

Eriyik Tuz İçerisinde Sentezlenen La-Ni-Co Alaşımları ile Karbon Nanotüplerin Kompozit
Elektrot Olarak retilmesi ve Hidrojen Depolama Performanslarının Belirlenmesi

Duygu zdemir

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Mayıs 2018

Determination of the Hydrogen Storage Performance of the La-Ni-Co Alloy - Carbon
Nanotube Composites Synthesized in Molten Salt

Duygu Ozdemir

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Nanoscience and Nanotechnology

May 2018

Eriyik Tuz İçerisinde Sentezlenen La-Ni-Co Alaşımları ile Karbon Nanotüplerin Kompozit
Elektrot Olarak retilmesi ve Hidrojen Depolama Performanslarının Belirlenmesi

Duygu zdemir

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof Dr. Mustafa ANIK

Bu Tez ESOGÜ BAP Komisyonunca “201415C102” no’lu proje çerçevesinde
desteklenmiştir

Mayıs 2018

ONAY

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Duygu Özdemir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Eriyik Tuz İçerisinde Sentezlenen La-Ni-Co Alaşımları ile Karbon Nanotüplerin Kompozit Elektrot Olarak Üretilmesi ve Hidrojen Depolama Performanslarının Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa ANIK

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Doç. Dr. Erhan AYAS

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Bedri BAKSAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa Anık danışmanlığında hazırlamış olduğum “Eriyik Tuz İçerisinde Sentezlenen La-Ni-Co Alaşımları ile Karbon Nanotüplerin Kompozit Elektrot Olarak Üretilmesi ve Hidrojen Depolama Performanslarının Belirlenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 17/05/2018

Duygu Özdemir

İmza

ÖZET

Bu çalışmada AB₅ tipi kobalt katkılı La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alaşımının ve karbon nanotüplerin eriyik tuz içerisinde sentezlenmesi ve elde edilen kompozit elektrotların hidrojen depolama performansları gözlenmiştir.

1200°C’de 2 saat süreyle sinterleme sonrasında higroskopik özellikli La₂O₃ yerine higroskopik olmayan oksitler oluşmaktadır. X-Işın desenleri La₂NiO₄’ün, LaNi₅ faz oluşumunu başlatan ana La-Ni-O fazı olduğunu göstermiştir. Hedef LaNi₅ fazı 10 saat elektro-deoksidasyon sonrasında tamamen elde edilmiştir. La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alaşımının maksimum deşarj kapasitesi 314 mAsg⁻¹ olarak ölçülmüştür.

Eriyik tuz elektrolizi ile karbon nanotüpler sentezlenmiştir. Bu yöntemle katı halde nanotüpler elde edilmiş ve morfolojileri incelenmiştir.

La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alaşımı ile %3, %4, %5, %7 ve %10 oranlarında karbon nanotüpler sırasıyla karıştırılarak kompozit elektrotlar elde edilmiş ve hidrojen depolama kapasiteleri kıyaslanmıştır. En yüksek hidrojen depolama kapasitesine %4 karbon nanotüp oranlı kompozit elektrotta ulaşılmıştır. Maksimum deşarj kapasitesi 378 mAsg⁻¹ olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: La-Ni Alaşımları, Karbon Nanotüpler, Eriyik Tuz Elektrolizi, Elektro-deoksidasyon, Hidrojen Depolama

SUMMARY

In this study, Co doped AB₅-type La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alloys and carbon nanotubes were synthesized in molten salt and the electrochemical hydrogen storage performances of alloy-carbon nanotube composite electrodes were determined.

After sintering at 1200°C for 2 hours, non-hygroscopic oxides formed instead of hygroscopic La₂O₃. The X-ray diffraction peaks indicated that La₂NiO₄ was the main La-Ni-O phase to initiate the target LaNi₅ phase formation. Target LaNi₅ phase formed completely after 10 hours electro-deoxidation process. Maximum discharge capacity of La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alloy was measured as 314 mAhg⁻¹.

Carbon nanotubes were synthesized by molten salt electrolysis and surface morphologies were examined.

The composite electrodes of La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alloy and 3%, 4%, 5%, 7% and 10% (w%) nanotubes were prepared and hydrogen storage capacities were determined. The highest hydrogen storage capacity (378 mAhg⁻¹) was reached in La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ - 4% CNT.

