite koruma oranlarının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Ancak metal hidrür malzemelerin bozulma davranışları henüz tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi bazik çözelti içerisinde hidrojen depolayan alaşım elektrodu üzerinde (negatif elektrot) meydana gelen hidrojen şarj/deşarj reaksiyonları iki basamakta gerçekleşmektedir [69,141-142]:

1. Alaşımın ara yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon



2. Hidrojen difüzyonu



M, hidrojen depolayıcı alaşımı $M-H_{ads}$, metal hidrür yüzeyindeki adsorblanmış hidrojeni ve MH ise metal hidrür matriks içerisindeki hidrojeni temsil etmektedir. Elektrot alkali çözeltide şarj edildiğinde, elektrot/elektrolit arayüzeyinde suyun elektrolizi ile oluşan hidrojen alaşım içerisine difüzlenererek, hidrür formunda metal kafes içerisinde depolanır. Deşarj işlemi süresince ise reaksiyonlar ters yönde gerçekleşmektedir. Deşarj işleminde, alaşımı oluşturan fazlardan (α , β) α fazı arayüzeyinde çekirdeklenererek büyür. Alaşım içerisinde α fazında depolanan hidrojenin (MH_{ads}), elektrot/elektrolit arayüzeyine doğru difüzyonu gerçekleşmektedir (Reaksiyon 4.5). Bu arayüzeyde, Reaksiyon 4.4 uyarınca hidrojenin elektrokimyasal oksidasyonu ile deşarj gerçekleşmektedir. Alkali çözeltiler içerisinde şarj/deşarj işlemi süresince hidrojen atomlarının yanı sıra OH^- iyonlarının da difüzyonu gerçekleşmektedir.

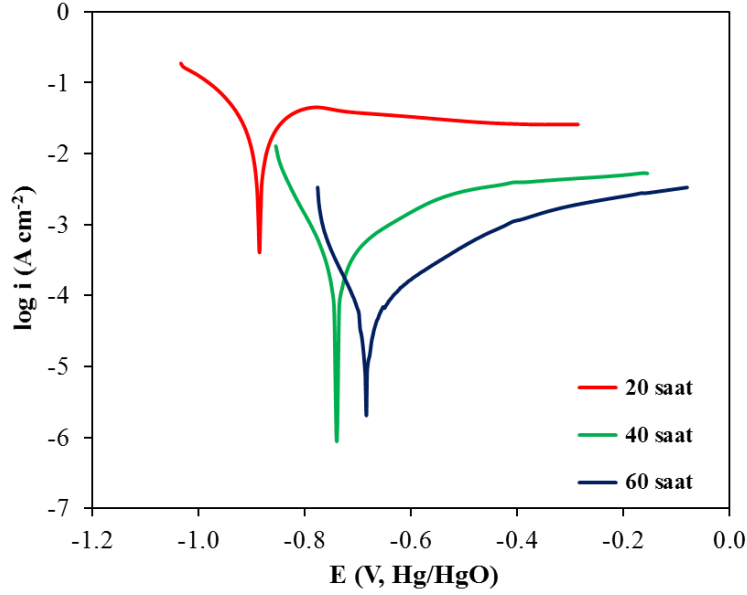


Reaksiyonlardan görüldüğü gibi, hidrojen depolayıcı alaşım elektrodunun performansını hem elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen proses kinetiği hem de alaşım matriks içerisinde hidrojenin difüzyon hızı kontrol etmektedir [142-146].

$Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının ulaşılabilir en yüksek deşarj kapasiteleri 20 saatlik MA süresinde elde edilmiştir. $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım elektrodunda ise en yüksek deşarj kapasitesine 40 saat sonunda ulaşılmıştır. Bununla birlikte, 20 ve 60 saat MA ile üretilmiş alaşım tozlarının deşarj kapasiteleri birbirine yakın ve yüksek değerlerdedir. Yapılan çalışmada yüksek deşarj kapasitesine sahip elektrotların aşırı bazik elektrolit içerisindeki bozunma davranışları, potansiyodinamik polarizasyon ve % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde empedans değerleri ölçülerek incelenmiştir.

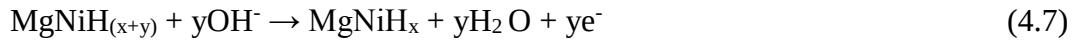
20, 40 ve 60 saat MA ile elde edilen $M_{50}Ni_{50}$ alaşımının şarj edilmeden ölçülen potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Şarj edilmemiş 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının korozyon potansiyelleri Hg/HgO referans elektroduna göre sırasıyla, - 886, - 740 ve - 683 mV’tur. 20 saat MA ile üretilen alaşımda anodik akım - 800 mV civarına ulaştığında alaşım kararlı hale

gelirken, bu durum 40 ve 60 saat MA ile üretilen alaşımlarda - 500 ve - 200 mV civarında gerçekleşmektedir.

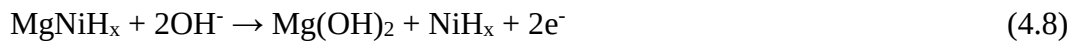


Şekil 4.17: 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon davranışı (6 M KOH, 25 °C).

Hidrojen depolayıcı elektrot olarak $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı kullanıldığında, deşarj işlemi süresince negatif elektrotta meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon 4.7 şarj edilmiş alaşımın, şarj edilmemiş durumdaki korozyon potansiyeline kadar deşarj edilme sürecini, başka bir ifade ile kararlı bölgeye kadar olan deşarj sürecini açıklamaktadır. Şekil 4.17'ye göre bazik çözelti içerisindeki alaşım anodik olarak reaksiyona girdiği potansiyel seviyelerinde (daha yüksek deşarj seviyelerinde) ise yüzeyde hidroksit tabakası oluşmaktadır. Kararlı anodik akım, $Mg(OH)_2$ yüzey tabakasının oluşmasıyla yüzeyinin pasifleştiğini göstermektedir. Bu nedenle, deşarj seviyesinin bu kısımlarında elektrot yüzeyinde reaksiyon 4.8 meydana gelmektedir.

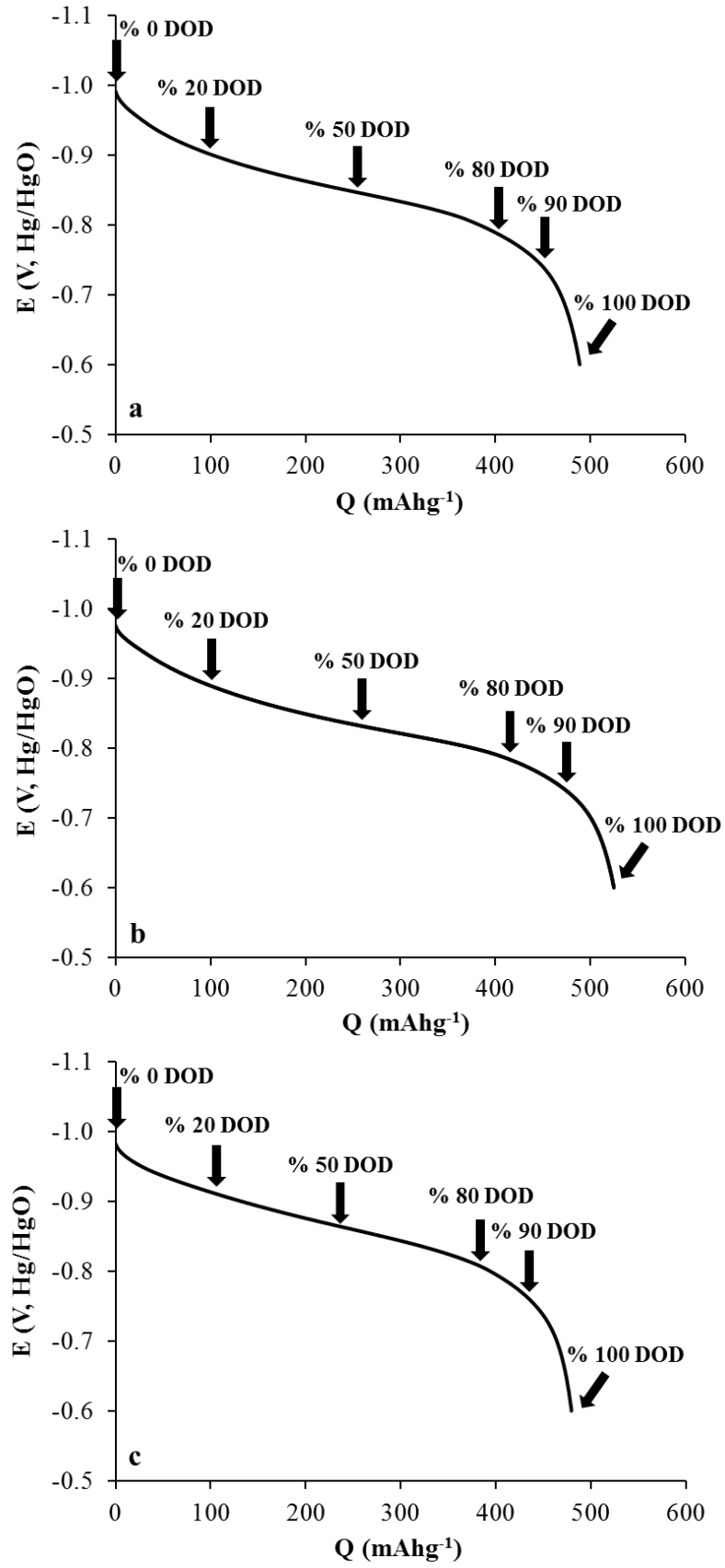


Şarj/deşarj çevrimi süresince, Mg-Ni esaslı hidrojen depolayıcı elektrodun elektrot potansiyeli yaklaşık olarak - 1.0 V ile - 0.6 V arasında değişmektedir. Literatürde [86,147] alaşım içerisinde bulunan Mg elementinin 6 M KOH çözeltisindeki korozyon

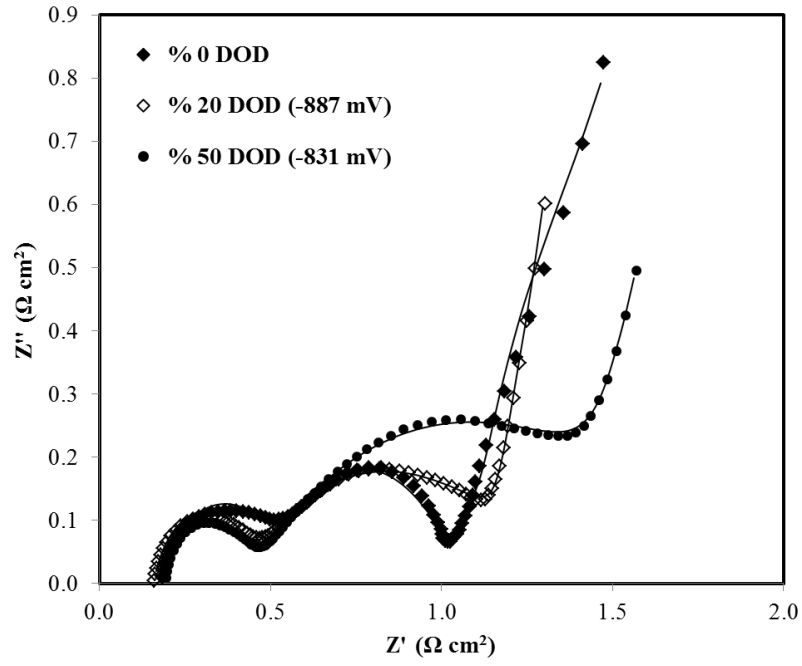
potansiyelinin - 1.0 V'un (Hg/HgO) altında olduğu belirtilmiştir. Bu değer, alaşım içerisinde bulunan Mg'un çalışılan potansiyel aralığında tamamen anodik davranış göstererek, $Mg(OH)_2$ şeklinde oksidasyonunu muhtemel kılmaktadır. Ayrıca, Mg'un standart potansiyel değeri hidrojenin denge potansiyelinin altında olmasından dolayı alkali çözeltilerde Mg esaslı alaşımların yüzeyinde hidrojen gazı ve hidroksit tabakası kolaylıkla oluşabilmektedir. Bununla birlikte, Mg'un yüzeyinde oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının varlığından dolayı Mg'un çözünme hızı bu potansiyel aralığında oldukça düşüktür. Sonuç olarak, alaşımın yüzeyinde Mg'un seçici olarak reaksiyona girdiği (Reaksiyon 4.8) ve Ni oranı yüksek olan tabakanın (NiH_x) oluşan hidroksit tabakası altında kaldığı tahmin edilmektedir. Bitiş potansiyelinde alaşım yapısı $NiH_x/Mg(OH)_2$ 'den oluşan dış tabakayla kaplanmış yığın $MgNiH_x$ formunda olduğu düşünülmektedir [86,147-151]. Bununla birlikte, 6 M KOH çözeltisinde Ni'in korozyon potansiyelinin - 0.5 V (Hg/HgO) civarında olduğu literatürde verilmektedir [86]. Bu durumda, çalışılan potansiyel aralığında, Ni'in anodik olarak reaksiyona girmemesi beklenmektedir. Bunun yanı sıra, deşarjın son seviyelerinde $Ni(OH)_2$ oluşumu beklense bile derecesinin sınırlı olacağı düşünülmektedir. Sonuç olarak, çevrim süresince alaşım elektrodunda Ni'den çok Mg'un oksidasyonu elektrodun performansını etkilemektedir [138,147,152-153].

Şekil 4.18'de 20, 40 ve 60 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım elektrotlarının başlangıç deşarj eğrisinde % olarak ifade edilen deşarj seviyelerinin hangi potansiyele karşılık geldiği gösterilmiştir.

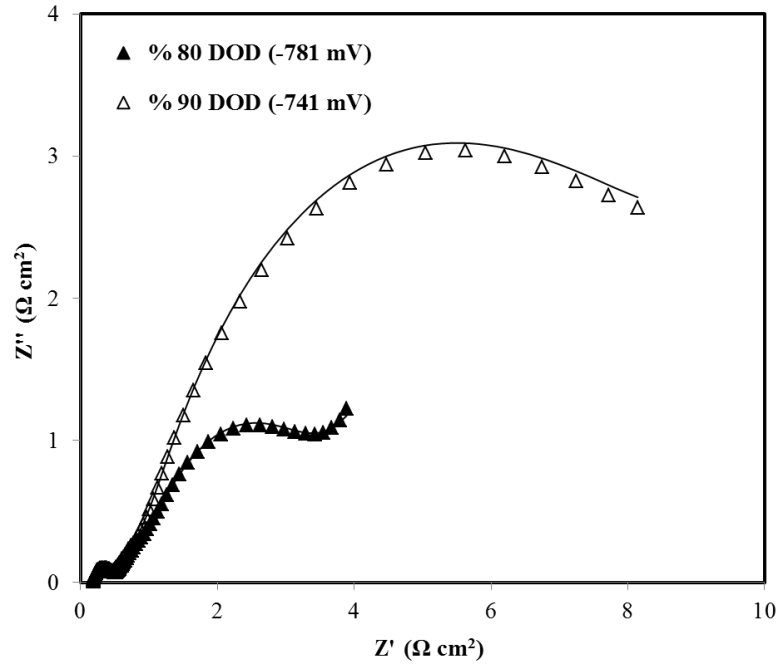
$Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımları arasında en yüksek deşarj kapasitesi 40 saat MA ile üretilen elektrotta gözlenmiştir. Yüksek deşarj kapasitesi 40 saat MA ile üretilen $M_{50}Ni_{50}$ alaşımının %0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde ölçülen (% DOD) empedans değerleri Nyquist diyagramları üzerinde Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21'de gösterilmiştir.



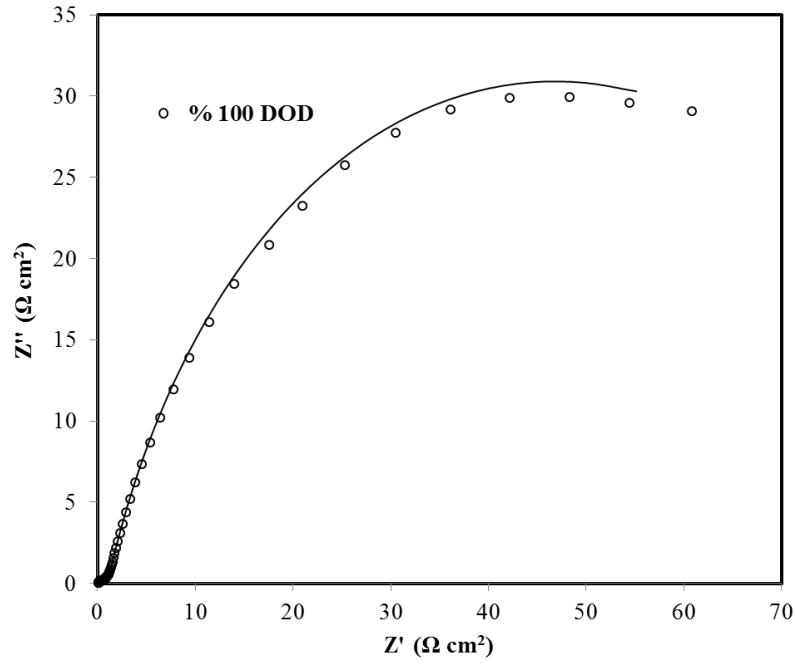
Şekil 4.18: a) 20 saat, b) 40 saat ve c) 60 saat MA ile üretilmiş $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımının deşarj davranışı.



Şekil 4.19: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımasının % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.20: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımasının % 80 ve 90 deşarj seviyelerindeki Nyquist diyagramları.



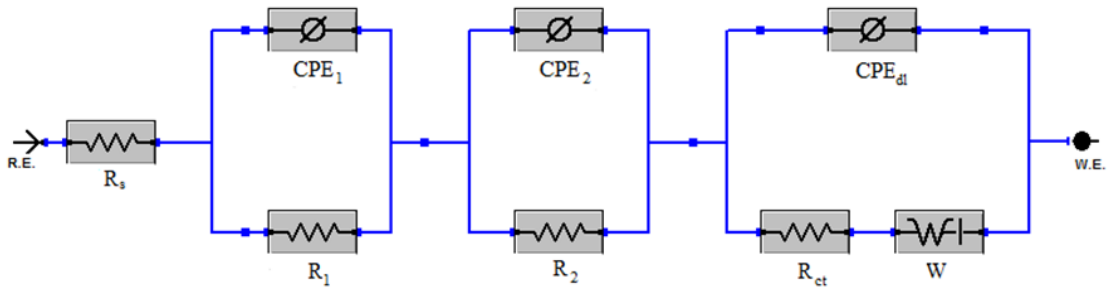
Şekil 4.21: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 100 deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.

40 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının Nyquist Diyagramları incelendiğinde, başlangıç deşarj seviyelerinde ilk bakışta iki kapasitif lupu takiben 45° 'lik eğime sahip diyagonal bir çıkış çizgisinin varlığı söz konusudur. Nyquist Diyagramında frekans skalası olmamasına rağmen burada verilmeyen Bode Diyagramlarından faydalanılarak çözelti direncinin de bulunduğu yüksek frekans bölgesinde küçük bir kapasitif lupun varlığı söz konusudur. Bu kapasitif lup, akım toplayıcı ve alaşım arasındaki direnci temsil eder. Orta frekans bölgesindeki kapasitif lup ise, elektrot yüzeyinde gerçekleşen şarj transfer reaksiyonunu ifade etmektedir. Yüksek ve orta frekanstaki kapasitif lupların ekstrapolasyonu bu bölgeler arasında küçük bir kapasitif lupun daha var olabileceğine ihtimal vermektedir. Bu bölge alaşım partikülleri arasındaki direnci ifade etmektedir. Düşük frekansta gözlenen lineer kısım ise atomik hidrojenin difüzyonu ile ilgilidir. % 100 şarj durumunda (% 0 DOD) ve deşarjın başlangıç seviyelerinde yüksek frekanstaki kapasitif luplar ve düşük frekanstaki lineer empedans Nyquist Diyagramlarında görülmektedir (Şekil 4.19).

Alaşımın deşarj prosesi, % 0, 20 50 ve 80 deşarj seviyelerinde hem elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal şarj transfer reaksiyonu (Reaksiyon 4.4) hem de hidrojen atomlarının difüzyonu (Reaksiyon 4.5) tarafından kontrol edilmektedir. % 90 deşarj seviyesine kadar $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşım elektrodunda şarj transfer reaksiyonu

(Reaksiyon 4.7) meydana gelmektedir. Şarj edilmiş alaşım, kapasitesinin % 90 civarı deşarj edildiği zaman (- 741 mV), şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline ulaşmaktadır (- 740 mV, Şekil 4.17). Deşarjının son % 10'luk kısmında, yani potansiyel değeri - 740 mV ile - 600 mV arasında, alaşımın yüzeyinde anodik reaksiyon uyarınca (Reaksiyon 4.8) hidroksit tabakası oluşmaya başlamaktadır. % 100 deşarj seviyesine kadar deşarj prosesi Reaksiyon 4.8'de verilen reaksiyona uyarınca devam etmektedir. $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 100 deşarj seviyesindeki empedans diyagramı (Şekil 4.21), % 90 ile kıyaslandığında (Şekil 4.19) elektrokimyasal empedansın % 100 seviyesinde daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni büyük olasılıkla, deşarj işleminin sonunda alaşımın tüm yüzeyinin elektrokimyasal reaksiyonlara karşı bariyer etkisi gösteren hidroksit tabakası ile kaplanmış olmasıdır. % 90 deşarj seviyesinden itibaren yüksek frekanstaki kapasitif luplar küçülmekte ya da kaybolmaktadır. Bu durum, artan deşarj seviyesi ile elektrot/elektrolit arayüzeyinde azalan hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak kütle transfer empedansının artmasının bir sonucudur. Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi (Şekil 4.19 ve 4.20), % 90 deşarj seviyesine kadar deşarj işlemi Reaksiyon 4.4 ve 4.5'de verilen her iki reaksiyon ile birlikte kontrol edilmektedir. Deşarjın son seviyelerinde ise hızlı şarj transfer reaksiyonu ve yavaş hidrojen difüzyonunu nedeniyle, deşarj işlemi difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir [142,145].

Şekil 4.22'de, literatürde Ni-MH pillerde metal hidrür alaşım elektrodu ile elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları fiziksel olarak tanımlayabilecek en uygun eşdeğer devre modeli olarak Kuriyama Modeli önerilmektedir [153-155]. Çalışma kapsamında elde edilen Nyquist Diyagramlarındaki deneysel veriler Şekil 4.22'de verilen elektriksel eş değer devre'ye uygun olarak modellenmiştir. Eşdeğer devre modelinde, R_s çözelti (elektrolit) direnci, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında bulunan elektrolit direncini temsil etmektedir ve üç zaman sabitli devrede tüm dirençlere seri olarak bağlanmıştır.



Şekil 4.22: Eşdeğer devre modeli [153-155].

Yüksek frekans bölgesinde küçük kapasitif lupa ait olan R_1 direnç bileşeni, akım toplayıcı ve elektrot arasındaki direnci ifade etmektedir. Orta frekans bölgesinde daha büyük çaplı kapasitif lupa ait olan R_{ct} direnç bileşeni, alaşımın yüzeyindeki hidrojen atomlarının şarj/deşarj prosesi için yük transfer reaksiyonunu temsil etmektedir. Son olarak, R_2 direnç bileşeni ise alaşım partikülleri arasındaki direnci ifade etmektedir. Eşdeğer devre modelinde CPE olarak gösterilen devre elemanları (CPE_1 , CPE_2 , CPE_{dl}), ilgili direnç bileşenine ait kapasitansı ifade eden sabit faz elementleridir. Eşdeğer devre’de kapasitans yerine sabit faz elementi kullanılmıştır. Bunun nedeni, elektrot yüzeyinin homojen olmaması dolayısı ile elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan kapasitansların ideal davranışından sapmasıdır. Sabit faz elementinin meydana getirdiği empedans (Z_{CPE}) değeri Bağıntı 4.9’a göre hesaplanmaktadır.

$$Z_{CPE} = (1/Y_0) / (j\omega)^\alpha \quad (4.9)$$

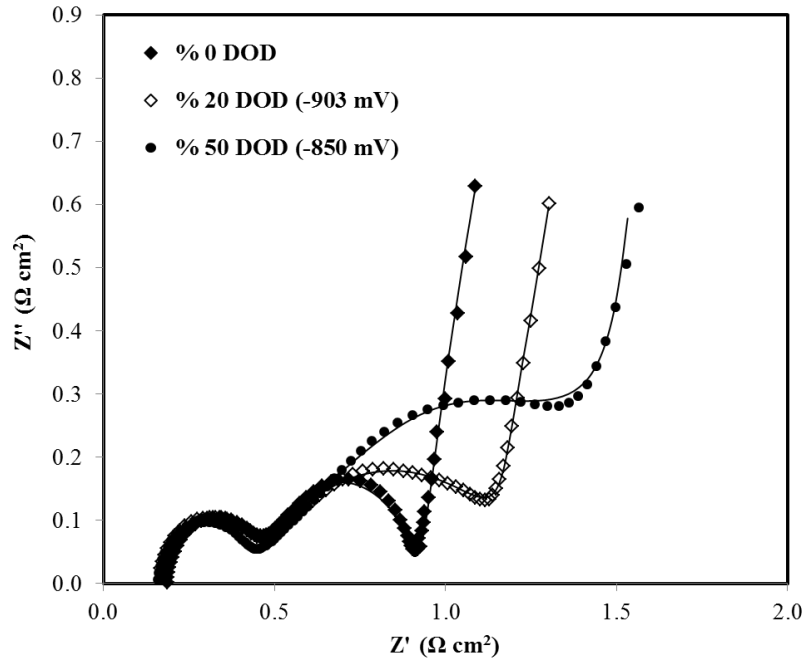
Bu eşitlikte, $1/Y_0$, kapasitansın tersine ($1/C$) denk bir katsayıdır, ω açısal hız ve α homojenite faktörü olarak tanımlanan üstel katsayıdır. α , 0 ile 1 arasında bir değer alabilir ve bu değer 1’den uzaklaşması kapasitansın ideal davranışından sapması anlamına gelir. CPE_1 , akım toplayıcı ve alaşım arasındaki kapasitans ile ilgili sabit faz elementidir. CPE_2 , R_2 direnç bileşenine paralel olarak bağlanan kapasitansı ifade etmektedir. CPE_{dl} elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı ile ilgili sabit faz elementidir ve R_{ct} direnç bileşenine paralel olarak bağlanmaktadır. Düşük frekans bölgesinde görülen ve Nyquist Diyagramında lineer olarak kendini gösteren eş değer devre elemanı Warburg Empedansı olarak ifade edilir. Warburg Empedansı, hidrojen atomlarının alaşımın içine difüzyonu ile ilgili bir devre elemanıdır. 40 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarına ait EIS analizleri Kuriyama Modeline göre (Şekil 4.22) EIS 300 yazılım programı yardımıyla modellenerek elde edilen fiziksel parametreler tümdeşarj seviyeleri için Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4: 40 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.