Keywords: La-Ni Alloys, Carbon Nanotubes, Molten Salt Electrolysis, Electro-deoxidation, Hydrogen Storage

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ANIK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Hakan GAŞAN, Araş. Gör. Dr. Alanur BİNAL AYBAR, Araş. Gör. Ersu LÖKÇÜ ve Araş. Gör. Işın AKAY ERDOĞAN’a teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Duygu AKPINAR, Nurten Başak DÜRGER ve Züliyet ADIGÜZEL’e teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan “201415C102” no’lu projemize verdiği destekten dolayı ESOGÜ BAP Komisyonu’na teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan annem Fatma ÖZDEMİR, babam Yılmaz ÖZDEMİR ve kardeşim Eser ÖZDEMİR’e, manevi desteklerinden ötürü Adil Koray BARUT’a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. HİDROJEN DEPOLAMA.....	3
2.1. Pillerde Hidrojen Depolama	4
2.1.1. Metal Hidrür Pillerde Hidrojen Depolama.....	6
2.2. AB ₅ Alaşımları.....	10
3. ELEKTRO-DEOKSİDASYON PROSESİ	13
3.1. Proses Parametreleri	15
3.1.1. Elektrolit seçimi	15
3.1.2. Sıcaklık.....	16
3.1.3. Voltaj.....	17
3.1.4. Zaman.....	17
3.1.5. Katot Tasarımı.....	17
3.1.6. Anot.....	18
3.2. Elektro-deoksidasyon Ürünlerinin Geri Kazanımı	19
3.3. Elektro-deoksidasyon Mekanizması	19
4. KARBON NANOTÜPLER.....	21
4.1. Eriyik Tuz İçerisinde Karbon Nanotüp Sentezi	23
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	27
5.1. Elektro-deoksidasyon ile Alaşım Sentezi	27
5.1.1. La-Ni Esaslı Alaşımların Elektro-deoksidasyon ile Sentezi ve Hidrojen Depolama Karakteristikleri	28
5.2. Eriyik Tuz İçerisinde Karbon Nanotüp Sentezi	30

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2.1. Karbon Nanotüplerin Hidrojen Depolama Karakteristikleri.....	31
6. MATERYAL VE YÖNTEM	33
6.1. Elektro-deoksidasyon Deneyleri.....	33
6.1.1. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımı üretimi	33
6.1.2. Ön elektroliz ve Elektro-deoksidasyon	34
6.1.3. Alaşım Numunelerinin Temizlenmesi	36
6.2. Karbon Nanotüplerin Eriyik Tuz İçerisinde Elektroliz ile Üretilmesi.....	36
6.3. Şarj/Deşarj Deneyleri.....	37
6.4. Karakterizasyonlar	38
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
7.1. Elektro-deoksidasyon ile Alaşım Sentezi	39
7.1.1. Sinter numuneleri	39
7.1.2. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ Alaşımı Gelişim Aşamaları.....	42
7.1.3. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ Alaşım Morfolojisi	47
7.1.4. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ Alaşımının Hidrojen Depolama (Şarj/Deşarj) Karakteristikleri.....	49
7.2. Eriyik Tuz Elektrolizi ile Karbon Nanotüp Sentezi.....	50
7.3. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ – Karbon Nanotüp Kompozit Elektrotlarının Hidrojen Depolama (Şarj/Deşarj) Karakteristikleri.....	51
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli pil teknolojilerinin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları	5
2.2. Ni/MH pillerinin şarj-deşarj süreci.....	7
2.3. Bir Ni/MH pilindeki elektrokimyasal reaksiyon prosesinin şematik diyagramı	8
3.1. Farklı grupların elektro-deoksidasyon için katot tasarımları.....	17
3.2. Elektro-deoksidasyon hücrelerinde kullanılan bazı anotların fotoğrafları. Grafit anot a) elektroliz öncesi; b) elektroliz sonrası; Platin anotlar c ve d.....	18
3.3. İki farklı anot kullanılan elektro-deoksidasyon hücrelerinin şematik gösterimi: a) grafit, b) platin	18
3.4. Katı oksitteki indirgenmenin şematik gösterimi.....	20
4.1. NaCl eriyiği içerisinde grafitin karbon nanotüplere elektrolitik dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi	24
4.2. 5A akım uygulanmış NaCl içinde 5 dakika 820°C’de gerçekleştirilmiş elektroliz sonrası grafit çubuğun görünümü.....	25
6.1. Elektro-deoksidasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği deney düzenekleri ve ilgili bağlantılar.	34
6.2. Elektro-deoksidasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği kuvars hücre ve grafit pota	34
6.3. Alaşım numuneleri için elektrolit kurutma kademeleri.....	35
6.4. Gamry Referans 3000 Model potensiyostat/galvanostat.....	37
7.1. La(Ni _{0,8} Co _{0,2}) ₅ alaşımını elde etmek üzere sinterlenen numuneden alınan X-Işın desenleri.....	39
7.2. La(Ni _{0,8} Co _{0,2}) ₅ alaşımını elde etmek üzere sinterlenen numuneden alınan EDS sonuçları	41
7.3. 2 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış La(Ni _{0,8} Co _{0,2}) ₅ alaşımına ait X-Işın desenleri.....	42
7.4. 4 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış La(Ni _{0,8} Co _{0,2}) ₅ alaşımına ait X-Işın desenleri.....	43
7.5. 6 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış La(Ni _{0,8} Co _{0,2}) ₅ alaşımına ait X-Işın desenleri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.6. 10 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri.....	45
7.7. 15 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının X-Işın desenleri	45
7.8. 20 saatlik elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının X-Işın desenleri.....	46
7.9. Elektro-deoksidasyon deneylerinde kullanılan grafit potanın a) deney öncesi b) deney sonrası görüntüsü	46
7.10. SEM görüntüsü (1.000 büyütme) a) Sinter numunesi) b) 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası	47
7.11. 20 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numuneden alınan EDS sonuçları	48
7.12. 20 saat elektro-deoksidasyon ile üretilmiş $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim.....	49
7.13. Eriyik tuz içerisinde sentezlenmiş karbon nanotüp numunelerinin çeşitli bölgelerden alınmış SEM görüntüleri. Büyütme a) 200.000 b) 400.000	50
7.14. Eriyik tuz içerisinde sentezlenmiş karbon nanotüp numunelerinin çeşitli bölgelerden alınmış SEM görüntüleri. Büyütme a) 200.000 b) 400.000	50
7.16. 20 saat elektro-deoksidasyon ile üretilmiş $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımı ve %3 - %4 -%7- %10 oranlarında CNT ilave edilmiş kompozitlerin maksimum deşarj kapasitelerinin kıyaslanması.	52
7.17. 20 saat elektro-deoksidasyon ile üretilmiş $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımı ve %3 - %4 -%7- %10 oranlarında CNT ilave edilmiş kompozitlerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim.	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hidrojen depolama teknolojilerinin karşılaştırılması	4
2.2. AB ₅ tipi alaşımlarda kompozisyonun etkisi	11
3.1. FFC prosesinin diğer proseslerle kıyaslanması	15
4.1. Eriyik tuz içerisinde karbon nanotüp üretimi için parametreler	25
7.1. Sinter numunesinin teorik kompozisyonu ile EDS sonuçlarının kıyaslanması.....	40
7.2. La(Ni _{0,8} Co _{0,2}) ₅ yapısının teorik ve EDS sonuçları ile kıyaslanması	47
7.3. Karbon nanotüp ilavesinin maksimum deşarj kapasitesi ve kararlılık için gerekli çevrim sayısı.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simge** **Açıklama**

M Molar

Kısaltmalar **Açıklama**

EDS Enerji Dağılım Spektrometresi

PEG Polietilen glikol

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

XRD X-Işını Kırınımı

CNT Karbon Nanotüp

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Hidrojen uzun zamandır çeşitli uygulamalarda kullanılan bir kimyasal element olmasına karşın son 15 yıldır dünya nüfusunun enerji ihtiyacındaki önemi fark edilmeye başlanmıştır. Bu sürece kadar insanlığın enerji gereksinimi 19. yüzyılda kömür ve ham petrolden, 20. yüzyılda doğal gaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmıştır. 21. yüzyıla gelindiğinde ise bu kaynakların kullanımı sonucu dünyadaki kömür ve petrol kaynakları azalmış, küresel ısınma ve iklim değişiklikleriyle birlikte sera gazı karbondioksit artışı meydana gelmiş ve dolayısıyla bu gazlar da hava kalitesinin düşmesine neden olmuştur. Bu sorunlar araştırmacıları alternatif enerji kaynakları araştırmaya yöneltmiştir. (Varin vd., 2009).

Hidrojen depolama alaşımları son yıllarda yeni katı hal depolama uygulamalarıyla oldukça ilgi çekmektedir. Bir hidrojen depolama alaşımının negatif elektrot malzemesi olarak kullanıldığı nikel-metal hidrür piller araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Nikel-metal hidrür pilleri; yüksek kapasite, hızlı şarj deşarj oranları, yüksek servis ömrü, temiz olması gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır (Kohno vd., 2000; Hu vd., 2013).