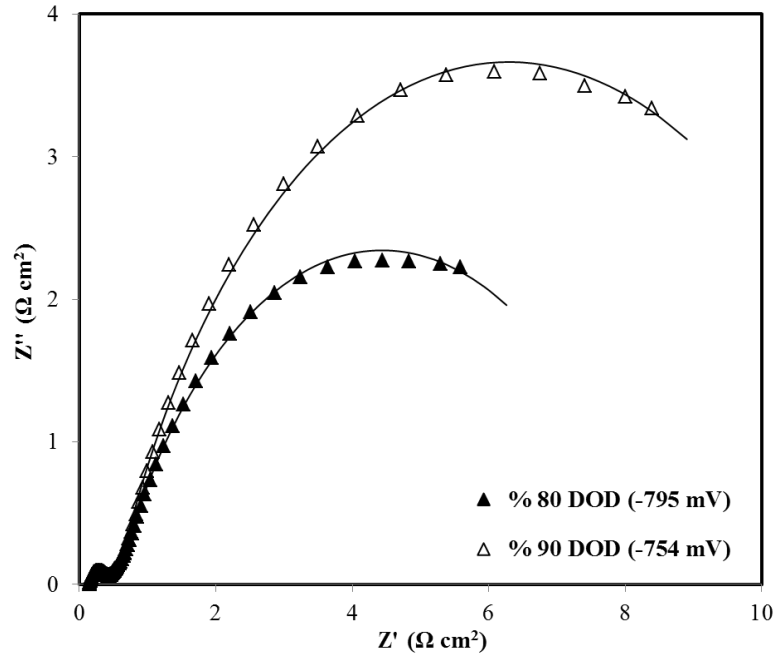
Deşarj seviyesi (%)	0	20	50	80	90	100
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.35	0.78	1.00	3.84	6.43	29.27
$Y_0 (W) (\Omega^{-1}s^{1/2})$	40.01	44.37	46.37	12.97	4.38	1.66
$B (s^{1/2})$	4.54	4.42	9.94	10.92	27.26	29.47

Alaşımın şarj transfer direnci yükseldikçe, deşarj performansları da kötüleşmektedir. % 80 deşarj seviyesine kadar şarj transfer direnci hafif artarak değişirken, korozyon potansiyeline yakın deşarj seviyelerinde (% 90 DOD) artış şiddetlenmiştir. % 100 deşarj seviyesinde şarj transfer direnci daha net yükselerek yaklaşık 30 Ω değerine ulaşmıştır. Deşarj işleminin sonlarına doğru arayüzeyde azalan hidrojen atomları ve ince hidroksit tabakasının oluşumu şarj transferini zorlaştırarak, direncin (R_{ct}) yükselmesine neden olmaktadır. Warburg Katsayısı, hidrojenin difüzyonu ile ilgilidir ve yüksek Warburg Katsayısı, hidrojenin difüzyon performansının zayıf olduğu anlamına gelmektedir [133,142]. Tablo 4.4’de verilen Y_0 değeri Warburg Katsayısı ile (σ), $Y_0=1/(\sqrt{2}\sigma)$ bağıntısı şeklinde tanımlanmıştır. Bu eşitlik, Y_0 değerinin Warburg Katsayısının etkilendiği parametrelerden ters oranda etkilendiğini gösterir. Bununla birlikte, Warburg Katsayısı difüzyon ürünlerinin konsantrasyonu ile ters orantılıdır. % 50 deşarj seviyesine kadar elde edilen Y_0 değerleri birbirine yakın iken, % 80 deşarj seviyesinden itibaren Y_0 değeri belirgin olarak azalmaktadır. % 90 deşarj seviyesinden itibaren oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasına bağlı olarak Y_0 değerleri düşmüş ve σ değerleri artmıştır (Tablo 4.4). B değeri ise $B = \delta/D^{1/2}$ bağıntısına göre difüzyon katsayısına (D) ve difüzyon tabakasının kalınlığına (δ) bağlıdır. Artan $Mg(OH)_2$ tabaka kalınlığına bağlı olarak B değerinde artması beklenmektedir. Beklenildiği gibi deşarjın son seviyelerinde B değerlerinde artış görülmüştür (Tablo 4.4). Bu durum, hidroksit tabakasının deşarj seviyesi arttıkça kalınlaşarak difüzyonu engelleyici etkisini arttırmasının bir sonucudur. Bunun yanısıra, deşarj seviyesinin artması ile birlikte, elektrotta hidrojen konsantrasyonu azalmakta ve azalan hidrojen konsantrasyonu kütle transfer empedansının artmasına neden olmaktadır [142,145].

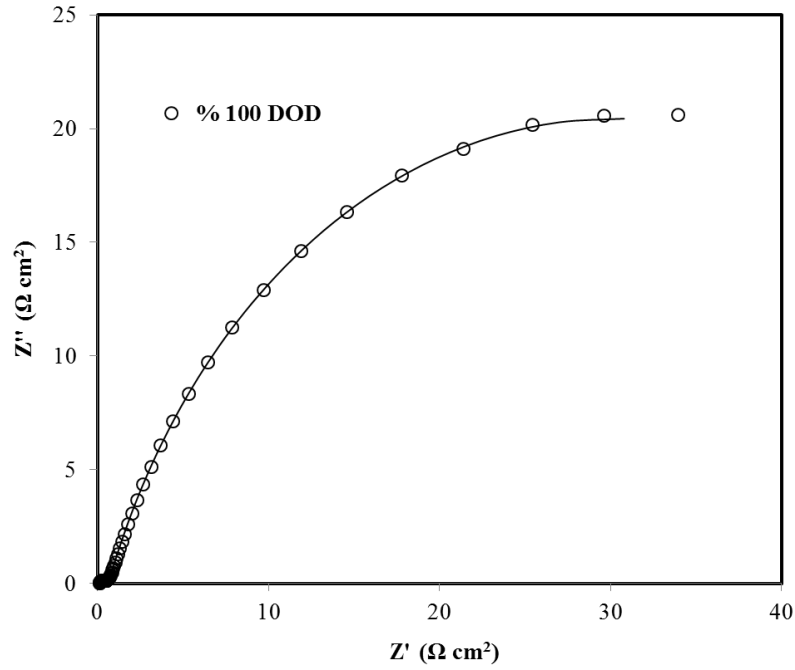
20 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde ölçülen empedans sonuçları Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25’de gösterilmiştir



Şekil 4.23: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.24: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 80 ve 90 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.25: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 100 deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.

Şarj edilmiş 20 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı, kapasitesinin % 50'sinin altında deşarj edildiği zaman, şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline (- 886 mV) ulaşmaktadır. Deşarjın kalan yaklaşık % 50'lik kısmından sonra alaşım kararlı bölgeye ulaşmaktadır (- 800 mV). Şarj durumunda (% 0 DOD) ve deşarjın başlangıç seviyelerinde (% 20 ve 50 DOD) deşarj seviyelerinde, yüksek frekanstaki kapasitif luplar ve düşük frekanstaki lineer empedans Nyquist Diyagramında görülmektedir. Bu durum, deşarjın başlangıç seviyelerinde elektrot/elektrolit arayüzeyinde hidrojen atomlarının difüzyonu (Reaksiyon 4.5) ve şarj transfer reaksiyonunun (Reaksiyon 4.4) birlikte gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi % 80 deşarj seviyesinden itibaren ise alaşım yüzeyinde oluşan hidroksit tabakasının kalınlığının artışıyla paralel olarak yüksek frekans bölgesindeki kapasitif luplar küçülmektedir. Deşarj seviyesinin artması ile toplam empedans belirgin bir şekilde artmaktadır. % 100 deşarj seviyesinde (Şekil 4.25) ise alaşım yüzeyinde hidrojen atomlarının tükenmesi ve artan $Mg(OH)_2$ tabakasının kalınlığı elektrot yüzeyinin elektrokatalitik aktivitesini azalmakta ve direncin yükselmesine neden olmaktadır.

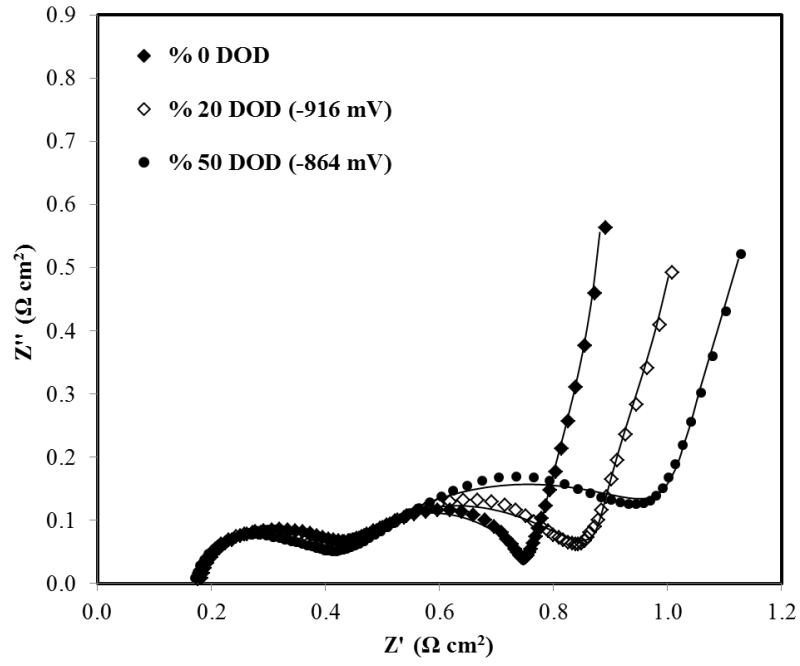
20 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımına ait Nyquist Diyagramlarından hareketle Şekil 4.22’de verilen eşdeğer devre modeline göre hesaplanan elektrokimyasal parametreler Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.

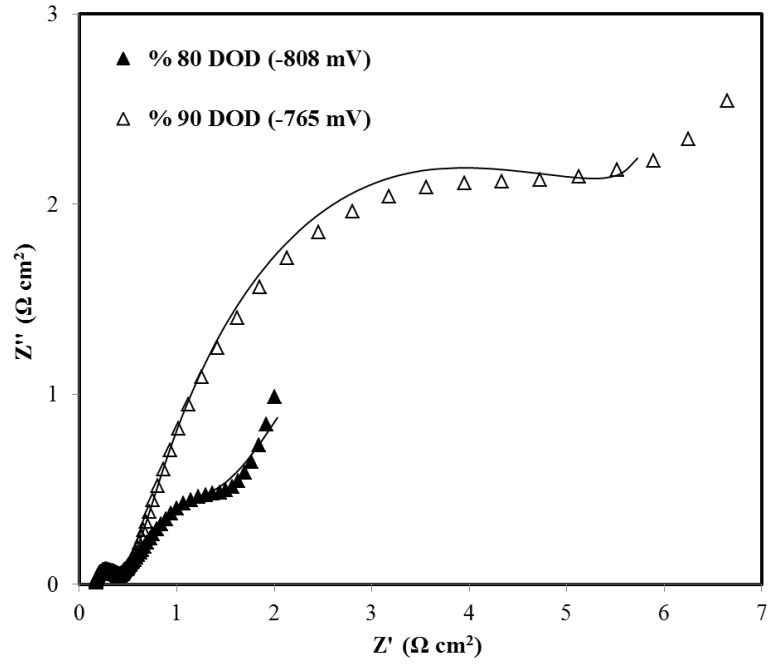
Deşarj seviyesi (%)	0	20	50	80	90	100
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.48	0.78	1.48	4.81	7.64	41.89
$Y_0 (W) (\Omega^{-1}s^{1/2})$	50.19	43.36	37.10	6.04	4.32	1.83
$B (s^{1/2})$	3.21	4.75	4.26	25.88	29.31	123.60

Deşarjın başlangıç seviyelerinde, alaşımın şarj transfer dirençlerinde net bir artış gözlenmemiş, ancak % 50 deşarj seviyesinden itibaren R_{ct} değeri keskin olarak artmıştır. Düşük Y_0 değerlerine bağlı olarak elde edilen yüksek Warburg Katsayısı ve B değerleri yüksek kütle transferi ile ilgilidir. $Mg(OH)_2$ tabakasının deşarjın son seviyelerine doğru kalınlaşması alaşım matriksi içerisinde yüzeye hidrojen transferinin engellemesine neden olmaktadır. Tablo 4.5 incelendiğinde deşarjın başlangıç seviyelerinde B değerlerinin birbirine yakın ve Y_0 değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, söz konusu çalışma şartlarında yüzeye hidrojen difüzyonunun gerçekleşmesinde ciddi bir engel olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte düşük şarj transfer direnci (R_{ct}) ve hidrojen difüzyon direnci, elektrodun bu seviyelerde deşarj edebilme kabiliyetinin yüksek olduğunu göstermektedir [145,156].

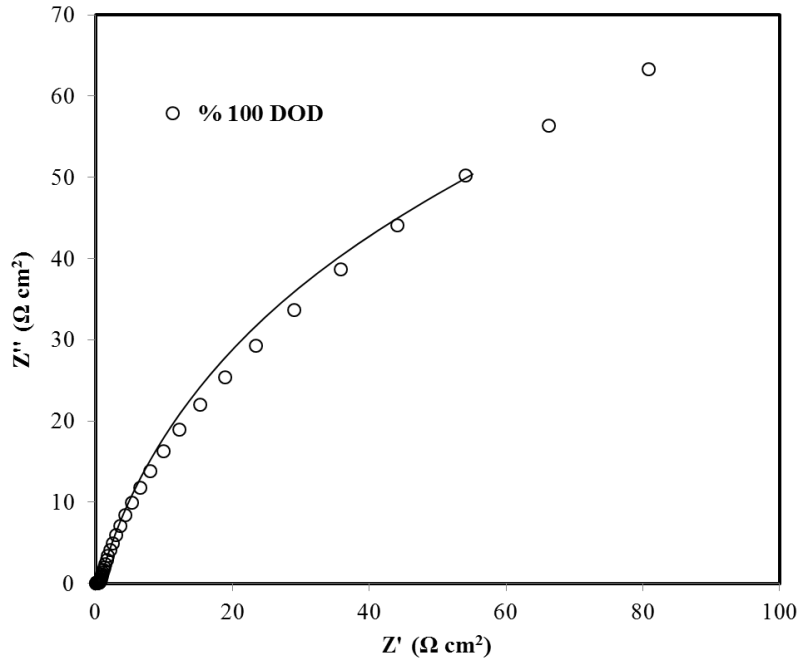
60 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde ölçülen empedans sonuçları Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’de gösterilmiştir.



Şekil 4.26: 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaışımının % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.27: 60 saat MA ile üretilmiş $Mg_{50}Ni_{50}$ alaışımının % 80 ve 90 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.28: 60 saat MA ile üretilmiş $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımının % 100 deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.

60 saat MA ile üretilen $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımı, şarj edilmemiş durumdaki korozyon potansiyeline (- 683 mV), ancak % 90 deşarj seviyesinin altına deşarj edildiğinde ulaşabilmiştir. Nyquist Diyagramları incelendiğinde, yüksek ve orta frekanslardaki kapasitif luplar ile düşük frekanstaki lineer empedans % 90 deşarj seviyesine kadar görülmektedir. Deşarj seviyesi arttırıldıkça, orta frekans bölgesindeki kapasitif lup büyümektedir. % 100 deşarj sevisinde gözlenen keskin artışın elektrot/elektrolit arayüzeyinde bariyer etkisine sahip $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakasının bu seviyelerde oluşumu ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte azalan hidrojen iyonları konsantrasyonu kütle transfer empedansının artmasına neden olmaktadır [145]. Artan deşarj seviyesine bağlı olarak, toplam empedans belirgin bir şekilde artarken, şarj transfer kapasitif lupu lineer tepki olarak Nyquist Diyagramlarında gözlenmektedir. % 100 deşarj seviyesinde kaybolan kapasitif lup, hidrojen kütle transferinin elektrot reaksiyonları için sınırlandırıcı etkisini ortaya koymaktadır. Bu sonuç, deşarjın son seviyelerinde hidrojen atomlarının difüzyon empedansının toplam empedansta daha etkili olduğunu göstermektedir. Deşarjın bu seviyelerinde, elektron transferi etkinliğini kaybederek hidrojen difüzyonunun deşarj prosesini kontrol eden adım haline geldiği düşünülmektedir. 60 saat MA ile üretilen alaşım, 20 ve 40 saat MA ile kıyaslandığında

alkali çözeltilerdeki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakasının daha yüksek deşarj seviyelerinde oluştuğu tespit edilmiştir.

60 saat MA ile elde edilen $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımından elde edilen EIS verilerinin Şekil 4.22’de verilen eşdeğer devreye uygun modellenmesi sonucu hesaplanan elektrokimyasal parametreler tüm deşarj seviyeleri için Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6: 60 saat MA ile üretilmiş $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler

Deşarj seviyesi (%)	0	20	50	80	90	100
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.35	0.48	0.74	2.61	5.42	92.43
$Y_0 (\text{W}) (\Omega^{-1}\text{s}^{1/2})$	74.66	53.14	38.30	22.21	5.18	0.23
$B (\text{s}^{1/2})$	2.13	4.71	4.63	4.16	45.72	107

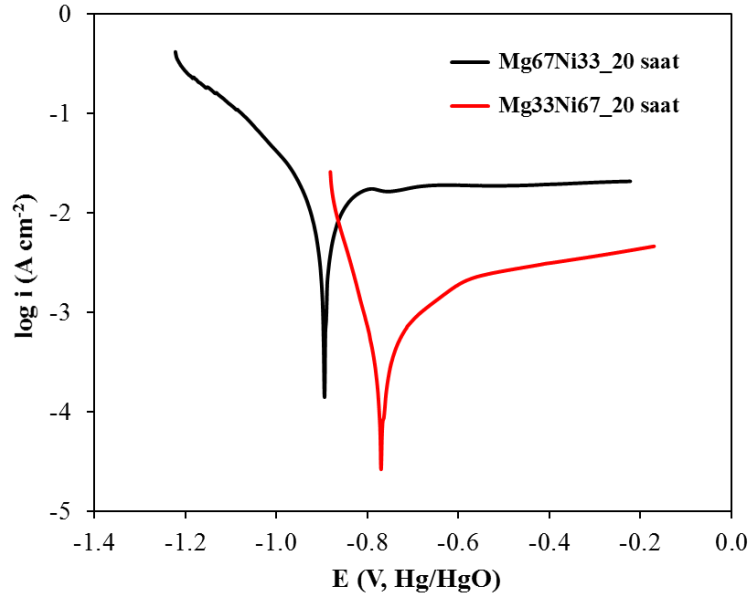
R_{ct} değerleri artan deşarj seviyesi ile giderek artmakta, Y_0 değerleri ise azalmaktadır. % 80 deşarj seviyesine kadar B değerleri birbirine yakın seyrederken, bu seviyeden sonra dramatik artış görülmektedir (Tablo 4.6). % 80 deşarj seviyesinden sonra elde edilen yüksek R_{ct} değerleri ve düşük Y_0 değerleri elektrot/elektrolit arayüzeyinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oluşumundan dolayıdır. Bu tabaka, % 90 deşarj seviyesinden itibaren hidrojen atomlarının transferini ve elektrot/elektrolit arayüzeyinde şarj transferini engellemektedir. Bu nedenle, % 100 deşarj seviyesinde yüksek şarj transfer direnci ve düşük Y_0 değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, B değerleride % 100 deşarj seviyesinde keskin artış göstermektedir. Bu durum, oluşan hidroksit tabakasının kalınlığının deşarjın son seviyelerinde giderek artmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, artan deşarj seviyesi ile elektrodun hidrojen içeriğinin azalması toplam empedansta keskin artışlara neden olmuştur.

20, 40 ve 60 saat MA ile üretilen $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alaşımlarının deşarj seviyeleri arttıkça şarj transfer dirençleri yükselmektedir. % 100 deşarj seviyesinde en yüksek şarj transfer direncine sahiptirler. 20, 40 ve 60 saat MA sürelerinde, % 100 deşarj seviyesindeki R_{ct} değerleri sırasıyla, 41.89, 29.27 ve 92.43 $\Omega \text{ cm}^2$ olarak bulunmuştur. Aynı deşarj seviyesinde düşük R_{ct} değerleri, elektrodun yüksek deşarj kapasitesi ve hızlı kinetik özellikleri anlamına gelmektedir [145]. Dolayısıyla 40 saat MA ile üretilen $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$

alaşım elektrodunun deşarj kapasitesinin ve deşarj edebilme kabiliyetinin diğerleri ile kıyaslandığında daha iyi seviyede olduğu görülmüştür.

Mg₅₀Ni₅₀ alaşımlarının alaşımlama sürelerine bağlı EIS analizlerinin gerçekleştirilmesinden sonra, Mg₃₃Ni₆₇ ve Mg₆₇Ni₃₃ alaşımlarından en iyi performansa sahip, 20 saatlik MA ürünlerinin potansiyodinamik polarizasyon davranışları incelenerek, farklı deşarj seviyelerinde EIS analizleri gerçekleştirilmiştir.

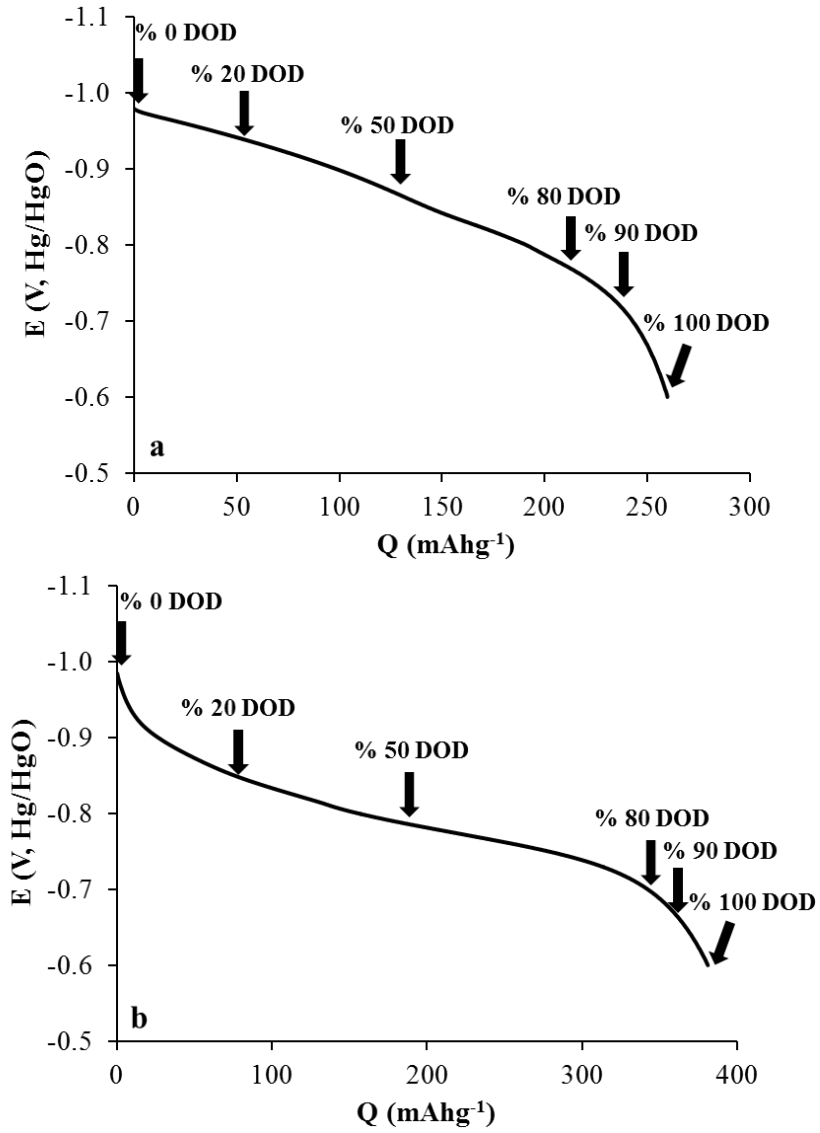
20 saat MA ile elde edilen Mg₃₃Ni₆₇ ve Mg₆₇Ni₃₃ alaşımlarının şarj edilmeden belirlenen potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29: 20 saat MA ile üretilmiş Mg₃₃Ni₆₇ ve Mg₆₇Ni₃₃ alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon davranışı (6 M KOH, 25 °C).

Şekil 4.29'da görüldüğü gibi elektrotların (Mg₃₃Ni₆₇ ve Mg₆₇Ni₃₃) korozyon potansiyelleri sırasıyla - 770 ve - 895 mV olarak ölçülmüştür. Şekil 4.30'da ise her iki alaşım elektrodunun başlangıç deşarj eğrisi üzerinde farklı deşarj seviyelerine karşılık gelen potansiyel değerleri verilmiştir.