La-Mg-Ni hidrojen depolama alaşımları yüksek deşarj kapasitesi, sıfır ve altındaki sıcaklıklarda iyi performans ve iyi çevrim ömrü gibi avantajlara sahiptir. Kobaltın kısmi olarak Ni ile yer değiştirmesiyle veya Mn ve Al kombinasyonlarıyla yer değiştirmesinin çevrim kararlılığını arttırdığı raporlanmıştır. Alaşımların üretiminde kullanılan metalürjik prosesler alaşım elementlerinin dağılımı, mikroyapı ve elektrokimyasal performans gibi özellikleri etkilemektedir (Hu vd., 2013).

Nadir toprak metalleri ve kobaltın fiyatları pilin fiyatını büyük ölçüde etkileyen faktörlerden biridir. Çin’de ihracattaki son düzenlemelerden ötürü, 2011’den beri nadir toprak metallerinin fiyatları yükselmektedir. Metal hidrür pillerin fiyatlarının düşürülmesi adına kullanılan nadir toprak metalleri diğer metal elementleri ile kısmi olarak değiştirilmesi gibi yapılan ar-ge çalışmaları birincil önem arz etmekte ve enerji depolama sistemlerinin ve şarj edilebilir pillerin market fiyatlarını etkilemektedir (Hu vd., 2013).

1997 yılında Cambridge Üniversitesi'nde geliştirilen FFC Cambridge Prosesi ile titanyum direkt olarak eriyik tuz içerisinde TiO_2 'den elde edilmiştir. Bu proses düşük maliyeti, tek adımlı bir metot oluşu ve çoğu metal ve alaşım için uygulanabilirliği açısından oldukça avantajlıdır. Elektro-deoksidasyon yöntemi ile saf metaller, alaşımlar ve metaller arası bileşikler elde edilmiştir (Oosthuizen, 2011).

Karbon nanotüpler elektrik, mekanik ve kimyasal özellikleriyle hemen hemen her hafta yeni bir uygulaması bulunan modern bilim ve mühendislikte oldukça fazla araştırma yapılan malzemelerdir. Enerji üretimi ve enerji depolama cihazlarında da elektrot malzemesi olarak kullanım bulmaktadır. 1990 yılında Hsu ve arkadaşları karbon nanotüp üretimi için yeni bir elektrolitik yöntem geliştirmişlerdir. Alkali metal eriyiği içerisinde grafit bir katot ile karbon nanotüp oluşumunu sağlamışlardır. Elektroliz ile katot erozyonu sağlanıp karbon nanotüpleri de içeren nanoboyutlu malzemelerin elektrolit içinde oluşmaktadır (Dimitrov vd., 2013).

Bu çalışmanın amacı; AB_5 tipi kobalt katkılı $La(Ni_{0.8}Co_{0.2})_5$ alaşımının ve karbon nanotüplerin eriyik tuz içerisinde sentezlenmesi ve elde edilen kompozit elektrotların hidrojen depolama performanslarının belirlenmesidir.

AB_5 tipi kobalt katkılı $La(Ni_{0.8}Co_{0.2})_5$ alaşımının ve karbon nanotüplerin eriyik tuz içerisinde sentezlenmesi ve elde edilen kompozit elektrotların hidrojen depolama performanslarını inceleyen bu çalışma toplam sekiz bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın birinci bölümü genel giriş bölümünden oluşmaktadır. İkinci bölümde hidrojen depolama yöntemi, üçüncü bölümünde ise elektro-deoksidasyon yöntemi hakkında teorik bilgiler yer almaktadır. Dördüncü bölümde karbon nanotüpler ve eriyik tuz içerisinde sentezleri hakkında bilgi verilmiştir. Beşinci bölümde literatürde yapılan çalışmalar ve çalışmaların sonuçlardan kısaca bahsedilmiştir. Altıncı bölümde materyal ve metot açıklanmıştır. Yedinci bölümde ise eriyik tuz içerisinde alaşım ve karbon nanotüp üretim sonuçları ve hidrojen depolama deney sonuçları incelenmiştir. Sekizinci bölümde çalışmanın sonuçları maddeler halinde özetlenmiştir.