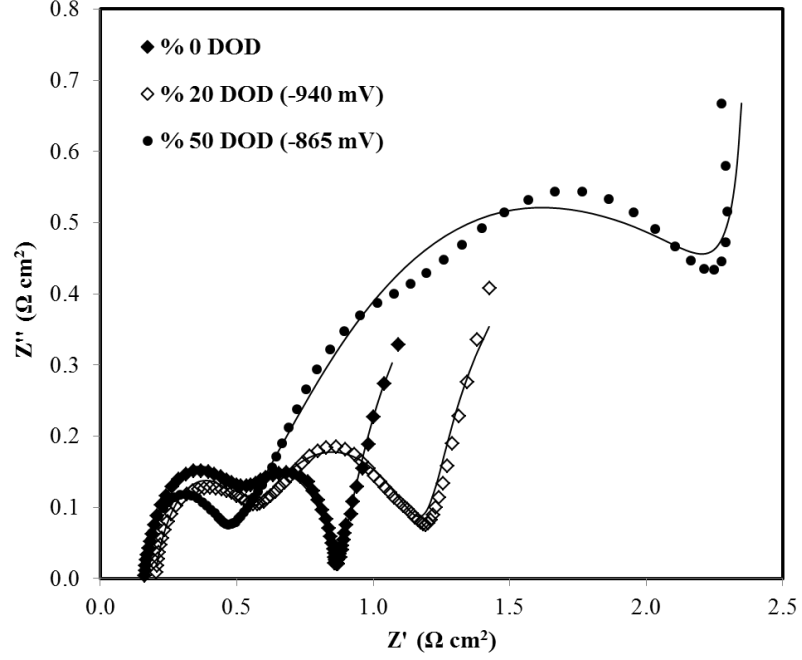
20 saat MA ile üretilen Mg₃₃Ni₆₇ ve Mg₆₇Ni₃₃ alaşımlarının % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde ölçülen empedans sonuçları Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33'de gösterilmiştir.



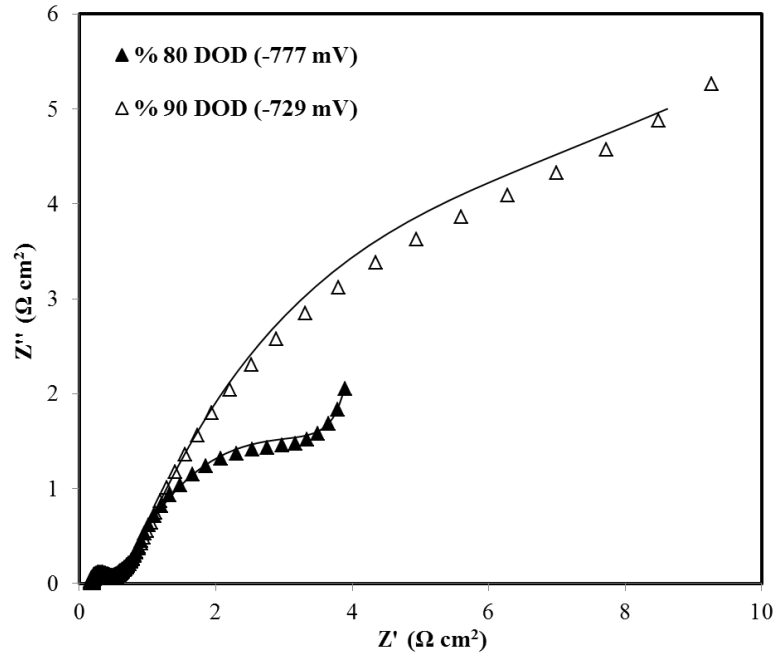
Şekil 4.30: 20 saat MA ile üretilmiş a) $Mg_{33}Ni_{67}$ ve b) $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının deşarj davranışları.

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de görüldüğü gibi, yüksek ve orta frekanslardaki kapasitif luplar ile düşük frekanstaki lineer empedans % 80 deşarj seviyesine kadar olan Nyquist Diyagramlarında görülmektedir. 20 saat MA ile üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımı, şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline (- 770 mV), % 80 deşarj seviyesinden sonra ulaşabilmiştir. Deşarj seviyesinin artması ile toplam empedans belirgin bir şekilde artarken, kapasitif luplar küçülmekte ve normal skalada çizilen Nyquist Diyagramlarında görülmemiştir. Bu durum elektrot/elektrolit arayüzeyinde hızlı şarj transfer reaksiyonu ve yavaş hidrojen difüzyonunun bir sonucudur [142-145]. Deşarj seviyesinin % 100’e ulaşması ile azalan hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak

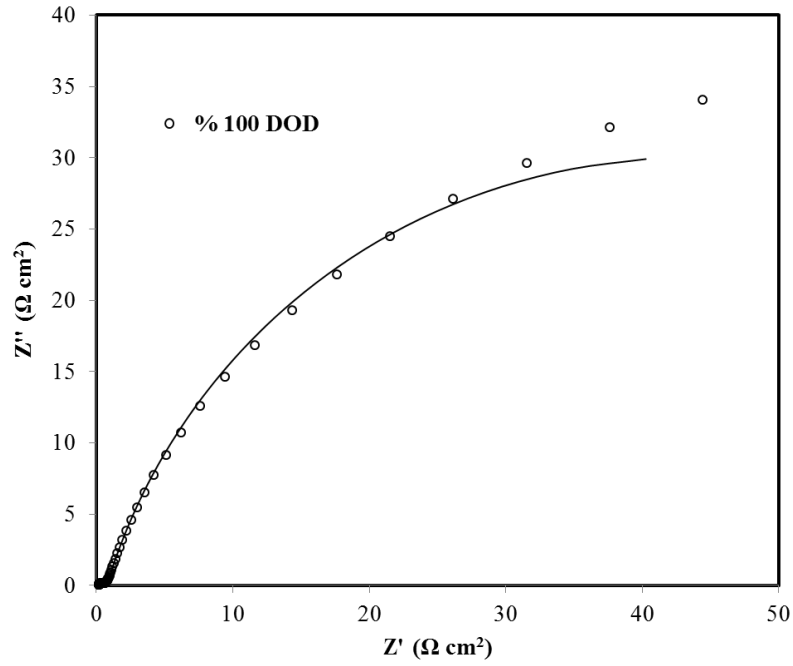
frekansın birçok bölgesinde lineer kısım gözlenmektedir (Şekil 4.33). Böylece, deşarjın son seviyelerinde reaksiyon kinetiği difüzyon prosesinin hızı ile sınırlanmaktadır.



Şekil 4.31: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.32: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının % 80 ve 90 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.33: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının % 100 deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.

Tablo 4.7’de 20 saat MA ile elde edilen $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının Nyquist Diyagramından elde edilen empedans parametreleri verilmektedir. Alaşımın şarj transfer direnci % 80 deşarj seviyesine kadar hafifçe yükselmektedir. Muhtemelen deşarjın bu seviyesinden sonra alaşım yüzeyinin üst tabakasında oluşan hidroksit tabakası bariyer etkisi yaratarak hidrojen difüzyonunu zorlaştırmaktadır. Artan deşarj seviyesi ile birlikte korozyon potansiyeline yaklaşıldığı için şarj transfer direnci net olarak artmaktadır. % 100 deşarj seviyesinde ise yük transfer direnci keskin bir şekilde yükselmektedir.

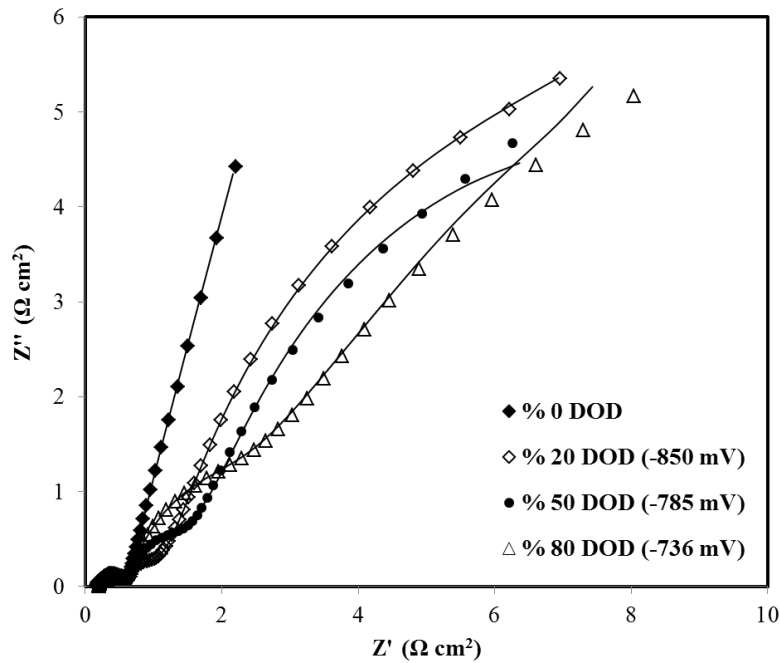
Tablo 4.7: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımının tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Deşarj seviyesi (%)	0	20	50	80	90	100
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.32	0.75	2.25	3.12	11.90	75.90
$Y_0 (W) (\Omega^{-1}s^{1/2})$	339.30	218.90	54.33	6.76	3.61	1.75
$B (s^{1/2})$	4.94	3.82	4.33	10.98	66.05	122.40

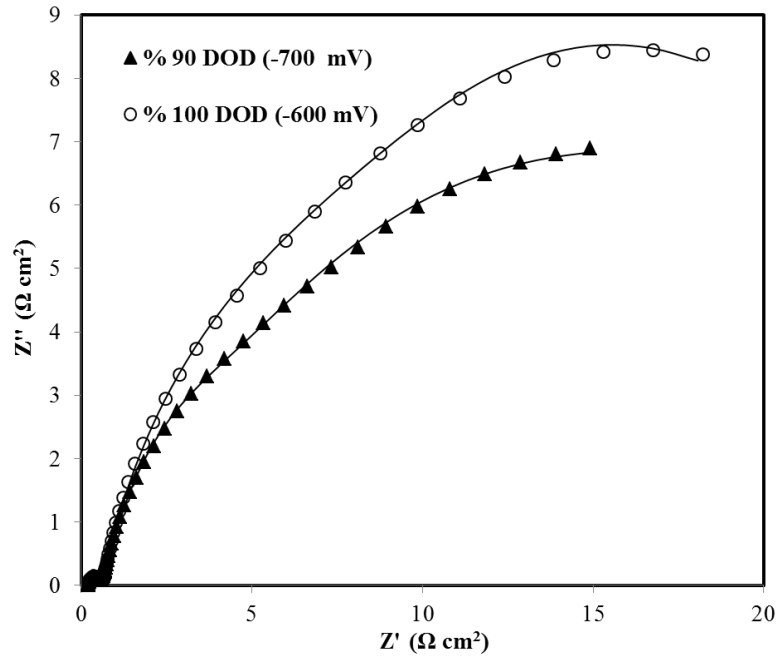
Alaşımın şarj edilmiş durumundan % 100 deşarj seviyesine kadar Y_0 değerlerindeki düşüş Tablo 4.7’de görülmektedir. Deşarjın başlangıç seviyelerinde görülen yüksek Y_0 değerleri (düşük σ değerleri) yüzeye hidrojen difüzyonunun daha kolay olduğu anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerinde B

değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. % 80 deşarj seviyesinden itibaren oluşan ve büyüyen hidroksit tabakasının direnci B değerleri ve Warburg Empedansını net olarak yükseltmektedir. Deşarj seviyesinin artışı ile birlikte, elektrot yüzeyinde azalan hidrojen konsantrasyonu ve hidroksit tabakasının atomik hidrojenin difüzyonu için negatif etkisi toplam empedansın artmasına neden olmaktadır.

20 saat MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları Şekil 4.34 ve 4.35’de gösterilmiştir. 20 saat MA ile üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımı, şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline (- 895 mV), deşarjın ilk seviyelerinde % 20 deşarj seviyesinin altında ulaşmaktadır. Yüksek frekanslardaki kapasitif luplar ve düşük frekanstaki lineer empedans % 80 deşarj seviyesine kadar Nyquist Diyagramlarında (Şekil 4.34) görülmektedir. % 0, 20, 50 ve 80 deşarj seviyelerinde $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının deşarj prosesi hem elektrokimyasal yük transfer reaksiyonu hem de atomik hidrojen difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir. Ancak, elektrodun şarj edilmiş durumdan itibaren kapasitif luplar düşük seviyelerde ve değerleri birbirine yakındır. Lineer empedans ise eğrilere daha belirgindir.



Şekil 4.34: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının % 0, 20, 50 ve 80 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.35: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaışımının % 90 ve 100 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.

Deşarj seviyesinin artması ile şarj transfer direnci artarken lineer tepki vermeye başlamaktadır. Bu durum, deşarjın başlangıç seviyelerinden itibaren toplam empedansta hidrojen difüzyonunun (kütle tranfer empedansı) daha etkili olduğu anlamına gelmektedir. % 90 ve 100 deşarj seviyelerinde (Şekil 4.35), toplam empedans değerindeki artış daha yüksek seviyelerdedir. Alaşım - 800 mV potansiyel değeri civarında alkali çözelti içerisinde anodik olarak reaksiyona girdiği için % 20 deşarj seviyesinden itibaren yüzeyinde hidroksit tabakası oluşması muhtemeldir. Böylece deşarjın başlangıç seviyelerinden itibaren alaşım yüzeyinin aktifliği düşerek, atomik hidrojenin difüzyonu zorlaşmaya başlamaktadır. Nyquist Diyagramlarından elde edilen empedans parametreleri ise Tablo 4.8’de verilmiştir. Şarj durumunda ölçülen şarj transfer direnci oldukça düşük seviyelerdedir. % 80 deşarj seviyesine kadar artan deşarj seviyesi ile şarj transfer direnci hafifçe yükselmekle birlikte, R_{ct} değerlerinin birbirine yakın olduğu Tablo 4.8’de görülmektedir. Deşarjın son seviyelerinde (% 80 ve 90) ise yük transfer direnci daha net bir şekilde yükselmektedir. Bunun yanında, Artan deşarj seviyesi ile birlikte Y_0 değerleri düşmektedir. Bununla birlikte, % 80, 90 ve 100 seviyelerinde birbirine yakın B ve Y_0 değerleri elde edilmiştir. % 0 ve 20 deşarj seviyelerinde görülen düşük R_{ct} değerleri ile birlikte düşük Warburg Katsayısı, elektrodun deşarj edebilme kabiliyetinin bu seviyelerde iyi olduğunu gösterirken, artan

deşarj seviyesi ile birlikte kötüleşmektedir. Düşük Y_0 değerlerine bağlı olarak yüksek Warburg Katsayısı (σ) değerleri alaşımda performans kaybının büyük bir kısmının % 50deşarj seviyesinden itibaren olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.8: 20 saat MA ile üretilmiş $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımının tümdeşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Deşarj seviyesi (%)	0	20	50	80	90	100
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	0.17	1.43	1.63	2.14	10.78	16.13
Y_0 (W) ($\Omega^{-1}s^{1/2}$)	21.01	15.36	2.20	1.25	1.04	0.87
B ($s^{1/2}$)	0.13	0.13	0.81	26.24	24.74	20.47

4.2. ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

4.2.1. Elektrolit Bileşiminin Optimizasyonu

Mg-Ni alaşımının elektrokimyasal olarak üretimine yönelik gerçekleştirilen deneylerde elektrolit bileşimi, sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi elektroliz parametrelerinin alaşımların kimyasal bileşim, faz ve mikroyapıdaki değişimlerin hidrojen depolama özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Deneyler Ni katot (% 99.8 Ni) ve C anot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.9’da elektrolit bileşiminin alaşımın hidrojen depolama özelliklerine etkisinin araştırıldığı ilk deney serisinde kullanılan elektrolit bileşimleri verilmiştir. Bu seride sabit akım yoğunluğu (0.5 Acm^{-2}) ve sabit sıcaklıkta (750°C) bir saat süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan toplam tuz ağırlığı 100 g olarak seçilmiş ve tuz bileşimindeki NaCl:KCl ağırlıkça oranı 1:1 olarak alınmıştır.

Tablo 4.9: Mg-Ni esaslı alaşım üretimi amacıyla gerçekleştirilen ETE deneylerinde kullanılan elektrolit bileşimleri (0.5 Acm^{-2} ve 750°C).

Deney Kodu	Kimyasal Bileşim (ağ. %)			
	NaCl	KCl	MgCl ₂	NiCl ₂
1	40	40	20	-
2	39.5	39.5	20	1
3	39	39	20	2
4	37.5	37.5	20	5

Elektrolit içerisindeki MgCl_2 'ün bozunması Reaksiyon 4.10'a göre gerçekleşmektedir:



MgCl_2 den hareketle, Mg için teorik ayrışma voltajı, Reaksiyon 4.10'un yazıldığı yönde gerçekleşmesi için elektroda uygulanması gereken minimum voltaj değeridir ve Nernst Bağıntısı yardımı ile hesaplanır:

$$E_t = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{Mg}} P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MgCl}_2}}\right) \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte E_t teorik voltaj (V), E^0 standart voltaj (V), R gaz sabiti ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T sıcaklık (K), F Faraday sabiti (96500 C), n alınan verilen elektron sayısı, a_{MgCl_2} : MgCl_2 aktivitesi (Ağ. % 40 NaCl, 40 KCl ve 20 MgCl_2 için 0.0042), P_{Cl_2} : Cl_2 gazının kısmi basıncı (1 atm), ve a_{Mg} : Mg aktivitesi (1) olarak tanımlanmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyon (Reaksiyon 4.10) için standart voltaj değeri (E^0) Bağıntı 4.12 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E^0 (\text{V}) = -3.148 + 6.448 \times 10^{-4} T (\text{K}) \quad (4.12)$$

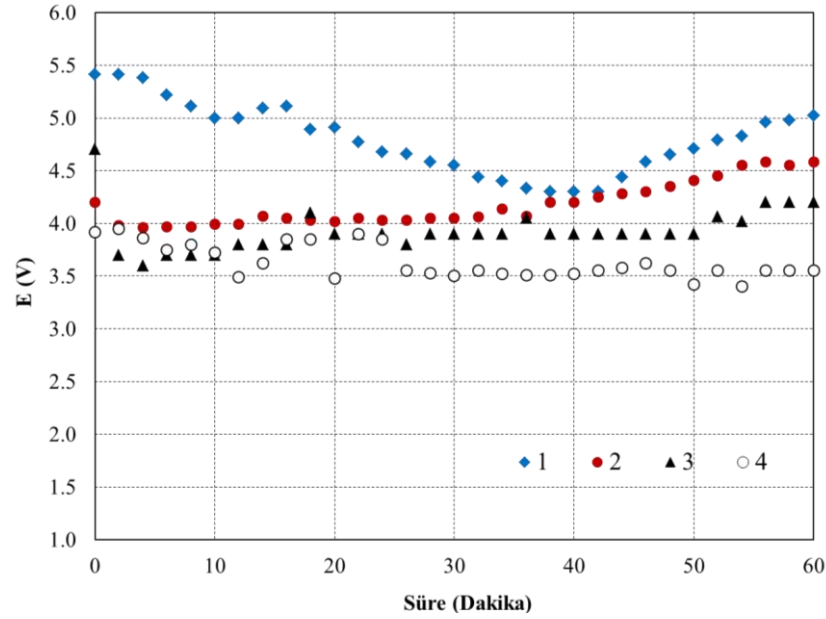
Bağıntı 4.12 kullanılarak 750°C için E^0 değeri -2.49 V olarak hesaplanmıştır. E_t değeri ise yukarıda Bağıntı 4.11 ile verilen Nernst Bağıntısı kullanılarak 750°C için -2.74 V olarak hesaplanmıştır. Hücresinin toplam/net (E_{net}) voltajı ise teorik voltaj, direnç kayıpları (IR-drop) ve fazla voltajların (η) toplamı şeklinde verilmektedir (Bağıntı 4.13).

$$E_{\text{net}} = E_t + \text{IR} + \eta \quad (4.13)$$

IR-drop ve fazla voltaj toplamı sıcaklık, akım yoğunluğu gibi elektroliz parametrelerinin yanında anot yüzeyinde oluşan Cl_2 gazının yüzeyi terk etme hızı gibi kinetik faktörlere de bağlıdır. Çalışmada kullanılan anotların geometrisi, bu kinetik faktör dikkate alınarak tasarlanmış ve üretilmiştir.

Şekil 4.36'da elektrolit bileşimine bağlı olarak ölçülen hücre voltajı değerleri gösterilmiştir. NiCl_2 üzerinden ergimiş tuz sistemlerinde, Ni'in katot yüzeyinde indirgenmesi $700 - 900^\circ \text{C}$ sıcaklık aralığında - 0.14 V değerinde gerçekleşmektedir [157]. Sulu sistemlerde olduğu gibi, ergimiş tuz sisteminde de Ni, Mg'a göre daha soy

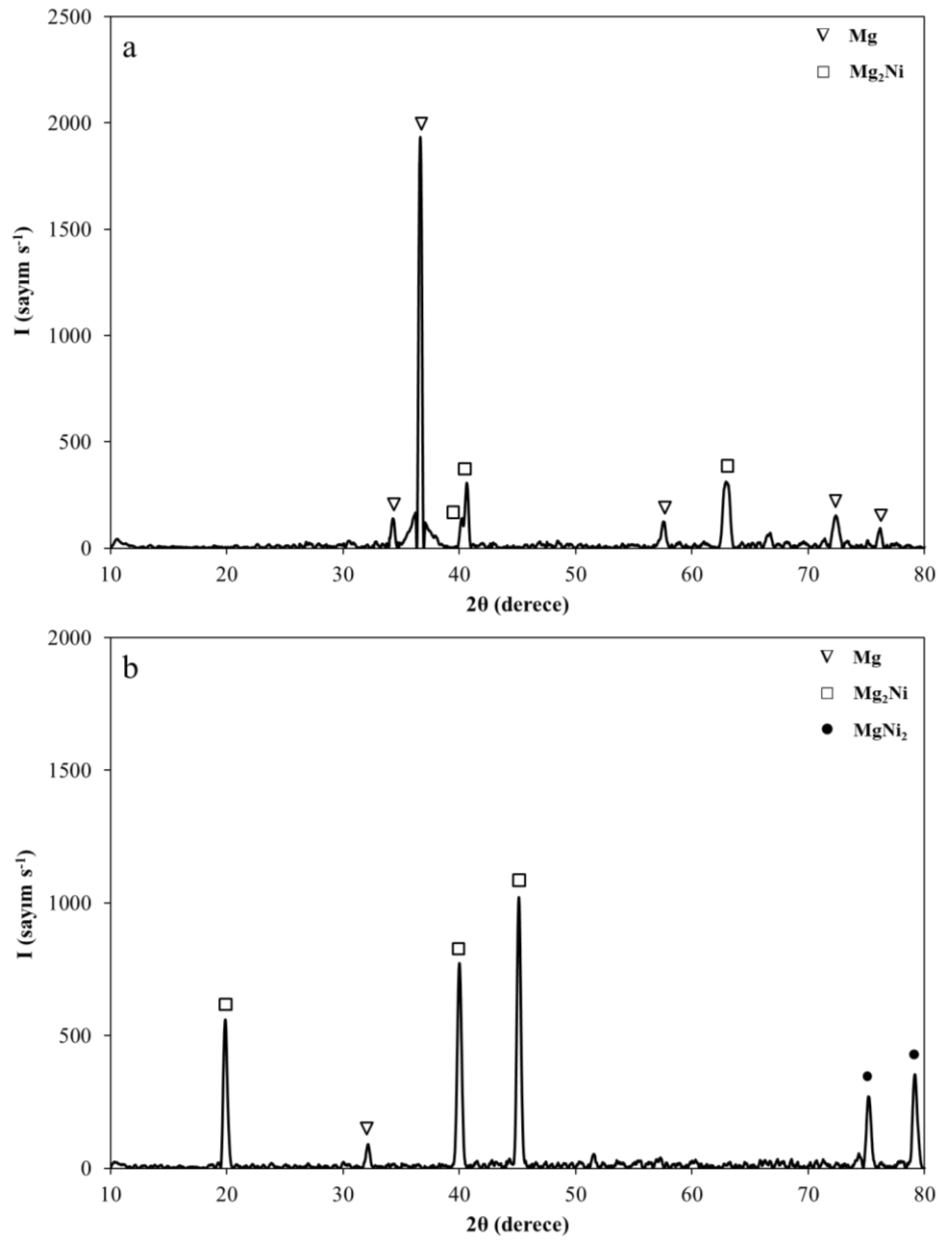
davranış göstermektedir. Sabit akım ve sabit sıcaklık şartlarında anot polarizasyonu ve IR düşüşleri önemli değişiklikler göstermeksizin, sabit kalacağından hareketle elektrolit bileşimine bağlı olarak hücre voltajındaki değişiminin daha çok katot polarizasyon değişimlerinden kaynaklı olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte tüm elektrolit bileşimleri için hücre voltajı değerleri teorik bozunma voltajına yakın sayılabilecek değerlerdedir (Şekil 4.36).



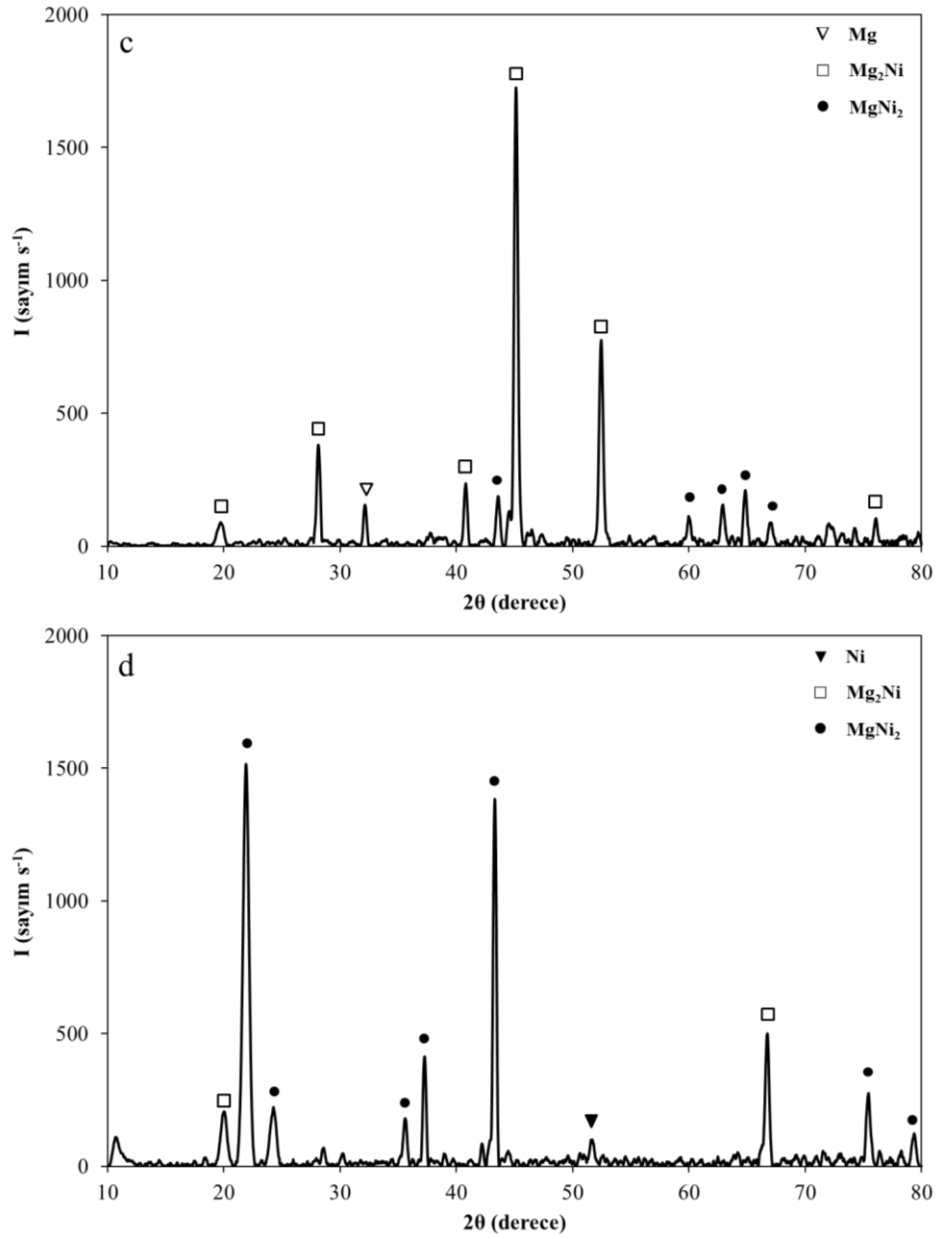
Şekil 4.36: ETE ile Mg-Ni alaşımı üretiminde elektrolit bileşimine bağlı olarak hücre voltajlarının değişimi (0.5 Acm⁻², 750 °C).

Elektrolit içerisindeki NiCl₂ miktarı arttıkça katot ürünündeki % Ni miktarı artmış ve hücre voltajında düşme görülmüştür. 1, 2, 3 ve 4 numaralı deneyler için alaşım bileşimindeki Ni miktarları sırasıyla, % 0.98, 33.86, 49.24 ve 67.45 olarak ölçülmüştür. Elektrolit içerisindeki Ni miktarının artmasıyla nikelin katot yüzeyindeki indirgenme hızı artmaktadır. Buna bağlı olarak da katot polarizasyonu yani hücre voltajında düşüş gözlenmiştir.

Şekil 4.37'de bu seride üretilen alaşımlara ait XRD diyagramları gösterilmiştir. XRD diyagramlarından görüldüğü gibi tüm alaşımlar kristal yapıdadır ve alaşımların faz yapıları farklı pik şiddetlerinde Mg (ICDD 89-4894), Mg₂Ni (ICDD 35-1225), MgNi₂ (ICDD 65-4318) ve Ni'e (ICDD 04-0850) ait piklerden oluşmaktadır.



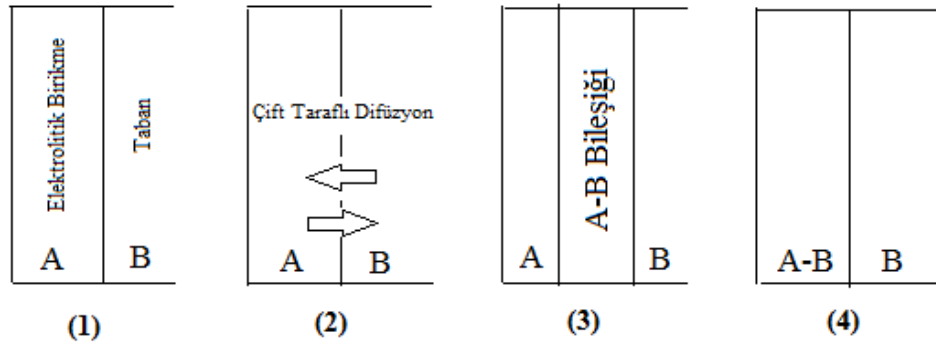
Şekil 4.37: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları a) 1, b) 2, c) 3 ve d) 4 (0.5 Acm^{-2} , 750°C).



Şekil 4.37 (devam):

1 nolu alaşıma ait XRD diyagramında temel bileşenin Mg olduğu, bu temel yapıya Mg_2Ni fazının eşlik ettiği görülmektedir (Şekil 4.37a). 1 numaralı elektrolit bileşiminde elektrolit içerisine nikel kaynağı olarak ilave edilen $NiCl_2$ mevcut değildir. Buna rağmen bu numuneye ait yaş analiz, EDS ve XRD analizlerinde nikel tespit edilmiştir. Alaşım bileşiminde bulunan Ni, taban malzemesi olan saf Ni'in katot yüzeyinde biriken Mg'a difüzyonu sonucu oluşmaktadır. Literatürde verilen bir çalışmada [158], birbirleri ile temas halindeki saf Mg ve Ni levhalardan oluşturulan sistem 480 ve 510 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ve farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak, ara yüzeyde katı hal difüzyonu sayesinde oluşan Mg_2Ni tabakasının büyüme kinetiği incelenmiştir.

Çalışmada, Mg ve Ni atomlarının birbirleri içerisindeki difüzyon hızları Mg_2Ni üzerinden belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre Ni'in Mg içerisindeki difüzyonu, Mg'un Ni içerisine difüzyonuna göre yaklaşık 10 kat daha hızlıdır ve bu hız artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bir başka çalışmada [114] ise $660\text{ }^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen Mg-Ni arasındaki elektromigrasyon işleminde, Ni atomlarının ergimiş Mg içerisinde hızlıca çözünerek $Mg + Mg_2Ni$ fazını oluşturduğunu belirtmişlerdir. Elektroliz sürecinde katotta biriken Mg ile Ni taban arasındaki Şekil 4.38'de şematik olarak gösterilen difüzyon prosesi sayesinde arayüzeyde Mg_2Ni tabakası oluşmaktadır (4). Bu Mg_2Ni tabakası Mg ve Ni arasındadır [109]. Mg_2Ni intermetalik bileşiğinin yüzey üzerinde gelişimi Mg ve Ni atomlarının karşılıklı difüzyonuna ve yüzeyde elektrolitik olarak üretilen Mg'un birikme hızına bağlıdır. Mg'un Ni taban yüzeyinde indirgenmesinin gerçekleşmesiyle Mg-Ni çifti arasındaki difüzyon prosesi de başlamıştır. Mg atomlarının katot yüzeyindeki redüksiyon hızı ile birlikte difüzyon ve/veya kimyasal reaksiyon hızının dengede olması Mg_2Ni alaşımının oluşması ve büyümesi için önemlidir. Şekil 4.37a'da verilen 1 numaralı elektrolit bileşiminden elde edilen alaşıma ait XRD sonucunun literatür [109,114,157-159] verileri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Taban malzemesi olarak kullanılan saf Ni'in, elektroliz sürecinde yüzeyde biriken Mg'a difüzyonu sayesinde katot ürünü; saf Mg yanında Mg_2Ni alaşımı olmuştur.



Şekil 4.38: Difüzyon prosesi ile A-B arasında intermetalik bileşik oluşumunun şematik gösterimi [109].

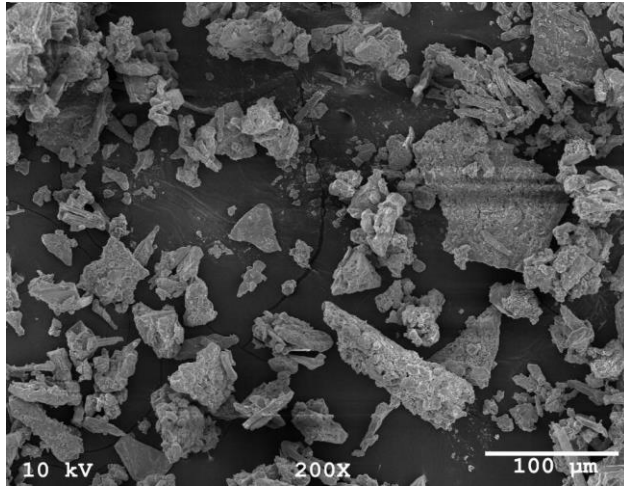
Şekil 4.37b'de verilen 2 nolu alaşıma ait XRD analizinde ana fazın Mg_2Ni olduğu, bir adet zayıf Mg pikinin ($2\theta = 32.18^{\circ}$) ve $MgNi_2$ intermetalik bileşiğine ait iki adet pikin ($2\theta = 75.24^{\circ}$ ve 79.28°) bu ana bileşene eşlik ettiği görülmektedir. Çalışma şartlarında; katot ürünü, difüzyon prosesi ile birlikte gerçekleşen metal redüksiyonu (Mg ve Ni)

üzerinden gerçekleşmektedir. XRD analizinde belirlenen faz yapısı, yaklaşık % 34 Ni içeren bu alaşımanın Mg-Ni ikili denge diyagramındaki yeri ile uyumludur.

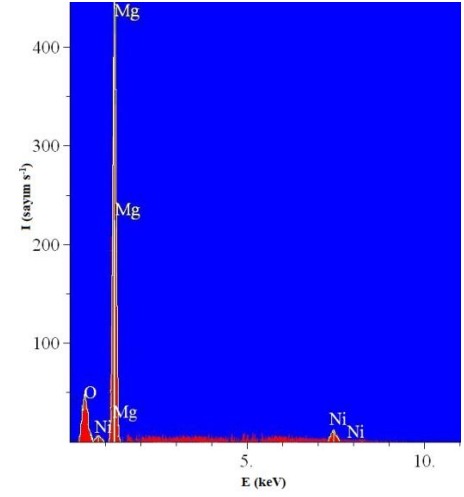
Şekil 4.37c’de 3 nolu alaşıma ait XRD diyagramı gösterilmiştir. Elektrolit içerisindeki NiCl_2 oranının % 1’den % 2’ye çıkmasıyla alaşım bileşimindeki Ni miktarı yaklaşık % 34’den % 49’a çıkmıştır. Bunun sonucu olarak da bu alaşımanın faz yapısında 2 numaralı alaşıma göre Mg_2Ni ana matriksine eşlik eden MgNi_2 fazına ait piklerde ($2\theta = 43.66, 60.12, 62.94, 64.82, 67.12^\circ$) artış olduğu görülmektedir.

NiCl_2 miktarının alaşım içerisindeki oranı daha da arttırılarak % 5’e çıkartıldığında elde edilen alaşım bu kez büyük oranda MgNi_2 fazından oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.37d). Ana matriks pozisyonundaki MgNi_2 alaşımına ait piklere $2\theta = 20.12, 65.52, 66.94^\circ$ Mg_2Ni pikleri ve $2\theta = 51.85^\circ$ ’de Ni piki eşlik etmektedir.

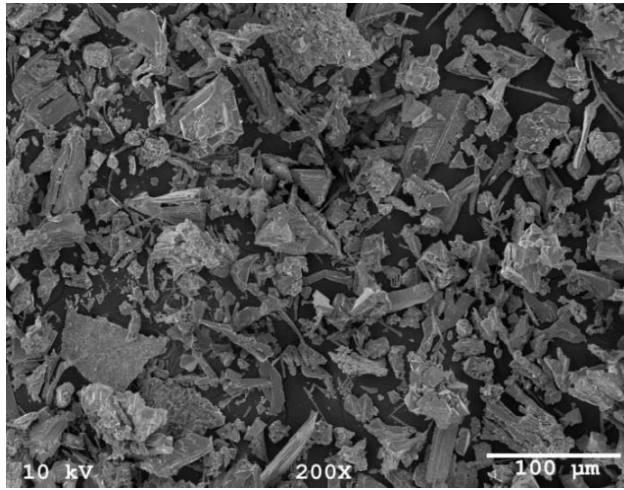
Şekil 4.39’da ise Şekil 4.37’de XRD diyagramları verilen alaşımlara ait SEM fotoğrafları ve EDS analizleri gösterilmiştir. Mg-Ni alaşımları tüm deney şartlarında kompakt bir ürün olarak potadan çıkarılmış ancak şarj/deşarj kapasitelerinin ölçülmesi amacıyla hazırlanacak peletler için tabandan kazınarak alınmıştır. 3 numaralı kaplamaya ait SEM görüntüsü ise Mg-Ni alaşımasının tabandan sıyrılmadan önceki görünümüdür (Şekil 4.39e). Görüldüğü gibi mikro yapı ünitardır ve makro çatlak içermemektedir. Tüm SEM görüntülerinde homojen bir görünüm söz konusudur. Alaşımların EDS analizleri incelendiğinde, Mg ve Ni dışında oksijen hariç herhangi bir elemente ait pik görülmemektedir. Dolayısıyla deney sonrası alaşım yüzeylerinin iyi temizlendiği ve kalıntı tuzların büyük oranda giderildiğini söylemek mümkündür. Özellikle 1 ve 2 nolu numunelere ait EDS analizlerinde (Şekil 4.39b ve d) oksijene ait pikler belirgin iken 3 ve 4 numaralı EDS analizlerinde kararlı bir oksijen pikine rastlanmamıştır (Şekil 4.39f ve h).



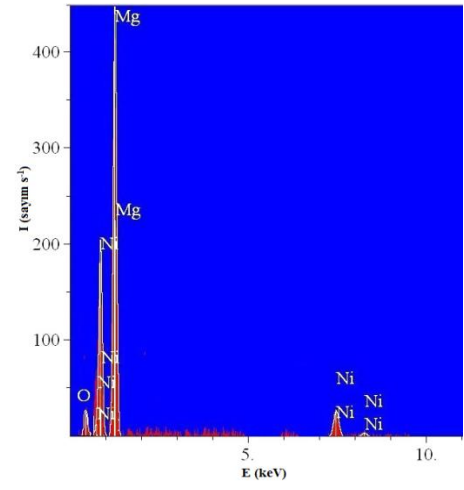
(a)



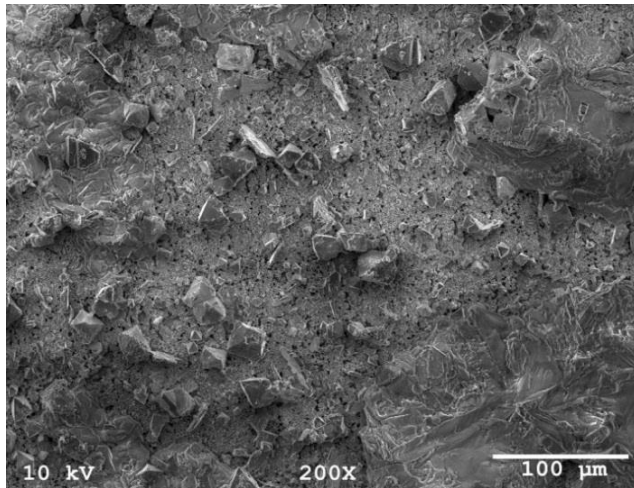
(b)



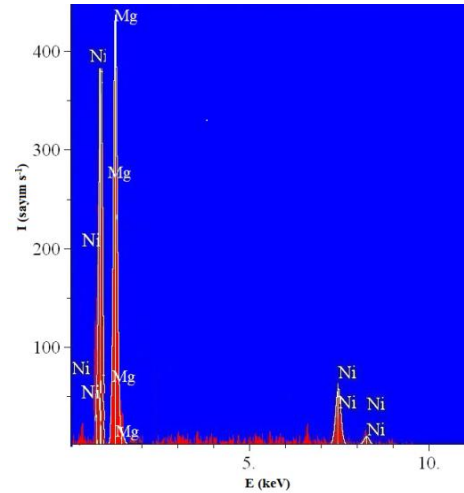
(c)



(d)

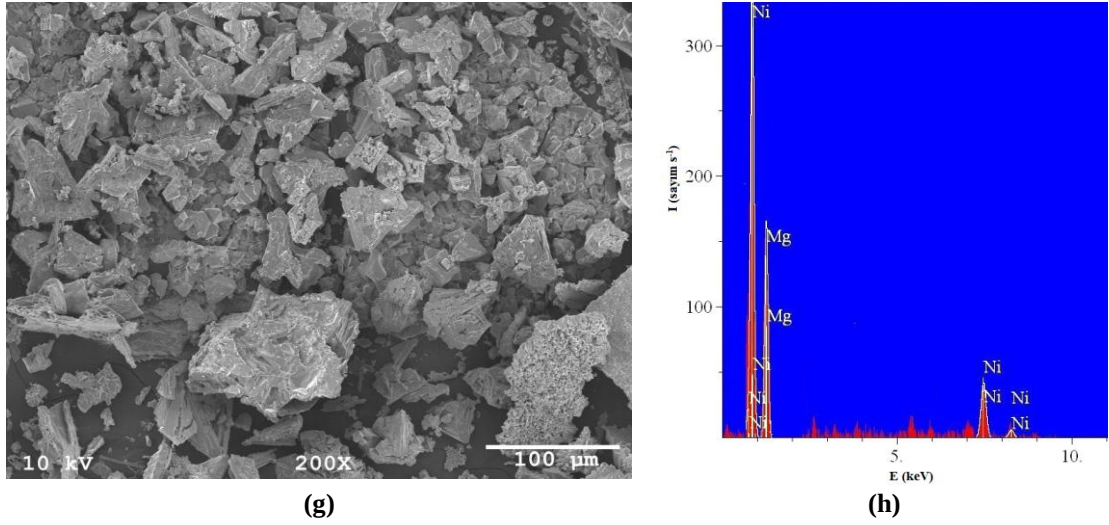


(e)



(f)

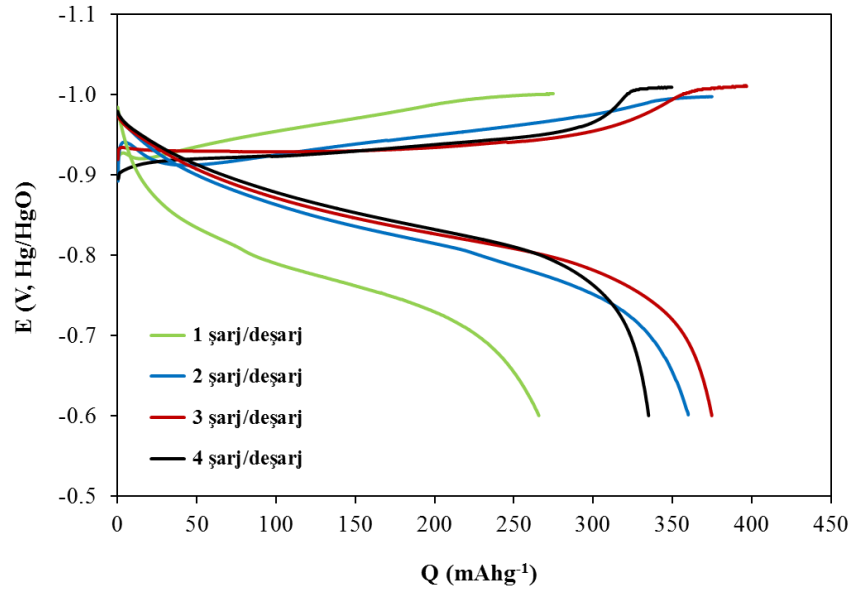
Şekil 4.39: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri (a,c,e,g) ve EDS analizleri (b,d,f,h) a,b) 1 numaralı alaşım c,d) 2 numaralı alaşım e,f) 3 numaralı alaşım ve g,h) 4 numaralı alaşım (0.5 Acm^{-2} , 750°C).



Şekil 4.39 (devam):

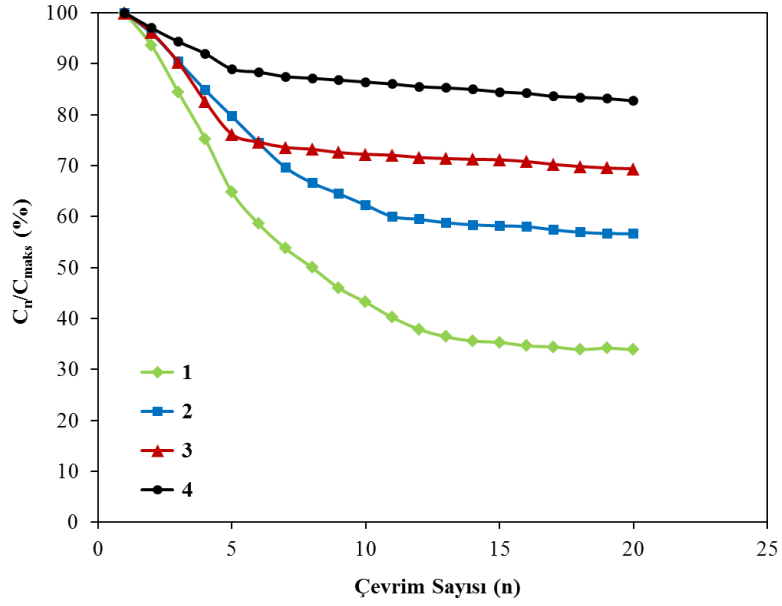
Gerçekleştirilen deneylerde kullanılan numunelere ait XRD, SEM ve EDS analizleri çerçevesinde elde edilen alaşımların kimyasal bileşimini belirlemede elektrolit bileşiminin etkin olduğunu söylemek mümkündür. Elektrolit içerisindeki Ni miktarının artmasıyla beklenildiği gibi alaşımdaki Ni oranı artmıştır. XRD analizleri tüm deneylerde elektrokimyasal süreç sonrasında gerçekleştirilmiş, başka bir ifade ile kaplamalara elektroliz sonrası herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Alaşımlara ait XRD analizlerinde görülen faz yapıları ve SEM görüntüleri dikkate alındığında katot ürünü, yüzeyde Mg ve Ni indirgenmesinin ayrı ayrı gelişmesi sonucu değil her iki metalin yüzeyde birlikte birikmesiyle (co-deposition) oluşmaktadır (Şekil 4.37 ve 4.39). Bununla birlikte, Şekil 4.36’da verilen ergimiş tuz elektrolizi deneylerine ait hücre potansiyelleri bu yorumu destekler niteliktedir. Hücre potansiyelleri elektrolit bileşimine göre değişmekle birlikte tüm deneylerde katot yüzeyinde tek bir redüksiyonu işaret eden dar bir potansiyel aralığında gerçekleşmektedir.

Bu seride elde edilen alaşımlara ait başlangıç şarj ve deşarj potansiyel diyagramları Şekil 4.40’da verilmiştir. 1, 2, 3 ve 4 numaralı alaşımlara ait birinci şarj kapasiteleri yaklaşık olarak sırasıyla 275, 374, 396 ve 350 mAhg⁻¹ dir. Deşarj kapasiteleri ise yine yaklaşık olarak sırasıyla 266, 360, 375 ve 335 mAhg⁻¹ olarak ölçüldüğü Şekil 4.40’da görülmektedir.



Şekil 4.40: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları (0.5 Acm^{-2} , 750°C).

2, 3 ve 4 numaralı alaşımlara ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları 1 numaralı alaşıma ait şarj/deşarj diyagramına göre daha uzun ve yatay konumdadır, bu da söz konusu alaşımların, 1 alaşımına göre daha iyi şarj/deşarj potansiyel özelliğine sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 4.40). Daha önce bahsedildiği gibi, alaşımların şarj vedeşarj kapasite değerleri arasındaki fark çevrilebilirlik özelliklerini ifade etmektedir ve bu bağlamda her dört alaşım da iyi çevrilebilirlik özelliğine sahiptir. Başka bir ifade ile şarj edilmiş hidrojen büyük ölçüde alaşımın yapısında kalmadandeşarj edilebilmektedir. Başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri alaşımın hidrojen depolama özelliklerini tanımlamada önemli bir kriter olmakla birlikte, esas itibarıyla bir alaşımın çevrim sayısına bağlı olarak bu kapasitelerini korumaları pil ömrü açısından daha önemlidir. Bu nedenle Şekil 4.40'da birinci şarj/deşarj karakteristikleri verilen elektrotlara 20 çevrim uygulanarakdeşarj kapasitesini koruma oranları belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Şekil 4.41'de gösterilen kapasite koruma oranları incelendiğinde oda sıcaklığında gerçekleştirilen 20 çevrimlik şarj/deşarj sonrası kapasitesin % 83'nü koruyan 4 numaralı alaşımın diğer üç alaşıma oranla daha iyi koruma oranına sahip olduğu görülmektedir. En kötü kapasite koruma oranına sahip alaşım 20 çevrim sonrası başlangıçdeşarj kapasitesinin ancak % 34'ünü koruyan 1 numaralı Mg-Ni alaşımıdır. Bununla beraber 2 ve 3 numaralı alaşımların kapasite koruma oranları sırasıyla % 57 ve 69'dur.



Şekil 4.41: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları (0.5 Acm^{-2} , 750°C).

Alaşımların gerek birinci şarj/deşarj kapasite değerleri gerekse kapasite koruma oranları onların kimyasal bileşimlerine daha da önemlisi faz yapılarına bağlıdır. % 1'in altında Ni içeren Mg-Ni alaşımında hızlı gelişen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oluşumu çevrime bağlı olarak kapasitenin hızla düşmesinde etkin olmuştur. Bununla birlikte MgNi_2 olarak formülize edebileceğimiz bir faz yapısına sahip 4 numaralı alaşım, sahip olduğu serbest Ni'in de yardımıyla (Şekil 4.37d) 20 çevrim sonrası % 83 ile en yüksek koruma oranına ulaşmıştır. 374 mAhg^{-1} ile bu serideki en yüksek birincideşarj kapasitesine sahip alaşımın (3 numaralı kaplama) faz yapısı kimyasal bileşimi de dikkate alınarak MgNi şeklinde tanımlanabilir. Bu alaşımın 20 çevrim sonrasıdeşarj kapasitesi 260 mAhg^{-1} değerine düşmüştür. Bu seride elde edilen alaşımlara ait başlangıç ve son kapasite değerleri ile birlikte kapasite koruma oranları Tablo 4.10'da verilmiştir.

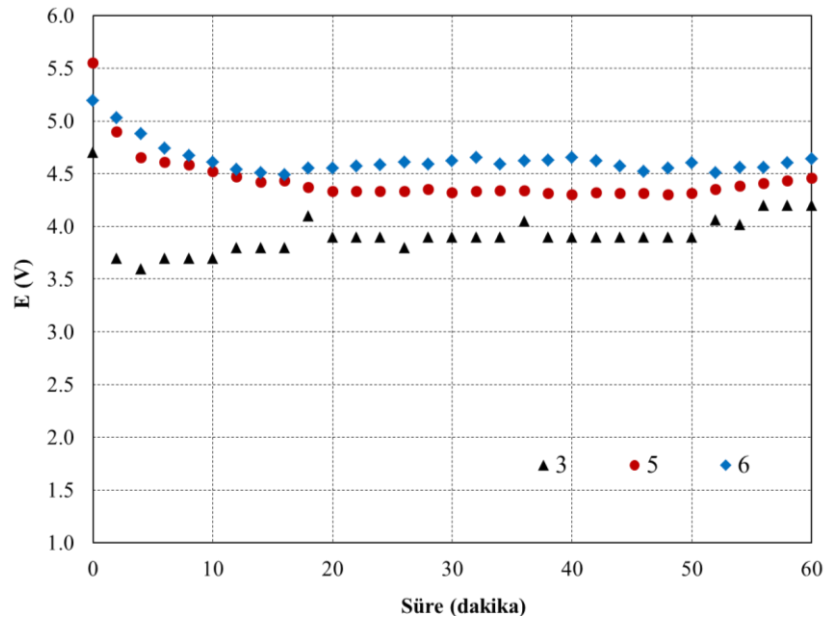
Tablo 4.10: Farklı elektrolit bileşimlerinden elde edilen Mg-Ni alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdekideşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.

Deney Kodu	1. Deşarj Kapasitesi (mAhg^{-1})	20. Deşarj Kapasitesi (mAhg^{-1})	20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı (%)
1	266	90	34
2	360	204	57
3	375	260	69
4	335	277	83

3 numaralı elektrolit bileşimi en yüksek deşarj kapasitesine sahip alaşım üretimine olanak verdiğinden çalışmanın bundan sonraki adımlarında elektrolit olarak 3 numaralı tuz bileşimi (ağırlıkça % 39 NaCl + 39 KCl + 20 MgCl₂ ve 2 NiCl₂) kullanılarak elektrolit sıcaklığı ve akım parametreleri optimize edilmiştir.

4.2.2. Elektrolit Sıcaklığının Optimizasyonu

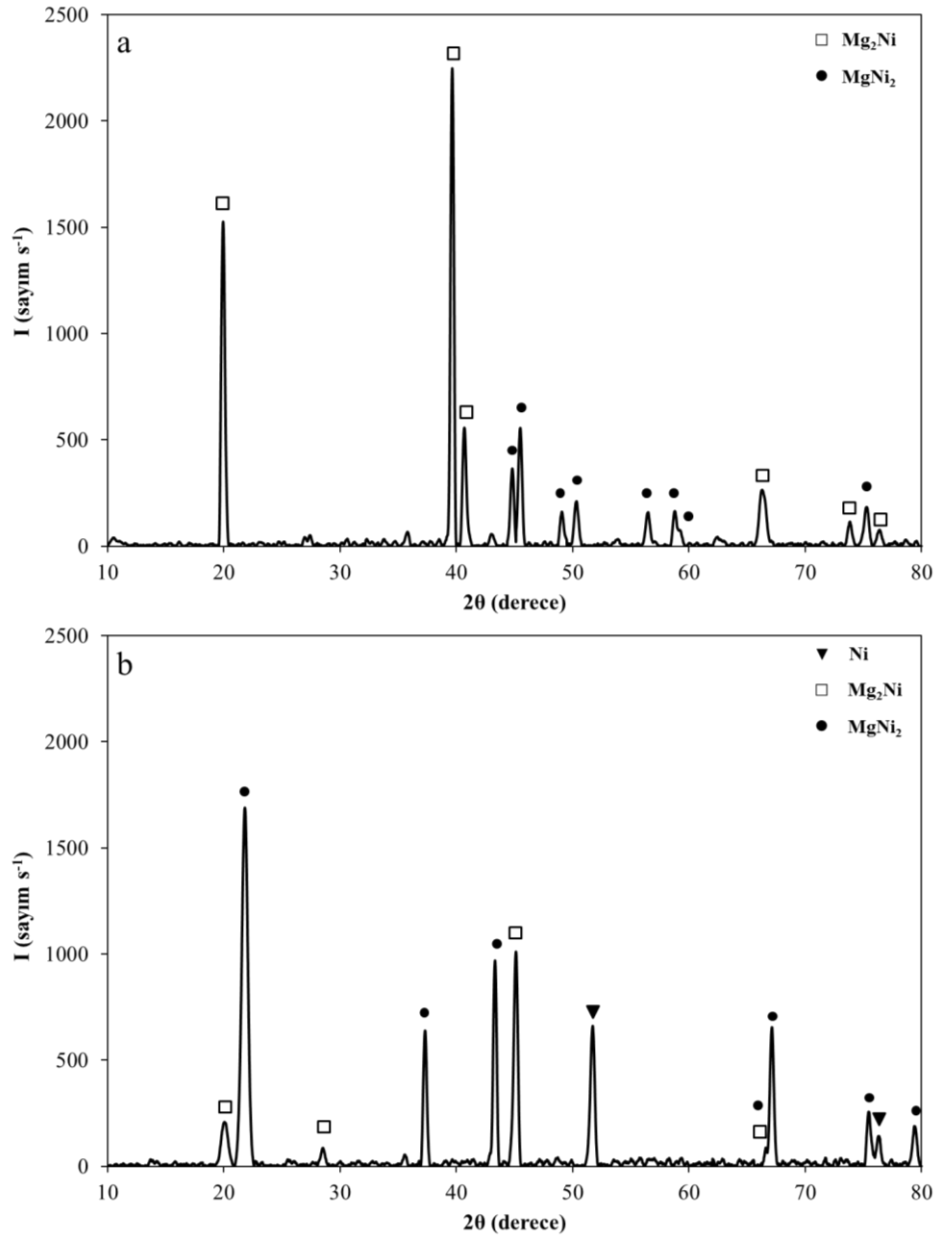
Ergimiş tuz elektrolizi deneylerinin ikinci aşamasında sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla 750 °C’de gerçekleştirilen 3 numaralı deneye ilave olarak 725 ve 700 °C’de (sırasıyla 5 ve 6 numaralı kaplamalar) iki deney gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 39 NaCl + 39 KCl + 20 MgCl₂ ve 2 NiCl₂’den oluşan elektrolitin kullanıldığı deneyler 0.5 Acm⁻² akım yoğunluğunda bir saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait hücre potansiyeli değerleri Şekil 4.42’de gösterilmiştir.



Şekil 4.42: ETE ile Mg-Ni alaşımı üretiminde elektroliz sıcaklığına bağlı olarak hücre voltajlarının değişimi (0.5 Acm⁻²).

Artan sıcaklığa bağlı olarak hücre voltajında düşüş görülmektedir. Elektrolit direncinin artan sıcaklık ile birlikte düşmesi hücre voltajındaki sıcaklığa bağlı değişimi açıklamaktadır. 1 saatlik elektroliz süresince ortalama hücre voltajı değerleri 700, 725 ve 750 °C için sırasıyla 4.63, 4.44 ve 3.92 V olarak ölçülmüştür.

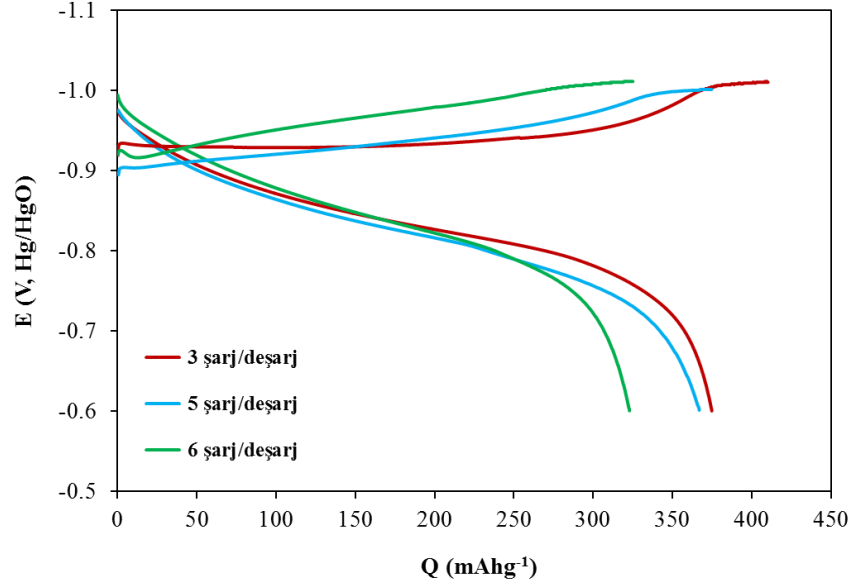
Elektroliz sıcaklığına bağlı olarak elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları Şekil 4.43’de gösterilmiştir.



Şekil 4.43: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları, a) 725 °C ve b) 700 °C (0.5 Acm^{-2}).

Elektroliz sıcaklığının 750 °C'den 725 °C ye düşmesiyle alaşımın faz yapısında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.37c ve Şekil 4.43a). Her iki alaşımda da Mg_2Ni ana matris yapısını oluşturmakta ve $MgNi_2$ pikleri bu ana yapıya eşlik etmektedir. Bununla birlikte alaşımların kimyasal bileşimleri de birbirlerine yakındır; 750 °C'de elde edilen ürün yaklaşık % 49 Ni içerirken 725 °C'de elde edilen ürün yaklaşık % 45 Ni içermektedir. Söz konusu bu iki alaşımın kimyasal bileşimi ve faz yapısındaki bu benzerlik şarj/deşarj karakteristiklerine de yansımıştır.

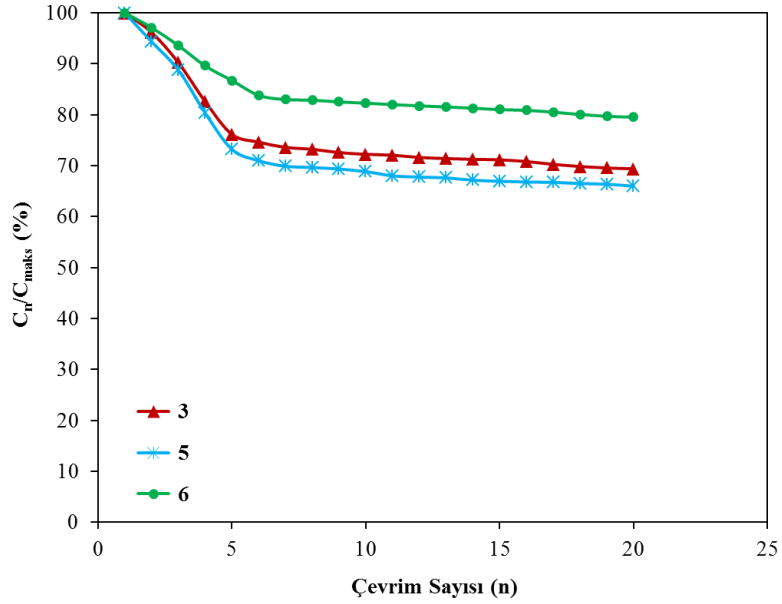
Bu deney serisinde elde edilen alaşımlara ait birinci şarj/deşarj kapasite diyagramları ise Şekil 4.44’de gösterilmiştir.



Şekil 4.44: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları (0.5 Acm⁻²).

Şekil 4.44’den görüleceği gibi sıcaklığın 750 °C’den 725 °C’ye düşmesiyle deşarj kapasitesi çok az etkilenecek şekilde 375 mAhg⁻¹ değerinden 367 mAhg⁻¹ değerine düşmüştür. 700 °C gerçekleştirilen deneyde (Şekil 4.43b) 725 ve 750 °C olmak üzere diğer iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerden farklı olarak ana matriks MgNi₂’dir. MgNi₂ ana fazına $2\theta = 20.18, 28.56, 45.14^\circ$ Mg₂Ni pikleri ve $2\theta = 51.78, 76.30^\circ$ de Ni pikleri eşlik etmektedir. Alaşımın Ni içeriği düşen elektroliz sıcaklığı ile artarak % 65 değerine ulaşmaktadır. Alaşımın birinci şarj/deşarj kapasiteleri sırasıyla 325 ve 323 mAhg⁻¹ değerlerindedir (Şekil 4.44). Şekil 4.44’de görüldüğü gibi elektroliz sıcaklığının 750 °C’den 725 ve 700 °C’ye düşmesiyle deşarj kapasitesinde sırasıyla yaklaşık % 3.5 ve yaklaşık % 14’lük düşme görülmüştür. Deşarj kapasitelerindeki bu düşüşün temel nedeni alaşımın kimyasal bileşiminin çalışma sıcaklığına bağlı olarak değişmesidir. Sıcaklığının 750 °C’den 725 °C’ye düşmesiyle kimyasal bileşim ve faz yapısında büyük değişimler gözlenmemiştir. Benzer şekilde, her iki alaşıma ait hidrojen depolama karakteristikleri yakın özellikler göstermektedir. Ancak sıcaklığın 700 °C’ye düşmesiyle muhtemel iyon mobilitelerindeki düşme sunucunda, hücre potansiyelleri ve dolayısıyla katot polarizasyonu artmaktadır. Başka bir ifade ile alaşımın kimyasal bileşimini, Ni

lehine değişmesi sonucunda alaşımın deşarj potansiyeli bir miktar düşmüştür. Bu seride üretilen alaşımlara ait kapasite koruma oranları Şekil 4.45’de gösterilmiştir.



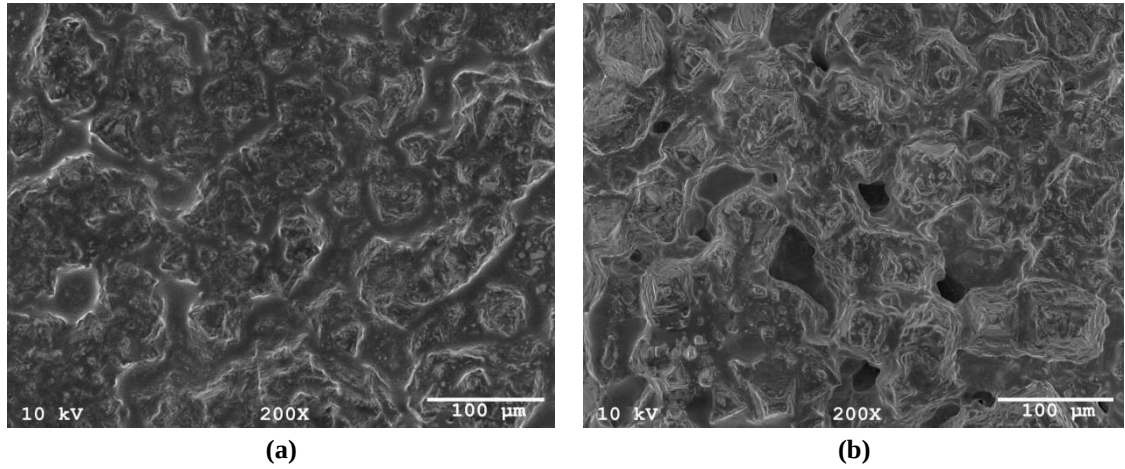
Şekil 4.45: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları (0.5 Acm^{-2}).

Bu seride, 700 °C’de üretilen 6 numaralı alaşım 20. çevrimde başlangıç deşarj kapasitesinin % 80’ini koruyarak en yüksek kapasite koruma oranına sahiptir. 725 ve 750°C’de üretilen 5 ve 3 numaralı alaşımların kapasite koruma oranları sırasıyla % 66 ve 69 ile birbirlerine oldukça yakın seviyededir. 725 ve 750°C’de üretilen alaşımların yapısı ve kimyasal bileşimleri dikkate alınarak yapıları MgNi şeklinde tanımlanabilirken, 700°C üretilen 6 numaralı alaşım $\text{MgNi}_{1.8}$ şeklinde formülize edilebilir. Alaşımın diğer özelliklerinin belirlenmesinin yanında özellikle kapasite koruma oranı faz yapısı ile büyük oranda değişmektedir. Kapasite koruma oranları dikkate alınarak optimum deney sıcaklığını belirlemek zordur. 20 çevrim sonucunda artan sıcaklığa göre deşarj kapasiteleri sırasıyla 256, 242 ve 260 mAhg^{-1} değerlerindedir. Yani alaşımların birinci deşarj kapasite değerleri arasındaki % 15’ler seviyesindeki fark, kapasite korumaya bağlı olarak 20 çevrim sonrasında % 1.5 - 7.5 seviyelerine inmiştir. Tablo 4.11’de 725 ve 700 °C’de üretilen alaşımların depolama performansları verilmiştir.

Tablo 4.11: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.

Deney Kodu	1. Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)	20. Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)	20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı (%)
5	367	242	66
6	323	257	80

Şekil 4.46’da bu seride elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. 5 ve 6 numaralı alaşımlara ait yüzey oldukça benzer görüntü sergilemekle birlikte; 5 numaralı alaşım (Şekil 4.46a), 6 numaralı alaşıma göre (Şekil 4.46b) daha boşluksuz bir görünüme sahiptir. Her iki mikroyapı homojen görünümündedir ve yüzeyde makro çatlak izlenmemektedir. 700 °C’de elde edilen Mg-Ni alaşımına ait yüzey morfolojisinde görülen boşluklar ve relatif daha yüksek yüzey pürüzlülüğü (Şekil 4.46b) hidrojen depolama özelliklerini olumlu yönde destekleyecek özelliklerdir. Ancak buna rağmen Şekil 4.44’de görüldüğü gibi 6 numaralı kaplamaya ait birinci deşarj kapasitesi diğer alaşımlara göre daha düşüktür.

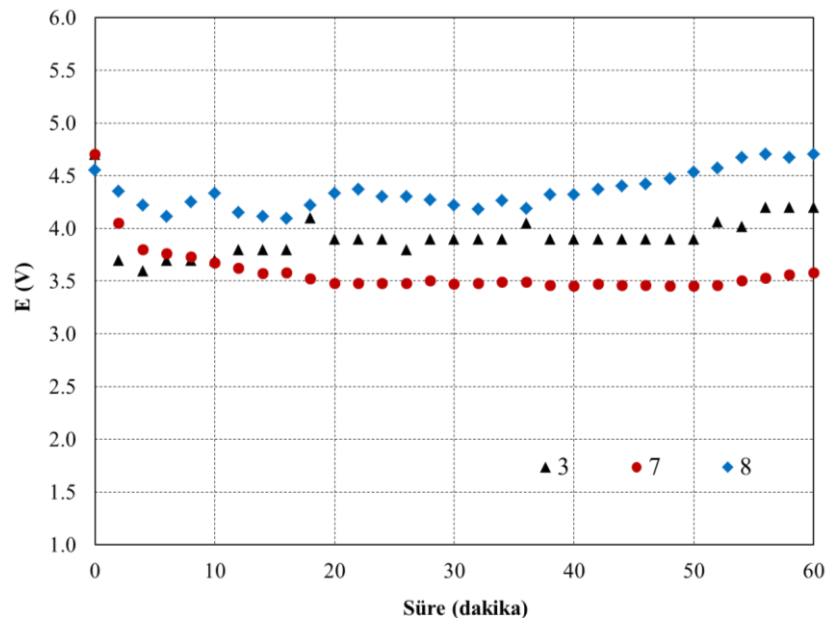


Şekil 4.46: a) 725 °C ve b) 700 °C’de üretilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri (0.5 Acm⁻²).

Alaşımların hidrojen depolama özelliklerini belirlemede kimyasal bileşim, faz yapısı ve mikroyapı özellikleri önemlidir. MgNi olarak tanımlanan faz yapısındaki alaşımın (5 numaralı alaşım), MgNi_{1.8} olarak belirlenen faz yapısındaki alaşıma göre (6 numaralı alaşım) daha iyi hidrojen depolama özelliği göstermesi kimyasal bileşimden ve daha da önemlisi faz yapısının yüzey morfolojisinden daha etkin olduğunu göstermektedir.

4.2.3. Akım Yoğunluğunun Optimizasyonu

Ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle Mg-Ni alaşımı üretim şartlarının optimizasyonuna yönelik gerçekleştirilen deneylerin son aşamasında akım yoğunluğunu optimize etmek üzere çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 39 NaCl + 39 KCl + 20 MgCl₂ ve 2 NiCl₂'den oluşan elektrolit kullanılarak 750 °C'de, 0.5 Acm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 3 numaralı deneye ek olarak 0.35 ve 0.75 Acm⁻² akım yoğunluklarında (sırasıyla 7 ve 8 numaralı alaşımlar) iki deney gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait hücre voltajları Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

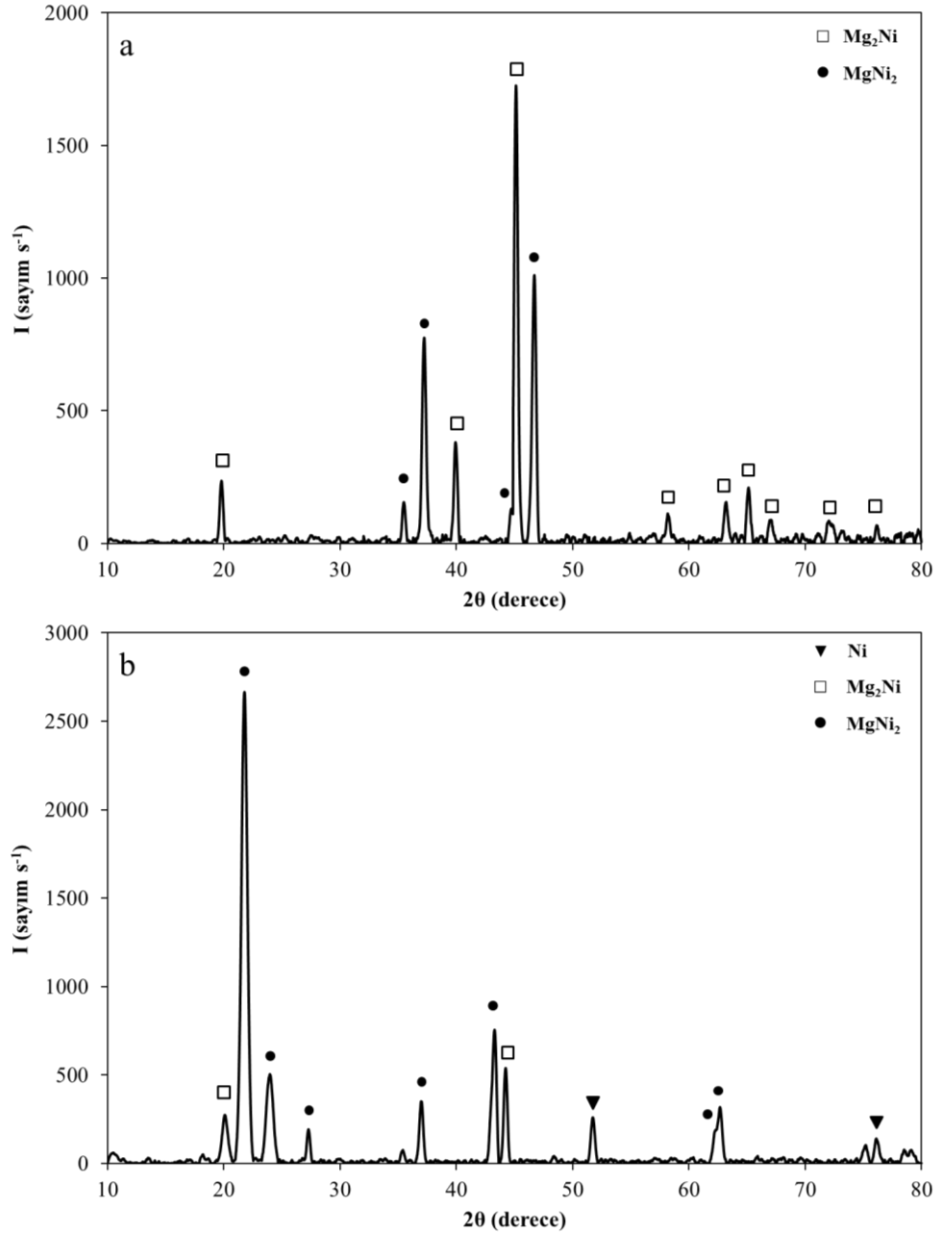


Şekil 4.47: ETE ile Mg-Ni alaşımı üretiminde akım yoğunluğuna bağlı olarak hücre voltajlarının değişimi (750 °C).

Artan akım yoğunluğu ile anodik-katodik polarizasyon ve buna bağlı olarak da hücre voltajı artmaktadır. Elektroliz sürecinde uygulanan akım değeri, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon hızını etkilemektedir. Uygulanan akım değerinin artması ile katot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon (indirgenme) hızlanmaktadır. Katot ürününün saf metal yerine en az iki bileşenli bir alaşım olduğu sistemlerde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak indirgenme hızında meydana gelen artış, alaşımı oluşturan her bileşen için eşit değildir. Dolayısıyla alaşımın kimyasal bileşimi, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Diğer tüm çalışma şartları sabit tutularak, 0.35, 0.5 ve 0.75 Acm⁻² akım yoğunluğu değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde alaşım içerisindeki Ni yüzdesi akım yoğunluğu ile birlikte artarak sırasıyla yaklaşık % 45, 49 ve 72 değerlerine ulaşmıştır. Mg'a göre daha soy

davranış gösteren Ni'in artan akım yoğunluğuna bağlı olarak artan katot polarizasyonu ve indirgenme hızı Mg'a oranla daha hızlı artmıştır. Bu durum, alaşım içerisindeki % miktarının artmasına neden olmuştur.

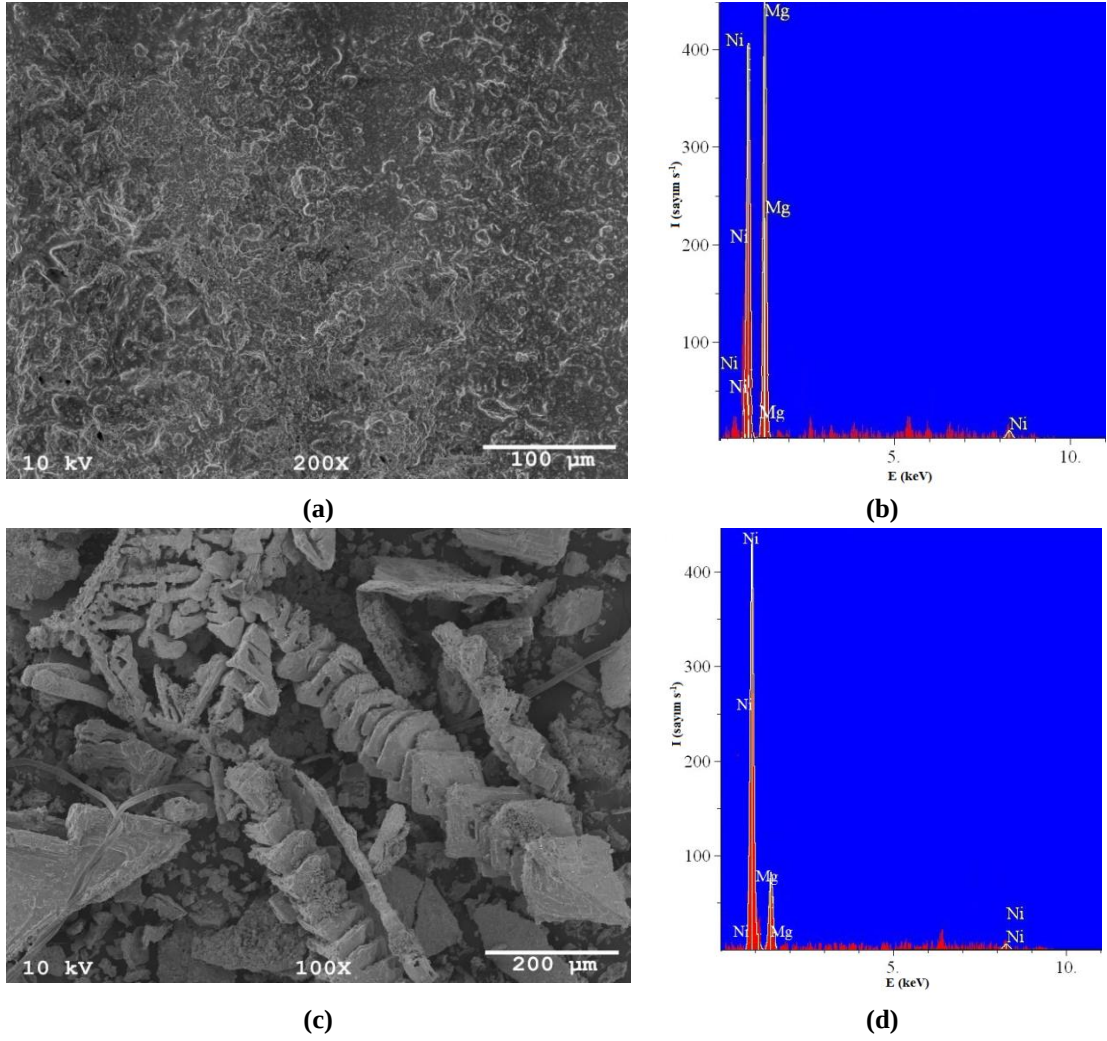
Akım yoğunluğuna bağlı olarak elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları Şekil 4.48'de gösterilmiştir.



Şekil 4.48: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları, a) 0.35 Acm^{-2} ve b) 0.75 Acm^{-2} (750°C).

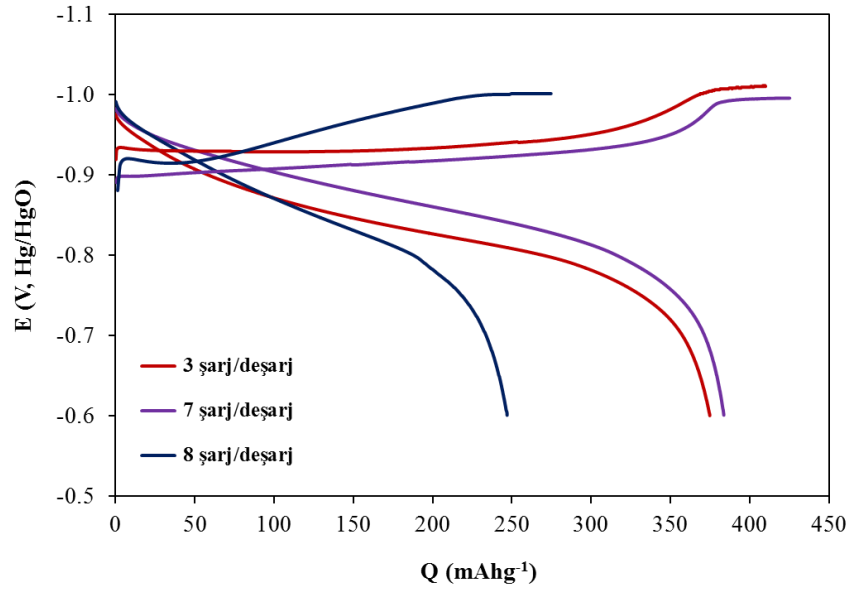
Alaşımlara ait XRD diyagramları incelendiğinde; 7 numaralı alaşımda Mg_2Ni ve $MgNi_2$ fazlarından oluşan bir yapı görülmektedir. Mg_2Ni için $2\theta = 45.12^\circ$ ve $MgNi_2$ için $2\theta = 46.75^\circ$ olmak üzere her iki faza ait % 100 şiddetindeki pikler Şekil 4.48a'da verilen 7 numaralı alaşıma ait XRD diyagramında görülmektedir. Akım yoğunluğunun 0.5 Acm^{-2} olduğu 3 numaralı Mg-Ni alaşımına ait XRD diyagramında ana faz olan Mg_2Ni 'ye $MgNi_2$ fazı eşlik ettiğinden yukarıda bahsedilmişti (Şekil 4.37c). Akım yoğunluğunun 0.35 Acm^{-2} değerine düşmesiyle alaşımdaki Ni oranının bir miktar azalmasına rağmen $MgNi_2$ piklerinin şiddetlendiğini söylemek mümkündür. Akım yoğunluğunun 0.75 Acm^{-2} değerine artmasıyla alaşımın faz yapısındaki ana bileşen $MgNi_2$ olmuş ve bu ana faza Mg_2Ni ve Ni'in eşlik ettiği belirlenmiştir. Yüksek akım yoğunluğunda üretilen alaşıma ait XRD diyagramında dikkat çekici nokta diğer alaşımlara ait XRD diyagramlarında görülen piklere kıyasla daha geniş piklerin gözlenmesidir. Genişleyen pikler daha mikron altı boyutta kristalin yapısını işaret etmektedir. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısının daha küçük tanelerden oluşması beklenen bir durumdur, XRD diyagramında görülen geniş pikler azalan tane boyutu ile açıklanmaktadır.

Akım yoğunluğuna bağlı olarak üretilen Mg-Ni alaşımlarının SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen EDS analizleri Şekil 4.49'da gösterilmiştir. 0.35 Acm^{-2} akım yoğunluğu değerinde üretilen alaşım oldukça homojen bir görünüme sahiptir. Yapı boşluk ve makro çatlak içermemektedir (Şekil 4.49a). Alaşımın EDS analizinde Mg ve Ni dışında başka bir pike rastlanmamıştır, yani kirletici bir unsur yoktur (Şekil 4.49b). Akım yoğunluğunun 0.75 Acm^{-2} değerine ulaşmasıyla elde edilen katot ürünü kompakt değildir. Alaşım taban üzerine diğer numunelerde olduğu gibi tam yapışma göstermemiştir. Katot ürünü olan alaşım tabandan kolayca sıyrılabilmiştir. Katot ürünü bu deney sonrasında bulk metal şeklinde olmayıp dendrit formunda toz halindedir (Şekil 4.49c). Ürün morfolojisinin kompakt formdan toz formuna doğru değişmesi sistemin polarizasyon eğrisi üzerinde söz konusu akım yoğunluğunun limitlenmiş bölge içinde olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Akım yoğunluğunun daha da artması durumunda büyük ihtimal ile katot ürünü katot yüzeyinde tutunamayarak ayrılmakta ve elektrolit içerisinde dağılmaktadır. Bu nedenle 0.75 Acm^{-2} , çalışma şartlarında uygulanacak maksimum akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir.



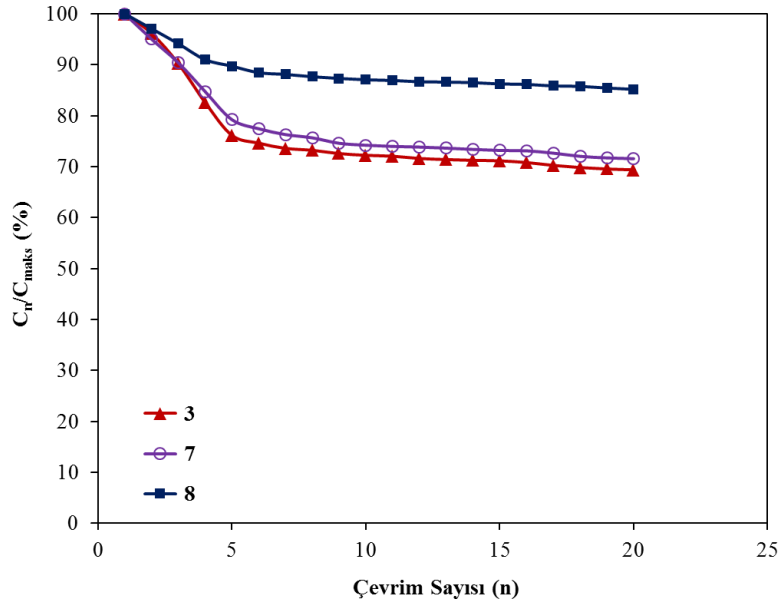
Şekil 4.49: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri a,b) 0.35 Acm⁻² c,d) 0.75 Acm⁻² (750 °C).

Şekil 4.50’de bu seride elde edilen alaşımlara ait birinci şarj/deşarj diyagramları gösterilmiştir. Akım yoğunluğunun düşük ve orta değerlerinde başlangıçdeşarj kapasiteleri birbirlerine oldukça yakın seviyededir. Bunlar, 3 ve 7 numaralı alaşımlar için sırasıyla 375 ve 384 mAhg⁻¹ dir. Yüksek akım yoğunluğunda üretilen 8 numaralı alaşımın birincideşarj kapasitesi ise 247 mAhg⁻¹ değerine düşmüştür. Mg-Ni kaplamaların artan akım yoğunluğuna göre şarj kapasiteleri sırasıyla 425, 396 ve 274 mAhg⁻¹ değerlerindedir. Bu sonuçlar alaşımların iyi çevrilebilirlik özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.50: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait başlangıç şarj/deşarj diyagramları (750 °C).

Alaşımların 20 çevrim sonundaki kapasite koruma oranları Şekil 4.51’de gösterilmiştir. Tablo 4.12’de farklı akım yoğunluklarında üretilen 7 ve 8 numaralı alaşımlara ait depolama performansları verilmiştir.



Şekil 4.51: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranları (750 °C).

Sonuçlara göre en iyi kapasite koruma oranına sahip alaşım % 85 ile MgNi_{2.66} olarak tanımlayabileceğimiz bileşime sahip 8 numaralı alaşımdır. Bu serideki diğer alaşımların (3 ve 7 numaralı alaşımlar) kapasite koruma oranları bu değerden daha düşük ve

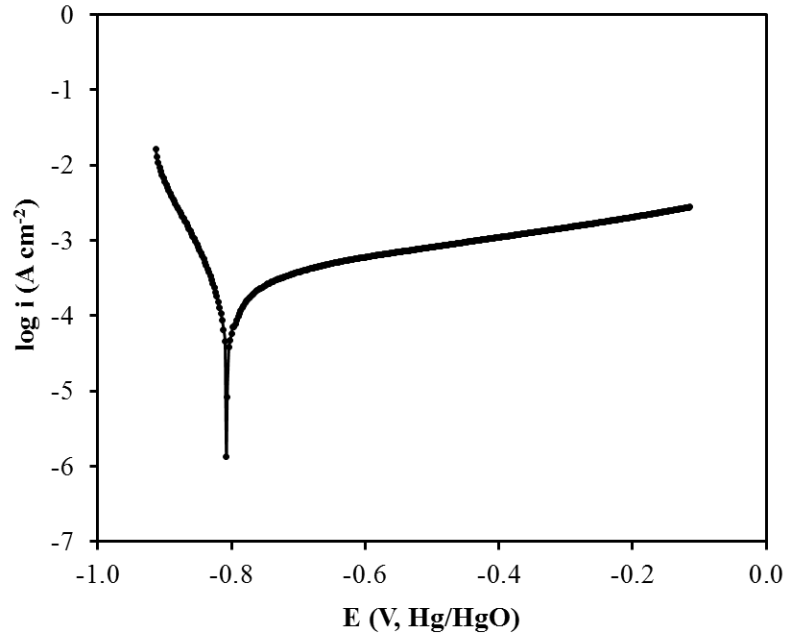
birbirine yakındır. Akım yoğunluğunun 0.35 Acm^{-2} olduğu kaplamada kapasite koruma oranı % 72 iken, akım yoğunluğunun 0.5 Acm^{-2} olduğu kaplamada % 69'dur.

Tablo 4.12: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları.

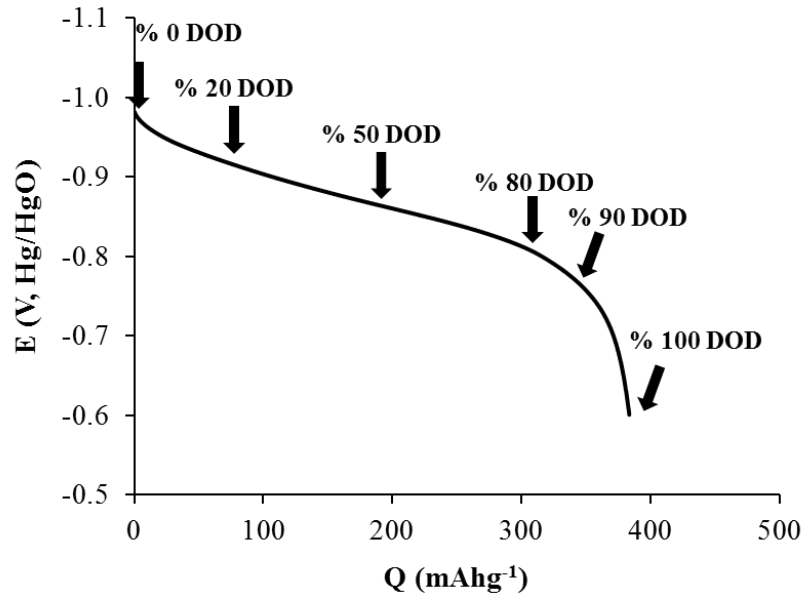
Deney Kodu	1. Deşarj Kapasitesi (mAhg^{-1})	20. Deşarj Kapasitesi (mAhg^{-1})	20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı (%)
7	384	275	72
8	247	210	85

4.2.4. Alaşımların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Analizleri

Ergimiş tuz elektrolizi ile üretilen Mg-Ni alaşımlarının ulaşılabilir en yüksek deşarj kapasite değeri 7 numaralı alaşımda elde edilmiştir. Bununla birlikte, 3 numaralı alaşım tozlarının deşarj kapasitesi 7 numaralı alaşım ile kıyaslandığında birbirine oldukça yakın değerdedir. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemleri ile yüksek deşarj kapasitesine sahip 7 numaralı alaşım elektrodunun aşırı bazik elektrolit içerisindeki bozunma davranışları incelenmiştir. Bu amaçla, MA ile üretilmiş alaşım tozlarına benzer olarak, % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerinde empedans değerleri ölçülerek alaşım elektrotlarının aşırı bazik elektrolit içerisindeki bozunma davranışı belirlenmeye çalışılmıştır. 7 numaralı alaşımda şarj edilmeden belirlenen potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 4.52'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elektrodun korozyon potansiyeli - 808 mV olarak bulunmuştur. Şekil 4.53'de yine aynı alaşım elektrodunun başlangıç deşarj diyagramında deşarj seviyelerinin hangi potansiyele karşılık geldiği gösterilmiştir.



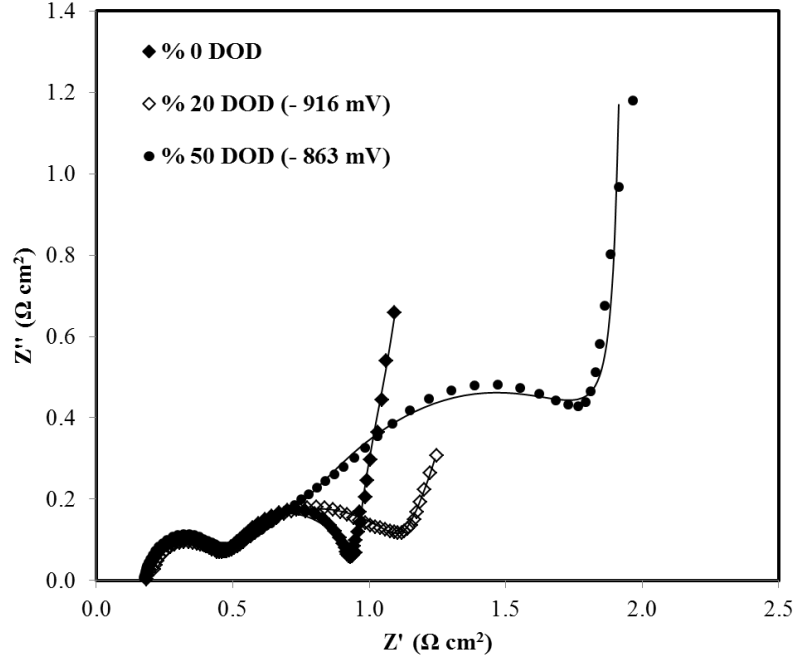
Şekil 4.52: 7 numaralı alaşımın potansiyodinamik polarizasyon davranışı (6 M KOH, 25 °C).



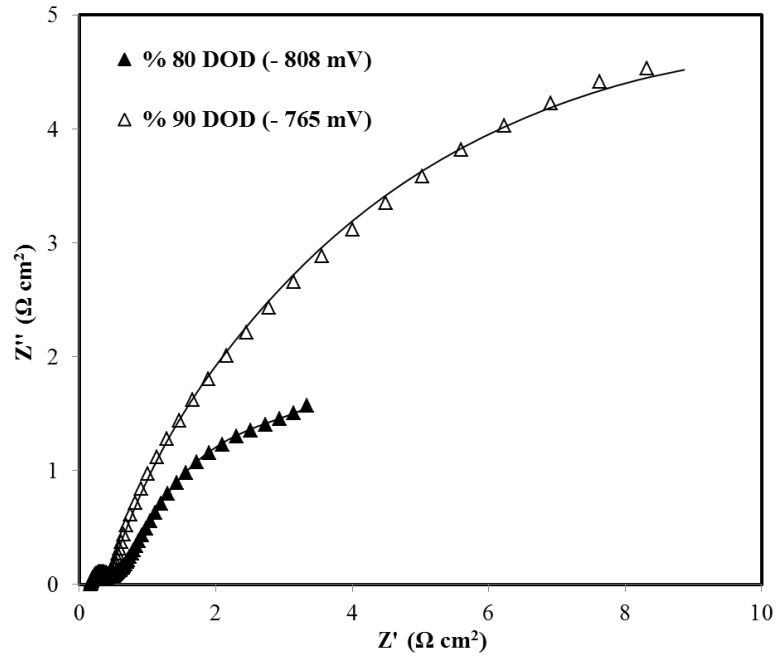
Şekil 4.53: 7 numaralı alaşıma ait deşarj davranışı.

Şarj edilmiş 7 numaralı alaşım, kapasitesinin % 80'i kadar deşarj edildiğinde, şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline (-808 mV) ulaşmaktadır. Korozyon potansiyeli değerinden itibaren alkali çözelti içerisinde anodik olarak reaksiyona girdiği için % 80 deşarj seviyesinden itibaren yüzeyinde $Mg(OH)_2$ tabakasının oluşması muhtemeldir. Böylece deşarjın % 20'lik kalan kısmında alaşım yüzeyinin aktifliği düşerek, atomik hidrojenin difüzyonu zorlaşmaya başlamaktadır.

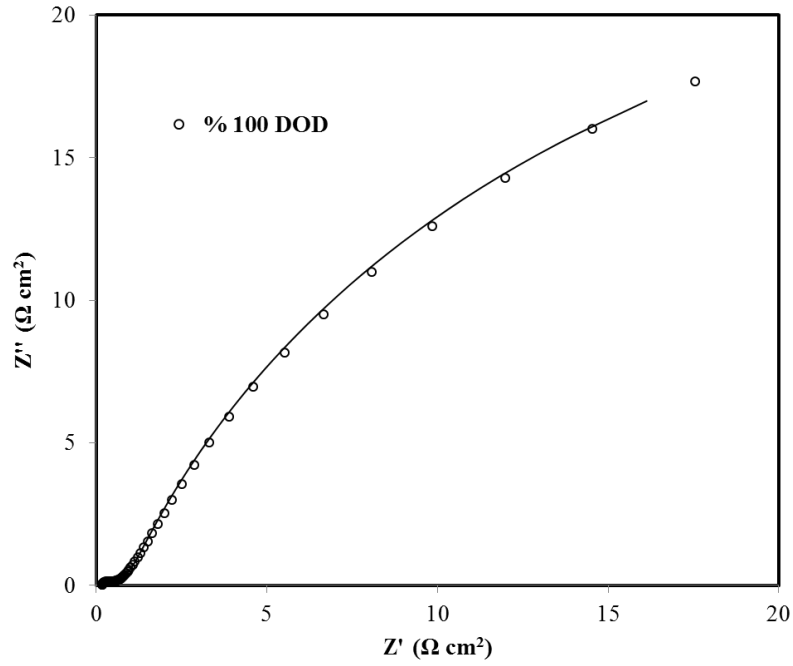
7 numaralı alaşımin % 0, 20, 50, 80, 90 ve 100 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları Şekil 4.54, 4.55 ve 4.56’da gösterilmiştir.



Şekil 4.54: 7 numaralı alaşıma ait % 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.55: 7 numaralı alaşıma ait % 80 ve 90 deşarj seviyelerindeki Nyquist Diyagramları.



Şekil 4.56: 7 numaralı alaşıma ait % 100 deşarj seviyesindeki Nyquist Diyagramı.

% 0, 20 ve 50 deşarj seviyelerinde, kapasitif luplar ve düşük frekanstaki lineer empedans Nyquist Diyagramlarında belirgin olarak görülmektedir. % 80 deşarj seviyesinde ise yüksek frekanstaki kapasitif lupların belirginliği azalarak daha ileriki deşarj seviyelerinde Nyquist Diyagramlarında görülmektedir. Bu durum, % 80 deşarj seviyesine kadar elektrot/elektrolit arayüzeyinde hidrojen atomlarının difüzyonu (Reaksiyon 4.5) ve şarj transfer reaksiyonunun (Reaksiyon 4.4) birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. % 80 deşarj seviyesinden itibaren alaşım yüzeyinde oluşan hidroksit tabakasının etkisi ile düşük frekans bölgesindeki kapasitif luplar küçülmektedir. Deşarj seviyesinin % 90 ve 100 seviyelerine ulaşması ile toplam empedans belirgin bir şekilde artmaktadır. Deşarjın son seviyelerinde hidroksit tabaka kalınlığının artması ile alaşım yüzeyinin elektrokatalitik aktivitesi azalmaktadır. Böylece, % 100 deşarj seviyesinde alaşım yüzeyinde hidrojen atomlarının tükenmesi ve artan tabaka kalınlığı yüksek direncin elde edilmesine neden olmaktadır. Artan deşarj seviyesi ile birlikte elektrot/elektrolit arayüzeyinde azalan hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak kütle transfer empedansı artmaktadır. % 90 ve 100 deşarj seviyelerinde elde edilen Nyquist Diyagramları, hızlı şarj transfer reaksiyonu ve alaşım içinde yavaş hidrojen difüzyonunu ifade etmektedir [141,144]. % 80 deşarj seviyesine kadar deşarj işlemi her iki reaksiyon

(reaksiyon 4.4 ve 4.5) tarafından kontrol edilirken, deşarjın son seviyelerinde difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

Tablo 4.13’de 7 numaralı alaşımın Nyquist Diyagramlarından elde edilen empedans parametreleri verilmiştir. Alaşımın şarj transfer direnci % 80 deşarj seviyesine kadar hafifçe yükselmektedir. Muhtemelen deşarjın bu seviyesinden sonra alaşım yüzeyinin üst tabakasında oluşan $Mg(OH)_2$ tabakası bariyer etkisi yaratarak hidrojen difüzyonunu zorlaştırmasına bağlı olarak transfer direnci net olarak artmaktadır. % 80 deşarj seviyesinden itibaren oluşan ve büyüyen hidroksit tabakasının direnci B değerlerini ve Warburg Empedansını (W) net olarak yükseltmektedir. Deşarj seviyesinin artışı ile birlikte, elektrot yüzeyinde azalan hidrojen konsantrasyonu ve $Mg(OH)_2$ tabakasının atomik hidrojenin difüzyonu için negatif etkisi toplam empedansın artmasına neden olmaktadır.

Tablo 4.13: 7 numaralı alaşıma ait tüm deşarj seviyeleri için EIS ile elde edilen elektrokimyasal parametreler

Deşarj seviyesi (%)	0	20	50	80	90	100
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	0.52	0.73	1.26	2.14	12.20	23.15
$Y_0 (W) (\Omega^{-1}s^{1/2})$	108.20	81.60	17.22	4.58	3.52	0.83
$B (s^{1/2})$	1.73	2.39	5.88	26.36	28.19	199

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, mekanik alaşımlama (MA) ve ergimiş tuz elektrolizi (ETE) olmak üzere iki farklı yöntem kullanarak Mg-Ni esaslı alaşımların üretimi, üretim parametrelerinin optimizasyonu, elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir.

MA yöntemi ile üretilen Mg-Ni esaslı alaşımların üretiminde elde edilen sonuçlar:

- $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{50}Ni_{50}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımları MA yöntemiyle üretilmiştir.
- MA süresinin artması ile kristal boyutunun azalmasına ve latis gerilmelerinin artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinde azalma ve piklerde genişleme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Mekanik alaşımlama işleminin etkisi ile belirli bir MA periyodundan sonra (40 ve 60 saat) kristal yapı tamamen bozularak her üç alaşım da amorf yapıya dönüşmektedir.
- Alaşımlarda, Mg içeriği arttıkça amorf faz bakımından zengin alaşımların oluşumu için gerekli MA süresi artmaktadır.
- Aynı MA sürelerinde $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımında amorflaşma oranının diğer alaşımlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. 10 saat MA sonunda amorf yapı oluşumunun başladığı ve temel yapının Mg_2Ni ve/veya $MgNi_2$ fazlarından oluştuğu belirlenmiştir.
- $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı için, 20 saat MA süresinin amorf/nanokristalin yapıyı elde etmek için yeterli fakat anafaz içinde Ni'in tamamen çözünmesi için yeterli olmadığı tespit edilmiştir. 40 ve 60 saatlik MA sonunda elde edilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının tamamen amorf özellikte olduğu ve yapısında çözünmemiş elementin bulunmadığı belirlenmiştir.
- $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımında 10 saat MA süresinin Mg_2Ni fazının oluşması için yeterli olduğu; MA süresinin 20 saate çıkması ile keskin Ni piklerinin ve Mg_2Ni fazına ait piklerin şiddetlerinin azaldığı ve/veya tamamen kaybolduğu belirlenmiştir.

- SEM görüntüleri incelendiğinde alaşım morfolojilerinin, ince yapıdaki toz partiküller ve bu partiküllerden oluşan aglomere yapılar şeklinde birbirlerine benzer olduğu görülmüştür. 60 saat MA süresi için tozların diğer MA sürelerine göre daha ince ancak daha fazla aglomere yapıda olduğu bulunmuştur.
- Tüm alaşımların elektrokimyasal kapasiteleri MA işleminin başlangıcında artan MA süresi ile belirgin olarak artmaktadır. $Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarında 20 saatten sonra $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında ise 40 saatten sonra kapasite değerleri düşmektedir. Özellikle 60 saat MA sonunda morfolojide görülen aglomerasyona bağlı olarak, her üç alaşımın deşarj kapasitesinde düşüş olmaktadır.
- $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımı, en yüksek kapasiteye sahip olan alaşımdır. 20, 40 ve 60 saat MA sonucunda, sırasıyla 489, 525 ve 480 $mAhg^{-1}$ değerlerinde, birbirine yakın ve yüksek deşarj kapasiteleri elde edilmiştir. Ancak, şarj/deşarj çevrim sayısı arttıkça kapasitede düşüş hızlanarak, alaşım performansında bozulma meydana gelmektedir. 20 çevrim sonunda kapasite koruma oranlarının % 50'nin altına düşmesine rağmen halen yüksek elektrokimyasal kapasite değerlerine sahiptirler.
- $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımında 20 saat MA ile yüksek deşarj kapasitesi değerine ulaşılırken ($381 mAhg^{-1}$), 40 ve 60 saat MA sonucunda daha düşük deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Genel olarak tüm MA sürelerinde üretilen $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının kapasite koruma oranları ve çevrimsel kararlılıkları oldukça düşük seviyelerdedir. $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının hidrojen depolama performansı artan çevrim sayısına bağlı olarak hızla düşmektedir.
- $Mg_{33}Ni_{67}$ alaşımı düşük birinci deşarj kapasitesine rağmen diğer alaşımlara oranla 20. çevrim sonunda % 77 ile en yüksek kapasite koruma oranına sahiptir.
- Farklı MA sürelerinde elde edilen $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{67}Ni_{33}$ ve $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının ilk deşarj kapasiteleri yüksek olmasına rağmen, artan çevrime bağlı olarak deşarj kapasiteleri düşmektedir. Bu düşüşün temel sebebi, alaşım yüzeyinde aşırı bazik ortamda $Mg(OH)_2$ tabakasının meydana gelmesi ve çevrim süresince alaşım tozu+nikel tozundan oluşan pelet geometrisinin stabil kalamamasıdır.

- MA ile üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{50}Ni_{50}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımlarının kapasite koruma oranlarını incelendiğinde; artan Ni konsantrasyonuna bağlı olarak kapasite koruma oranı ve çevrimsel kararlılıklarının belirgin olarak iyileştiği görülmüştür.
- $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{67}Ni_{33}$ ve $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının EIS analizleri incelendiğinde, deşarj seviyelerine bağlı olarak artan şarj transfer direnci (R_{ct}) alaşımların deşarj kapasitelerindeki değişimi açıklamaktadır. Alaşımlar % 100 deşarj seviyesinde en yüksek şarj transfer direncine sahiptirler.
- 20 saat MA ile üretilen $Mg_{33}Ni_{67}$ ve $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımları, şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline, sırasıyla % 80 ve 20 deşarj seviyesinden sonra ulaşılırken, 40 ve 60 saat MA uygulanmış $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında % 90 deşarj seviyesinde ulaşılmıştır. Bu seviyelerde, elektrot yüzeyi $Mg(OH)_2$ tabakası ile kaplandığından alaşımın elektroaktifliği düşmektedir. Böylece şarj transfer direnci artmaktadır. 20 saat MA uygulanmış $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımda korozyon potansiyeline % 50 deşarj seviyesinden sonra ulaşılmıştır.
- $Mg_{67}Ni_{33}$ alaşımında deşarjın başlangıç seviyelerinden itibaren alaşım yüzeyinin aktifliği düşerek, oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının kalınlığının deşarjın son seviyelerinde giderek artması ile atomik hidrojenin difüzyonu zorlaşmaya başlamaktadır. Bu nedenle de, çevrim sayısı arttıkça kapasitedeki düşüş daha fazla olmaktadır.
- 0, 40 ve 60 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının deşarj seviyeleri arttıkça şarj transfer dirençleri yükselmektedir. 20, 40 ve 60 saat MA sürelerinde, % 100 deşarj seviyesindeki R_{ct} değerleri sırasıyla, 41.89, 29.27 ve 92.43 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı deşarj seviyesinde düşük R_{ct} değerleri, elektrodun yüksek deşarj kapasitesi ve hızlı kinetik özellikleri anlamına gelmektedir. Dolayısıyla 40 saat MA ile üretilen $Mg_{50}Ni_{50}$ elektrodunun deşarj kapasitesinin ve deşarj edebilme kabiliyetinin diğer alaşımlara kıyasla daha iyi seviyede olduğu EIS sonuçları ile uyumludur.

Mg-Ni alaşımının elektrokimyasal olarak üretimine yönelik elde edilen sonuçlar:

- Alaşımın bileşimi, faz yapısı ve buna bağlı olarak depolama performansı öncelikli olarak elektrolit bileşimi olmak üzere sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi çalışma şartlarına bağlı olarak değişmektedir.
- Katot ürününün yüzeyde Mg ve Ni'e indirgenmesinin ayrı ayrı gelişmesi sonucu değil her iki metalin yüzeyde birlikte birikmesiyle (co-deposition) ve yüzeyde biriken Mg metali ve taban malzemesi Ni'in birbirlerine karşı geliştirdikleri difüzyonu ile gerçekleştiği belirlenmiştir.
- Elektrolit bileşiminin alaşımın hidrojen depolama özelliklerine etkisinin araştırıldığı deney sonuçlarına göre; Ağırlıkça 1:1 oranında KCl:NaCl, % 20 $MgCl_2$ ve 2 $NiCl_2$ içeren elektrolitten 750 °C ve 0.5 Acm^{-2} şartlarında elde edilen alaşım (3 numaralı alaşım) 375 $mAhg^{-1}$ ile en yüksek birinci deşarj kapasitesine sahiptir. Bu alaşımın kimyasal bileşimi yaklaşık % 51 Mg ve 49 Ni şeklinde ve XRD analizi sonuçlarına göre yapı Mg_2Ni ana bileşene eşlik eden $MgNi_2$ fazından oluşmaktadır.
- 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj sonrası başlangıç deşarj kapasitesin % 83'ünü koruyan % 5 oranında $NiCl_2$ içeren elektrolitten elde edilen alaşımın (~ % 67 Ni, 4 numaralı alaşım) diğer üç alaşıma oranla daha iyi koruma oranına sahip olduğu görülmektedir.
- % 20 $MgCl_2$ ve 2 $NiCl_2$ içeren elektrolit bileşimi ve 0.5 Acm^{-2} akım yoğunluğunda ancak farklı elektroliz sıcaklıklarında elde edilen Mg-Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları incelendiğinde, sıcaklığının 750 °C'den 725 °C'ye düşmesiyle kimyasal bileşim ve faz yapısında büyük değişimler gözlenmemiştir. Her iki alaşım için faz yapısı $MgNi$ şeklinde tanımlanmıştır. Benzer şekilde, her iki alaşıma ait hidrojen depolama karakteristikleri sadece % 3.5 farkla yakın özellikler göstermektedir. Ancak sıcaklığın daha da düşmesiyle (700 °C) alaşımın faz yapısı değişmiş, depolama kapasitesinde % 14 düşme görülmüştür. 700 °C üretilen alaşım faz yapısı $MgNi_{1.8}$ şeklinde formülide edilmiştir.

- 700 °C’de üretilen alaşım, diğer iki sıcaklıkta üretilen alaşımlar ile kıyaslandığında daha düşük deşarj kapasitesine sahip olmasına rağmen % 80 kapasite koruma oranı ile yüksek çevrim kararlılığı göstermektedir.
- Ağırlıkça 1:1 oranında KCl:NaCl, % 20 MgCl₂ ve 2 NiCl₂, 750 °C ve 0.5 Acm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneye ek olarak 0.35 ve 0.75 Acm⁻² akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda, alaşım içerisindeki Ni yüzdesi akım yoğunluğu ile birlikte artarak sırasıyla % 45, % 49 ve % 72 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, Mg’a göre daha soy davranış gösteren Ni’in artan akım yoğunluğuna bağlı olarak artan katot polarizasyonu ve indirgenme hızının Mg’a oranla daha hızlı artışı şeklinde açıklanmıştır.
- Akım yoğunluğunun düşük ve orta değerlerinde başlangıç deşarj kapasiteleri birbirlerine oldukça yakın seviyededir (sırasıyla, 384 ve 374 mAhg⁻¹). Yüksek akım yoğunluğunda (0.75 Acm⁻²) üretilen alaşımın birinci deşarj kapasitesi ise 247 mAhg⁻¹ değerindedir. Bununla birlikte % 85 kapasite koruma oranı ile en yüksek çevrim kararlılığına sahiptir. Söz konusu alaşımın kimyasal bileşimi MgNi_{2.66} şeklinde tanımlanmıştır.
- Alaşımın Ni miktarı arttıkça kapasite koruma oranı ve buna bağlı çevrimsel kararlılığın arttığı tespit edilmiştir.
- Ağırlıkça 1:1 oranında KCl:NaCl, % 20 MgCl₂ ve 2 NiCl₂’den oluşan elektrolit kullanılarak 750 °C’de, 0.35 Acm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ETE deney sonucunda elde edilen ve kimyasal bileşim açısından MgNi şeklinde tanımladığımız alaşım ulaşılabilir en yüksek deşarj kapasite değerine sahiptir. Bu alaşımda, % 80 deşarj seviyesine kadar, şarj transfer direncinde önemli bir değişim görülmemektedir. Deşarjın bu seviyesinden sonra alaşım yüzeyinde oluşan Mg(OH)₂ tabakası elektrodun elektroaktifliğini düşürerek, hidrojen difüzyonunu zorlaştırmakta ve sonuç olarak transfer direncinin artışına neden olmaktadır.

Hidrojen depolama özelliğine sahip Mg-Ni esaslı alaşımların üretimde kullanılan iki yöntemin sonuçları karşılaştırıldığında:

- ETE ile üretilen tüm alaşımların kristal yapıda olduğu, MA'da ise alaşımlama süresine bağlı olarak toz yapısının amorf/nanokristalin yapıda olduğu görülmektedir.
- Mg-Ni esaslı alaşımların MA ile üretiminde başlangıç kapasite değerleri ETE ile üretilen alaşımlara oranla daha yüksek olmasına rağmen kapasite koruma oranları ve buna bağlı çevrimsel kararlılıkları çok daha düşük değerlerdedir. ETE ile üretilen Mg-Ni esaslı alaşımlar ise kapasite koruma oranlarının yüksek olmasının yanında kabul edilebilir deşarj performansı sergilemektedir.
- MA ile üretilen alaşımların ileriki çevrimlerde ETE ile üretilen elektrotlara kıyasla daha hızlı bozunması şu şekilde açıklanmıştır: MA sonucunda, amorf yapı oluşumuna neden olan yapı hataları ve iç gerilmeler ile artan yüzey enerjisi şarj/deşarj reaksiyonlarını hızlandırarak elektrodun başlangıç kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan, ileriki çevrimlerde bu durum, amorf/nanokristalin yapılu Mg esaslı alaşımların bağlanma enerjisinin kristal yapılarından daha düşük olmasına bağlı olarak, $Mg(OH)_2$ tabakasının oluşumunu kolaylaştırarak, elektrodun hızlı parçalanmasına neden olmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, Mg-Ni alaşımlarının MA ve ETE yöntemleriyle üretimi amaçlanarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Özellikle ETE yönteminde çalışma şartları-morfoloji-kimyasal bileşim-faz yapısı ilişkisinin üretilen alaşımların hidrojen depolama performansları ile birlikte incelenmesi literatürde bir ilk olma özelliğindedir. Gelecekte bu konu üzerine yapılması planlanan çalışmalara ışık tutması açısından aşağıda iki temel öneri verilmiştir.

- Her iki yöntemle üretilen Mg-Ni alaşımlarına Al, Zr gibi çeşitli alaşım elementlerinin ilavesiyle kompozisyondaki kontrollü modifikasyonlar ile pil performansı arasındaki ilişkinin incelenmesi.
- Her iki yöntemle üretilen Mg-Ni alaşımları Ni, Co veya Ni-Co ile kaplanarak agresif hidroksit şartlarında stabilizasyonunu kuvvetlendirici çalışmalar yapılması.

KAYNAKLAR

- [1]. Wagemans, R.W.P., 2006, *Magnesium for hydrogen storage: from micrometer to nanometer*, Thesis (Ph.D.), Utrecht University.
- [2]. Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M., Vellone, R., 2001, Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives, *Journal of power sources*, 100, 171–187.
- [3]. Jain, I.P., Lal, C., Jain, A., 2010, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *International journal of hydrogen energy*, 35, 5133-5144.
- [4]. Edwards, P.P., Kuznetsov, V.L., David, W.I.F., 2007, Hydrogen energy, *Philosophical transactions of the royal society A*, 365, 1043–1056.
- [5]. Züttel, A., Borgschulte, A., Schlapbach, L., 2008, *Hydrogen as a future energy carrier*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-30817-0.
- [6]. Züttel, A., 2003, Materials for hydrogen storage, *Materials today*, 6 (9), 24-33.
- [7]. Züttel, A., 2004, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91, 157-172.
- [8]. Zhou, L., 2005, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and sustainable energy reviews*, 9, 395-408.
- [9]. Sherif, S.A., Barbir, F., Veziroğlu, T.N., 2005, Towards a hydrogen economy, *The electricity journal*, 18 (6), 62-76.
- [10]. Momirlan, M. and Veziroğlu, T.N., 2005, The properties of hydrogen as fuel tomorrow in suitable energy system for cleaner planet, *International journal of hydrogen energy*, 30, 795-802.
- [11]. Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P.J.S., Ulleberg, Q., 2006, Hydrogen production and storage, *International energy agency (IEA)*, Head of publications service, Paris, France.
- [12]. Schlapbach, L. and Züttel, A., 2001, Hydrogen storage materials for mobile applications, *Nature*, 414, 353-358.
- [13]. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., 2007, Metal hydride materials for solid hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy*, 32 (9), 1121-1140.
- [14]. Mao, S.S. and Chen, X., 2007, Selected nanotechnologies for renewable energy applications, *International journal of energy research*, 31, 619-636.

- [15]. Huot, J., 2010, *Metal hydrides*, Handbook of hydrogen storage - New materials for future energy storage, In: Hirscher, M. (ed.), Chapter 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 81-110.
- [16]. Niessen, R.A.H., 2006, *Electrochemical hydrogen storage in lightweight electrode materials*, Thesis (Ph.D.), Technische Universiteit Eindhoven.
- [17]. Leon, A., 2008, *Hydrogen technology mobile and portable applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-540-79027-3.
- [18]. David, E., 2005, An overview of advanced materials for hydrogen storage, *Journal of materials processing technology*, 162–163, 169–177.
- [19]. Vojtečh, D., Šuštaršič, B., Mortaniková, M., Michalcová, A., Veselá, A., 2009, Electrochemical hydriding as method for hydrogen storage?, *International journal of hydrogen energy*, 34, 7239-7245.
- [20]. Sandrock, G., 1999, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of alloys and compounds*, 293-295, 877-888.
- [21]. Chandra, D., Reilly, J.J., Chellappa, R., 2006, Metal hydrides for vehicular applications: The state of the art, *Journal of the minerals*, 58(2), 26-32.
- [22]. Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J.O., 1999, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of alloys and compounds*, 288, 217-225.
- [23]. Huot, J., Liang, G., Schulz, R., 2001, Mechanically alloyed metal hydride systems, *Applied physics A*, 72, 187-195.
- [24]. Huot, J., Liang, G., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., 1999, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *Journal of alloys and compounds*, 293-295, 495-500.
- [25]. Fujii, H. and Ichikawa, T., 2006, Recent development on hydrogen storage materials composed of light elements, *Physica B*, 383, 45-48.
- [26]. Goo, N.H., Jeong, W.T., Lee, K.S., 2000, Effects of Zr addition on discharge properties of mechanically alloyed Mg₂Ni hydrogen-storage alloy electrode, *Journal of power sources*, 87(1-2), 118-124.
- [27]. Cui, N., Luo, J.L., Chuang, K.T., 2001, Study of hydrogen diffusion in α - and β -phase hydrides of Mg₂Ni alloy by microelectrode technique, *Journal of electroanalytical chemistry*, 503, 92-98.
- [28]. Guo, Z.P., Huang, Z.G., Konstantinov, K., Liu, H.K., Dou, S.X., 2006, Electrochemical hydrogen storage properties of nonstoichiometric amorphous MgNi_{1+x}-carbon composites (x=0.05–0.3), *International journal of hydrogen energy*, 31, 2032–2039.

- [29]. Dornheim, M., Eigen, N., Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R., 2006, Tailoring hydrogen storage materials towards application, *Advanced engineering materials*, 8 (5), 377-385.
- [30]. Orimo, S. and Fujii, H., 1998, Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg-Ni alloys: a review, *Intermetallics*, 6, 185-192.
- [31]. Linden, D. and Hill, M., 1995, *Handbook of batteries*, 2nd ed., Inc., USA, ISBN: 0-07-135978-8.
- [32]. Picciano, N., 2007, *Battery aging and characterization of nickel metal hydride and lead acid batteries*, Thesis (M.Sc.), The Ohio State University.
- [33]. Broussely, M. and Pistoia, G., 2007, *Industrial applications of batteries. from cars to aerospace and energy storage*, Elsevier B.V., ISBN: 978-0-444-52160-6.
- [34]. Crompton T.R., 2000, *Battery reference book*, 3rd ed., Newnes, Oxford, ISBN: 07506 4625 X.
- [35]. Pollet, B.G., Staffell, I., Jin Lei Shang, J.L., 2012, Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, *Electrochimica acta*, 84, 235–249.
- [36]. Kleperis, J., Wojcik, G., Czerwinski, A., Skowronski, J., Kopczyk, M., Beltowska-Brzezinska, M., Electrochemical behaviour of metal hydrides, *Journal of solid state electrochemistry*, 5, 229-249.
- [37]. Beck, F. and Rüetschi, P., 2000, Rechargeable batteries with aqueous electrolytes, *Electrochimica acta*, 45, 2467-2482.
- [38]. Courseware Sample by the staff of Lab-Volt, 2010, *Renewable energy Ni-MH batteries*, Lab-Volt Ltd., Canada.
- [39]. Gates Energy Products, 1998, *Rechargeable batteries applications handbook*, Butterworth-Heinemann, ISBN: 0-7506-7006-1.
- [40]. Scrosati, B. and Vincent, C.A., 2003, *Modern batteries an introduction electrochemical to power Sources*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, ISBN: 0 340 66278 6.
- [41]. Oldham, K.B., Myland, J.C., Bond, A.M., 2012, *Electrochemical science and technology-fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Ltd., UK, ISBN: 9780470710852.
- [42]. Texas Instruments, 2011, *Characteristics of rechargeable batteries*, Texas Instruments Incorporated, 2011.
- [43]. Krieger, E.M., 2013, *Effects of variability and rate on battery charge storage and lifespan*, Thesis (Ph.D.), Princeton University.

- [44]. Fetcenko, M.A., Ovshinsky, S.R., Reichman, B., Young, K., Fierro, C., Koch, J., Zallen, A., Mays, W., Ouchi, T., 2007, Recent advances in NiMH battery technology, *Journal of power sources*, 165, 544–551.
- [45]. Feng, F. and Northwood, D.O., 2004, Hydrogen diffusion in the anode of Ni/MH secondary batteries, *Journal of power sources*, 136, 346–350.
- [46]. Kuriyama, N., Sakai, T., Miyamura, H., Tanaka, H., Ishikawa, H., Uehara, I., 1996, Hydrogen storage alloys for nickel/metal-hydride battery, *Vacuum*, 47 (6), 889-892.
- [47]. Nakayama, M., Fukuda, K., Araki, T., Onda, K., 2006, Thermal behavior of nickel metal hydride battery during rapid charge and discharge cycles, *Electrical engineering in japan*, 157 (4), 213-222.
- [48]. Ying, T.K, Gao, X.P., Hu, W.K., Wu, F., Noréus, D., 2006, Studies on rechargeable Ni-MH batteries, *International journal of hydrogen energy*, 31, 525–530.
- [49]. Hong, K., 2001, The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries, *Journal of alloys and compounds*, 321, 307–313.
- [50]. Bäuerlein, P., Antonius, C., Löffler, J., Kümpers, J., 2008, Progress in high-power nickel–metal hydride batteries, *Journal of power sources*, 176, 547–554.
- [51]. Zhao, X. and Ma, L., 2009, Recent progress in hydrogen for nickel/metal hydride secondary batteries, *International journal of hydrogen energy*, 34(11), 4788-4796.
- [52]. Chen, W., Tang, Z., Guo, H., Liu, Z., Chen, C., Wang, Q., 1998, Effects of surface treatment on performances of metal hydride electrodes and Ni-MH batteries, *Journal of power sources*, 74, 34–39.
- [53]. Shukla, A.K., Venugopalan, S., Hariprakash, B., 2001, Nickel-based rechargeable batteries, *Journal of power sources*, 100, 125–148.
- [54]. El-Eskandarany, M.S., 2001, *Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials*, Noyes Publications, USA, ISBN: 0-8155-1462-X.
- [55]. Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V., 2001, The science and technology of mechanical alloying, *Materials science and engineering A*, 304-306, 151-158.
- [56]. Suryanarayana, C., 2004, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, New York, ISBN: 0-8247-4103-X.
- [57]. Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in materials science*, 46, 1-184.
- [58]. Soni, P.R., 2001, *Mechanical alloying fundamentals and applications*, Cambridge International Science Publishing, UK, ISBN: 1 898326568.

- [59]. Scudino, S. and Eckert, J., 2011, *Nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition*, Nanostructured metals and alloys, In: Whang, S.H. (ed.), 3, Woodhead Publishing Limited, UK, ISBN: 978-0-85709-112-3.
- [60]. Murty, B.S. and Ranganathan, S., 1998, Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *International materials reviews*, 43 (3), 101-141.
- [61]. Akay., I., 2010, *Mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş Mg_2Ni , $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$, $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$ alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve akımsız nikel kaplamanın etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [62]. Bor, F.Y., 1989, *Ekstraktif metalurji prensipleri*, Kısım II, İTÜ, Gümüşsuyu.
- [63]. Pawlek, F., 1983, *Metalhüttenkunde*, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [64]. Orhan, G., 2001, *Galvanoteknik atık çözeltilerinin yüksek konveksiyonlu elektroliz hücrelerinde demetalizasyonu*, Doktora Tezi, İTÜ fen Bilimleri Enstitüsü.
- [65]. Popov, K.I., Djokic, S.S., Grgur, B.N., 2002, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer Academic, New York, ISBN: 0-306-47269-4.
- [66]. Demirci, G., 2006, *Electrolytic magnesium production using coaxial electrodes*, Ph.D, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University.
- [67]. FactSage Modules, <http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fspd.php>, [Ziyaret Tarihi: 4 Mayıs 2014].
- [68]. Ye, K., Zhang, M.L., Chen, Y., Han, W., Yan, Y.D., Cao, P., 2010, Electrochemical codeposition of Al-Li-Mg alloys at solid aluminum electrode from LiCl-KCl-MgCl₂ molten salt system, *Metallurgical and materials transactions B*, 41B, 691-698.
- [69]. Meifeng, H., Wenbin, H., Su, Z., Lei L., Yating, W., 2012, Novel multilayer Mg-Al intermetallic coating for corrosion protection of magnesium alloy by molten salts treatment, *Transactions of nonferrous metals society of china*, 22, 74-78.
- [70]. Meifeng, H., Lei, L., Yating, W., Cheng, Z., Wenbin, H., Deng, P., 2013, Kinetics and mechanism of multilayer Mg-Al intermetallic compound coating formation of magnesium alloy by AlCl₃-NaCl molten salt bath treatment, *Journal of alloys and compounds*, 551, 389-398.
- [71]. Ueda, M., Kigawa, H., Ohtsuka, T., 2007, Co-deposition of Al-Cr-Ni alloys using constant potential and potential pulse techniques in AlCl₃-NaCl-KCl molten salt, *Electrochimica Acta*, 52, 2515-2519.
- [72]. Shimamura, O., Yoshimoto, N., Matsumoto, M., Egashia, M., Morita, M., 2011, Electrochemical co-deposition of magnesium with lithium from quaternaryammonium-based ionic liquid, *Journal of power sources*, 196, 1586-1588.

- [73]. Ye, K., Zhang, M.L., Chen, Y., Han, W., Yan, Y.D, Wei, S.Q., Chen, L.J., 2010, Study on the preparation of Mg–Li–Mn alloys by electrochemical codeposition from LiCl–KCl–MgCl₂–MnCl₂ molten salt, *Journal of applied electrochemistry*, 40, 1387-1393.
- [74]. Yan, Y.D., Zhang, M.L., Xue, Y., Han, W., Cao, D.X., He, L.Y., 2009, Electrochemical study of the codeposition of Mg–Li–Al alloys from LiCl–KCl–MgCl₂–AlCl₃ melts, *Journal of applied electrochemistry*, 39, 455-461.
- [75]. Gamry Application Note, 2013, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer*, http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm , [Ziyaret Tarihi: 27 Eylül 2014].
- [76]. Barsoukov, E. and Mcdonald, JR., 2005, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. Publication, New Jersey, ISBN: 0-471-64749-7.
- [77]. Orazem, M.E. and Tribollet, B., 2008, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc, USA, ISBN: 978-0-470-04140-6.
- [78]. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Inc, New York, ISBN: 0-471-04372-9.
- [79]. Yuan, X.Z., Song, C., Wang, H., Zhang, J., 2010, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells*, Springer, New York, ISBN: 978-1-84882-845-2.
- [80]. Huang, H.X., Huang, K.L., Liu, S.Q., Chen, D.Y., 2010, Microstructures and electrochemical properties of Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1-x}M_x (M=Co, Mn; x=0, 0.1, 0.2) hydrogen storage alloys, *Powder technology*, 198, 144-148.
- [81]. Huang, L.W., Elkedim, O., Jarzebski, M., Hamzaoui, R., Jurczyk, M., 2010, Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x (x=0, 0.125, 0.25, 0.375) alloys prepared by mechanical alloying, *International journal of hydrogen energy*, 35, 6794-6803.
- [82]. Nohara, S., Hamasaki, K., Zhang, S.G., Inoue, H., Iwakura, C., 1998, Electrochemical characteristics of an amorphous Mg_{0.9}V_{0.1}Ni alloy prepared by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds*, 280, 104-106.
- [83]. Zhang, Y.H., Han, X.Y., Li, B.W., Ren, H.P., Dong, X.P., Wang, X.L., 2008, Electrochemical characteristics of Mg_{2-x}Zr_xNi (x=0–0.6) electrode alloys prepared by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds*, 450, 208-214.
- [84]. Wang, L.B., Wang, J.B., Yuan, H.T., Wang, Y.J., Li, Q.D., 2004, An electrochemical investigation of Mg_{1-x}Al_xNi (0≤x≤0.6) hydrogen storage alloys, *Journal of alloys and compounds*, 385, 304-308.
- [85]. Jurczyk, M., Okonska, I., Iwasieczko, W., Jankowska, E., Drulis, H., 2007, Thermodynamic and electrochemical properties of nanocrystalline Mg₂Cu-type hydrogen storage materials, *Journal of alloys and compounds*, 429, 316-320.

- [86]. Anık, M., 2009, Improvement of the electrochemical hydrogen storage performance of Mg_2Ni by the partial replacements of Mg by Al, Ti and Zr, *Journal of alloys and compounds*, 486, 109–114.
- [87]. Anık, M., Akay, I., Özdemir, G., Baksan, B., 2009, Electrochemical hydrogen storage performance of Mg–Ti–Zr–Ni alloys, *International journal of hydrogen energy*, 34, 9765-9772.
- [88]. Anık, M., Özdemir, G., Küçükdeveci, N., 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, 1568-1577.
- [89]. Anık, M., Akay, I., Topcu, S., 2009, Effect of electroless nickel coating on the electrochemical hydrogen storage characteristics of Al and Zr including Mg-based alloys, *International journal of hydrogen energy*, 34, 5449-5457.
- [90]. Anık, M., 2010, Electrochemical hydrogen storage capacities of Mg_2Ni and MgNi alloys synthesized by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds*, 491, 565-570.
- [91]. Liu, W., Wu, H., Lei, Y., Wang, Q., Wu, J., 1997, Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg–Ni, *Journal of alloys and compounds*, 252, 234-237.
- [92]. Jiang, J. and Gasik, M., 2000, An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi-based hydrogen storage alloys, *Journal of power sources*, 89 (12), 117-124.
- [93]. Niu, H. and Northwood, D.O., 2000, Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg_2Ni electrodes, *International journal of hydrogen energy*, 27, 69-77.
- [94]. Mokbli, S., Abdellaoui, M., Zarrouk, H., Latroche, M., Percheron Guégan A., 2008, Hydriding and electrochemical properties of amorphous rich $\text{Mg}_x\text{Ni}_{100-x}$ nanomaterial obtained by mechanical alloying starting from Mg_2Ni and MgNi_2 , *Journal of alloys and compounds*, 460, 432-439.
- [95]. Abdellaoui, M., Mokbli, S., Cuevas, F., Latroche, M., Percheron-Guegan, A., Zarrouk, H., 2003, Structural and electrochemical properties of amorphous rich $\text{Mg}_x\text{Ni}_{100-x}$ nanomaterial obtained by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds*, 356-357, 557-561.
- [96]. Ji, S.J., Sun, J.C., Yu, Z.W., Hei, Z.K., Yan, L., 1999, On the preparation of amorphous Mg–Ni alloys by mechanical alloying, *International journal of hydrogen energy*, 24, 59-63.
- [97]. Chen, J., Yao, P., Bradhurst, D.H., Dou, S.X., Liu, H.K., 1999, Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys for metal hydride electrodes, *Journal of alloys and compounds*, 293-295, 675-679.

- [98]. Sun, L., Wang, G.X., Liu, H.K, Bradhurst, D.H., Dou, S.X., 2000, Synthesis of nonstoichiometric amorphous Mg-based alloy electrodes by mechanical milling, *Electrochemical and solid-state letters*, 3(3), 121-124.
- [99]. Wang, C.S., Lei, Y.Q., Wang, Q.D., 1998, Effects of Nb and Pd on the electrochemical properties of a Ti-Ni hydrogen-storage electrode, *Journal of power Sources*, 70, 222-227.
- [100]. Chen, W.X., 2001, Effects of addition of rare-earth element on electrochemical characteristics of $\text{ZrNi}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}$ hydrogen storage alloy electrodes, *Journal of alloys and compounds*, 319, 119-123.
- [101]. Kadir, K., Noreus, D., Yamashita, I., 2002, Structural determination of AMgNi_4 (where A=Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe_5 type structure, *Journal of alloys and compounds*, 345, 140-143.
- [102]. Zhu, Y., Pan, H., Gao, M., Ma, J., Lei, Y., Wang, Q., 2003, Electrochemical studies on the Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni hydrogen storage electrode alloys, *International journal of hydrogen energy*, 28, 311-316.
- [103]. Zhang, Y.H., Ren, H.P., Li, B.W., Guo, S.H., Pang, Z.G., Wang, X.L., 2009, Electrochemical hydrogen storage characteristics of nanocrystalline and amorphous $\text{Mg}_{20}\text{Ni}_{10-x}\text{Co}_x$ ($x=0-4$) alloys prepared by melt spinning, *International journal of hydrogen energy*, 34, 8144-8151.
- [104]. Li, Y., Han, D., Han, S., Zhu, X., Hu, L., Zhang, Z., Liu, Y., 2009, Effect of rare earth elements on electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys, *International journal of hydrogen energy*, 34, 1399-1404.
- [105]. Zhou, Z., Song, Y., Cui, S., Huang, C., Qian, W., Lin, C., Zhang, Y., Lin, Y., 2010, Effect of annealing treatment on structure and electrochemical performance of quenched $\text{MmNi}_{4.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}$ hydrogen storage alloy, *Journal of alloys and compounds*, 501, 47-53.
- [106]. Akiyama, T., Isogai, H., Yagi, J., 1997, Hydriding combustion synthesis for the production of hydrogen storage alloy, *Journal of alloys and compounds*, 252, L1-L4.
- [107]. Zhu, Y., Liu, Z., Yang, Y., Gu, H., Li, L., Cai, M., 2010, Hydrogen storage properties of Mg-Ni-C system hydrogen storage materials prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling, *International journal of hydrogen energy*, 35, 6350-6355.
- [108]. Zhang, W., Zhu, Y., Yang, C., Li, L., 2010, Effects of metal additive on electrochemical performances of Mg-based hydrogen storage materials prepared by hydriding combustion synthesis and subsequent mechanical milling (HCS+MM), *International journal of hydrogen energy*, 35, 8241-8246.
- [109]. Yamamoto, H., Kawakami, A., Kuroda, K., Ichino, R., Okido, M., 1999, Formation of Mg-Ni hydrogen absorption alloy film by molten salts electrolysis, *Electrochemistry*, 67(6), 655-660.

- [110]. Demirci, G. and Karakaya, I., 2007, Collection of magnesium in an Mg–Pb alloy cathode placed at the bottom of the cell in MgCl_2 electrolysis, *Journal of alloys and compounds*, 439, 237-242.
- [111]. Børresen, B., Haarberg, G.M., Tunold, R., 1997, Electrodeposition of magnesium from halide melts-charge transfer and diffusion kinetics, *Electrochimica acta*, 42(10), 1613-1622.
- [112]. Martinez, A.M., Børresen, B., Haarberg, G.M., Castrillejo, Y., Tunold, R., 2004, Electrodeposition of magnesium from the eutectic LiCl–KCl melt, *Journal of applied electrochemistry*, 34, 1271-1278.
- [113]. Chen, Z., Zhang, M., Han, W., Wang, X., Tang, D., 2008, Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg–Zr alloys from the eutectic LiCl–KCl, *Journal of alloys and compounds*, 459, 209-214.
- [114]. Li, C.H., Chuang, Y.C., Liu, C.Y., 2007, Fabrication of Mg-based intermetallic compounds by liquid electromigration, *Journal of electronic materials*, 36(11), 1489-1494.
- [115]. NuLi, Y., Yang, J., Wang, P., 2006, Electrodeposition of magnesium film from BMIMBF₄ ionic liquid, *Applied surface science*, 252, 8086-8090.
- [116]. NuLi, Y., Yang, J., Wu, R., 2005, Reversible deposition and dissolution of magnesium from BMIMBF₄ ionic liquid, *Electrochemistry communications*, 7, 1105-1110.
- [117]. Yan, Y.D., Zhang, M.L., Han, W., Cao, D.X., Yuan, Y., Xue, Y., Chen, Z., 2008, Electrochemical formation of Mg–Li alloys at solid magnesium electrode from LiCl–KCl melts, *Electrochimica acta*, 53, 3323-3328.
- [118]. Zhang, M.L., Yan, Y.D., Hou, Z.Y., Fan, L.A., Chen, Z., Tang, D.X., 2007, An electrochemical method for the preparation of Mg–Li alloys at low temperature molten salt system, *Journal of alloys and compounds*, 440, 362–366.
- [119]. Chen, Z., Zhang, M.L., Han, W., Hou, Z.Y., Yan, Y.D., 2008, Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg–Li alloys from the eutectic LiCl–KCl, *Journal of alloys and compounds*, 464, 174-178.
- [120]. Wei, H., Yang, T., Milin, Z., Yongde, Y., Xiaoyan, J., 2009, Preparation of Mg–Li–Sm alloys by electrocodeposition in molten salt, *Journal of rare earths*, 27(6), 1046-1050.
- [121]. Wei, H., Yang, T., Milin, Z., Ke, Y., Quanyou, Z., Shuquan, W., 2010, Preparing different phases of Mg–Li–Sm alloys by molten salt electrolysis in LiCl–KCl–MgCl₂–SmCl₃ melts, *Journal of rare earths*, 28(2), 227-231.
- [122]. Wei, S., Zhang, M., Han, W., Yan, Y., Xue, Y., Zhang, M., Zhang, B., 2011, Electrochemical behavior of antimony and electrodeposition of Mg–Li–Sb alloys from chloride melts, *Electrochimica acta*, 56, 4159-4166.

- [123]. Yan, Y.D., Zhang, M.L., Xue, Y., Han, W., Cao, D.X., Wei, S.Q., 2009, Study on the preparation of Mg-Li-Zn alloys by electrochemical codeposition from LiCl-KCl-MgCl₂-ZnCl₂ melts, *Electrochimica acta*, 54, 3387-3393.
- [124]. Lin, M.C., Tsai, C.Y., Uan, J.Y., 2007, Converting HCP Mg-Al-Zn Alloy into BCC Mg-Li-Al-Zn alloy by electrolytic deposition and diffusion of reduced lithium atoms in a molten salt electrolyte LiCl-KCl, *Scripta materialia*, 56, 597-600.
- [125]. Han, W., Zhang, Y., Ye, K., Yan, Y., Zhang, M., 2010, Electrochemical codeposition of quaternary Mg-Li-Ce-La alloys from molten salt, *Metallurgical and materials transactions B*, 41B, 1123-1128.
- [126]. Shaohua, Y., Fengli, Y., Chunfa, L., Mingzhou, L., Xu, W., 2010, Electrodeposition of magnesium-yttrium alloys by molten salt electrolysis, *Journal of rare earths*, 28, 385-388.
- [127]. Takenaka, T., Ono, T., Narazaki, Y., Naka, Y., Kawakami, M., 2007, Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochimica acta*, 53, 117-121.
- [128]. Ye, C., Ke, Y., Milin, Z., 2010, Preparation of Mg-Yb alloy film by electrolysis in the molten LiCl-KCl-YbCl₃ system at low temperature, *Journal of rare earths*, 28(1), 128-133.
- [129]. Rongeat, C. and Roué, L., 2004, Effect of particle size on the electrode performance of MgNi hydrogen storage alloy, *Journal of power sources*, 132, 302-308.
- [130]. Ruggeri, S., Lenain, C., Roue, L., Liang, G., Huot, J., Schulz, R., 2002, Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries, *Journal of alloys and compounds*, 339, 195-201.
- [131]. Lee, H.Y., Goo, N.H., Woon, Jeong, T., Lee, K.S., 2000, The surface state of nanocrystalline and amorphous Mg₂Ni alloys prepared by mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds*, 313, 258-262.
- [132]. Yan, H.Z., Kong, F.Q., Xiong, W., Li, B.Q., Li, J., Zhu, M., 2006, The influence of ball milling process on formation and electrochemical properties of amorphous MgNi hydrogen storage alloys, *Materials science and engineering A*, 435-436, 711-716.
- [133]. Tian, Q., Zhang, Y., Chu, H., Ding, Y., Wu, Y., 2009, Electrochemical impedance study of discharge characteristics of Pd substituted MgNi-based hydrogen storage electrode alloys, *Journal of alloys and compounds*, 481, 826-829.
- [134]. Nohara, S., Fujita, N., Zhang, S.G., Inoue, H., Iwakura, C., 1998, Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg₂Ni with Ni, *Journal of alloys and compounds*, 267, 76-78.

- [135]. Han, S.C., Jiang, J.J., Park, J.G., Jang, K.J., Chin, E.Y., Lee J.Y., 1999, The electrochemical evaluation of ball milled MgNi-based hydrogen storage alloys, *Journal of alloys and compounds*, 285, L8-L11.
- [136]. Simičić, M.V., Zdujić, M., Dimitrijević, R., Nikolić-Bujanović, L.J., Popović, N.H., 2006, Hydrogen absorption and electrochemical properties of Mg₂Ni-type alloys synthesized by mechanical alloying, *Journal of power sources*, 158, 730–734.
- [137]. Luo, J.L. and Cui, N., 1998, Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg₂Ni-based hydrogen storage alloy in alkaline solution, *Journal of alloys and compounds*, 264, 299-305.
- [138]. Cui, N., He, P., Luo, J.L., 1999, Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials, *Electrochimica acta*, 44, 3549-3558.
- [139]. Ruggeri, S. and Roué, L., 2003, Correlation between charge input and cycle life of MgNi electrode for Ni–MH batteries, *Journal of power sources*, 117, 260-266.
- [140]. Liu, Y., Pan, H., Yue, Y., Wu, X., Chen, N., Lei, Y., 2005, Cycling durability and degradation behavior of La–Mg–Ni–Co-type metal hydride electrodes, *Journal of alloys and compounds*, 395, 291-299.
- [141]. Ding, H., Han, S., Liu, Y., Hao, J., Li Y., Zhang, J., 2009, Electrochemical performance studies on cobalt and nickel electroplated La–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys, *International journal of hydrogen energy*, 34, 9402-9408.
- [142]. Cui, N. and Luo, J.L., 1998, AC impedance studies of the discharge process of a Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy electrode in 6 M KOH solution, *Journal of alloys and compounds*, 265, 305-310.
- [143]. Cui, N. and Luo, J.L., 1999, Electrochemical study of hydrogen diffusion behavior in Mg₂Ni type hydrogen storage alloy electrodes, *International journal of hydrogen energy*, 24, 37-42.
- [144]. Cui, N., He, P., Luo, J.L., 1999, Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying, *Acta metallurgica*, 47(14), 3737-3743.
- [145]. Cui, N., Luan, B., Liu, H.K., Dou, S.X., 1996, Discharge behaviour of Mg₂Ni-type hydrogen-storage alloy electrodes in 6M KOH solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of power sources*, 63, 209-214.
- [146]. Li, X., Dong, H., Zhang, A., Wei, Y., 2006, Electrochemical impedance and cyclic voltammetry characterization of a metal hydride electrode in alkaline electrolytes, *Journal of alloys and compounds*, 426, 93-96.
- [147]. Liu, W., Lei, Y., Sun, D., Wu, J., Wang, Q., 1996, A study of the degradation of the electrochemical capacity of amorphous Mg₅₀Ni₅₀ alloy, *Journal of power sources*, 58, 243-247.

- [148]. Özdemir, G., 2001, *Mekanik alaşımlandırma ile üretilen MgNi alaşımının elektrokimyasal hidrojen depolama performansına Al, B, Pd, Ti ve Zr katkı elementlerinin etkisi*, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [149]. Kim, J.S., Lee, C.R., Choi, J.W., Kang, S.G., 2002, Effect of F-treatment on degradation of Mg₂Ni electrode fabricated by mechanical alloying, *Journal of power sources*, 104(2), 201-207.
- [150]. Kuji, T., Nakano, H., Aizawa, T., 2002, Hydrogen absorption and electrochemical properties of Mg_{2-x}Ni (x=0-0.5) alloys prepared by bulk mechanical alloying, *Journal of alloys and compounds*, 330-336, 590-596.
- [151]. Zhang, S.G., Yorimitsu, K., Nohara, S., Morikawa, T., Inoue, H., Iwakura, C., 1998, Surface analysis of an amorphous MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use in nickel-metal hydride batteries, *Journal of alloys and compounds*, 270, 123-126.
- [152]. Jiao, L.F., Yuan, H.T., Wang, Y.J., Wang, Y.M., 2009, Electrochemical properties of magnesium-based hydrogen storage alloys improved by transition metal boride and silicide additives, *International journal of hydrogen energy*, 34, 1476-1482.
- [153]. Liu, W., Wu, H., Lei, Y., Wang, Q., 2002, Reaction kinetics of amorphous Mg₅₀Ni₅₀ hydride electrode, *Journal of alloys and compounds*, 346, 244-249.
- [154]. Tian, Q.F., Zhang, Y., Chu, H.L., Sun, L.X., Xu, F., Tan, Z.C., Yuan, H.T., Zhang, T., 2006, The electrochemical performances of Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1-x}Pd_x (x = 0–0.15) hydrogen storage electrode alloys, *Journal of power sources*, 159, 155-158.
- [155]. Yang, H., Zhang, Y., Zhou, Z., Wei, J., Wang, G., Song D., Cao, X., Wang, C., 1995, Electrochemical impedance spectra study of the hydrogen storage electrode, *Journal of alloys and compounds*, 231, 625-630.
- [156]. Cui, N., Luan, B., Zhao, H.J., Liu, H.K., Dou, S.X., 1996, Synthesis and electrode characteristics of the new composite alloys Mg₂Ni-xwt. % Ti₂Ni, *Journal of alloys and compounds*, 240, 229-234.
- [157]. Plambeck, J.A., 1967, Electromotive force series in molten salts, *Journal of chemical and engineering data*, 12(1), 77-82.
- [158]. Cheng, S.L., Chen, Y.Y., Lee S.W., Hsu, H.F., 2009, Formation of Mg₂Ni alloy layers and kinetic studies in the binary Mg–Ni system, *Thin solid films*, 517, 4745-4748.
- [159]. Yun, X., Yongde, Y., Milin, Z., Wei, H., Zhijian, Z., 2012, Electrochemical formation of Mg-Li-Y alloys by co-deposition of magnesium, lithium and yttrium ions in molten chlorides, *Journal of rare earths*, 30(10), 1048-1054.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Gökçe HAPÇI
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	20.05.1982, Bursa
Telefon	535 393 79 23
E-mail	gokceh@istanbul.edu.tr

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilimdalı	2015
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilimdalı	2009
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü	2005
Lise	Bursa Erkek Lisesi	2000

Makaleler / Bildiriler

1. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Orhan, G. and Hapçı, G., 2010, Effect of electrolysis parameters on the morphologies of opper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell, *Powder technology*, 201(1), 57-63.

Orhan, G., Hapçı, G., Keleş, Ö., 2011, Application of response surface methodology (RSM) to evaluate the influence of deposition parameters on the electrolytic Cu-Zn alloy powder, *International journal of electrochemical science*, 6(9), 3966-3981.

Özkan, S., Hapçı, G., Orhan, G., Kazmanlı, K., 2013, Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties, *Surface & coatings technology*, 232, 734-741.

Yılmaz G., Hapçı G., Orhan G., 2015, Properties of Ni/Nano-TiO₂ composite coatings prepared by direct and pulse current electroplating, *Journal of materials engineering and performance*, 24(2), 709-720.

2. Yayımlanan Bildiriler

Hapçı, G. ve Orhan, G., 2008, Pirofosfatlı elektrolitlerden bakır-çinko alaşım tozu üretiminde elektrolit bileşimi ve akım yoğunluğunun alaşım bileşimine etkisi, *14. Uluslararası metalurji ve malzeme Kongresi*, 16-18 Ekim 2008 Türkiye, 405-512.

Hapçı, G. and Orhan, G., 2010, The Effect of current density and temperature on copper powder recovery by electrolysis, *7th International copper-cobre conference*, 6-10 June 2010 Germany, vol.1, 399-412.

Hapçı, G. and Orhan, G., 2010, Elektroliz parametrelerinin Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunluğu ve mikroyapısı üzerine etkisi, *15. Uluslararası metalurji ve malzeme kongresi*, 11-13 Kasım 2010 Türkiye, İstanbul, 1418-1425

Hapçı, G. and Orhan, G., 2010, Effect of electrolysis parameters on the morphology and chemical composition of electrolytic Cu-Zn alloy powders, *World powder metallurgy congress & exhibition*, 11-14 October 2010 Italy, vol.1, 109-117.

Özkan, S., Hapçı, G., Orhan, G., 2011, Elektrolitik kaplama yöntemiyle üretilen Ni-SiC kompozitlerinin korozyon davranışı, *1. Uluslararası yüzey işlemleri sempozyumu*, 15-17 Haziran 2011 Türkiye, İstanbul, 1008-1015.

Hapçı, G. and Orhan, G., 2012, The effect of cathode rotation speed on the morphology of copper powders in RCE cell", *16th International metallurgy & materials congress*, 13-15 Eylül 2012 Türkiye, İstanbul, 791-796.

Yılmaz, G., Hapçı, G., Orhan, G., 2012, The effect of TiO₂ concentration on the corrosion behaviour of Nickel-TiO₂ composite coatings", *16th International Metallurgy & Materials Congress*, 13-15 Eylül 2012 Türkiye, İstanbul, 535-540.

Manazoğlu, M., Hapçı, G., Orhan, G., 2012, The effect of bath composition on the electrodeposition of Ni-Mo alloy for hydrogen evolution reaction (HER), *16th International metallurgy & materials congress*, 13-15 Eylül 2012 Türkiye, İstanbul, 529-534.

3. Ulusal Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Hapçı G., Kahruman C., "İstatistiksel Proses Kontrol", T.C. ABMYO Dergisi, cilt.7, ss. 39-51, 2007.

4. Araştırma Projeleri

"Elektrometalurjik Yöntemle Bakır Tozu Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu", BAP Y.Lisans, 1613, Yönetici, 2006-2009.

"Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Üretimi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu", BAP Doktora, 12965, Yönetici, 2012-Devam Ediyor.

"Bakır (Cu), Nikel (Ni) Metal Tozlarının ve Bakır – Çinko (Cu-Zn), Bakır – Kalay (Cu-Sn) Alaşım Tozlarının Elektrometalurjik Yöntemle Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu", TÜBİTAK Projesi, 105M137, Arastirmaci, 2007-2009.

"Mg-Ni esaslı alaşım/kompozitlerin ergimiş tuz elektrolizi + mekanik alaşımlama yöntemleriyle üretimi ve elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri", TÜBİTAK Projesi, 111M104, Arastirmaci, 2011-2013.