2. HİDROJEN DEPOLAMA

Hidrojen artan enerji problemlerine tek geçerli çare olacaktır. Fosil yakıtlara bağlı ekonomiyle yer değiştirebilecek olan alternatif enerji yöneliminde hidrojenin önemi büyüktür. Geleceğin hidrojen ekonomisi, karbondioksit ve diğer sera gazlarının salınımını azaltan, enerji güvenliğini artıran tatmin edici potansiyel bir çözüm teklif etmektedir. Hidrojen her yerde bulunan, temiz, etkili, biyolojik organizmalar tarafından direk olarak güneş ışığıyla suda ve fotovoltaiik sistemler gibi yarı iletken sistemler kullanılarak üretilebilir. Hidrojen ayrıca, dolaylı olarak, CO₂ çıkışının kontrolünü sağlayan gelişmiş sistemler sayesinde biokütlelerin ya da fosil yakıtların termal prosesiyle de üretilebilir. Hidrojen yandığında, ısı olarak enerji ve su açığa çıkarır. Yenilenebilir ya da nükleer enerjiyle üretilen hidrojen kaynağı olarak kullanılacak olan hidrojen karbon ihtiva etmediğinden CO ve CO₂ emisyonunun ve dolayısıyla sera gazı ile ısınmayı da azaltacaktır. Bununla birlikte hidrojen yanması için hava kullanıldığında, az miktarda NO_x üretilebilir. Bir yakıt hücresinde hidrojen direkt olarak elektriğe dönüştürülür, sonuç olarak yalnızca elektrik ve su üretilir (Varin vd., 2009).

Hidrojen ekonomisinin yararlarının anlaşılmasından sonra yoğun bir şekilde çalışmalar devam etmekte, yeni teknolojiler üretilmektedir. Hidrojen ekonomisi uygulanırken karşılaşılan üç temel sorun vardır. Bunlardan birincisi hidrojen gazının üretiminde verim ve maliyet sorunudur. Şimdilerde üretilen hidrojen gazının % 48'i metan buhar dönüşümüyle, %30'u petrol/nafta dönüşümüyle, %18'i kömür gazlaştırılmasıyla ve sadece %3,9'u suyun elektrolizi ile elde edilir. Görünen o ki yığınlar halinde hidrojen üretimi hala katı yakıtlara bağlı olmakta ki bu da CO₂'nin yan ürün olarak çıktığını göstermektedir. Bununla birlikte katı yakıt esaslı süreçler suyun elektrolizinden çok daha ucuzdur. Elektrolizle üretilen hidrojenin kg'ı 2-3\$ civarına indirilmiştir. İkinci sorun ise taşımacılıkta kullanılacak öncelikli uygun yakıt hücreleri PEM (Polimer Elektrolit Membran) yakıt hücrelerinin geliştirilmesidir. En önemli araştırmalar kullanım, servis ömrü, su basması, dinamik ve güvenilirliğin geliştirilmesi üzerinedir. PEM yakıt hücrelerinden sağlanan enerjinin kW'ı 200\$ civarındadır ve 30\$ civarına düşürülmelidir. Son sorun ise PEM yakıt hücrelerine yakıt desteği için hidrojen depolamaktır. Hidrojen depolama için üç temel teknoloji vardır: sıkıştırılmış gaz silindirleri, sıvı hidrojen tankları

ve metal hidrürlerdir. Bu üç temel depolama teknolojilerinin karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir (Varin vd., 2009).

Çizelge 2.1. Hidrojen depolama teknolojilerinin karşılaştırılması (Varin vd. 2009).

Depolama Sistemi	Hacimsel Hidrojen Depolama Kapasitesi ($\text{kgH}_2 \text{ m}^{-3}$)	Sorunlar
80 MPa basınç altında sıkıştırılmış hidrojen gazı	40	Oldukça büyük basınçlar gerektirdiği için güvenlik problemi, kullanım sırasında büyük miktarda basınç düşüşü, depolama tanklarının hidrojen gevrekliği
Kriyojenik tanklarda sıvı hidrojen -252 °C de	71	Açık sistemlerde geniş ısı kaybı, güvenilirlik, sıvılaştırma maliyeti
Katı hal hidrürleri	80-160	Yukarıdaki problemlerin hiçbirisi gözlenmemektedir.

En yüksek hacimsel kapasitelerde karakterize edilmiş metal/metallerarası ve kompleks (kimyasal) hidrürler kullanılan katı hal hidrürleridir. Sıvı ve sıkıştırılmış hidrojen için yaşanan sorunlar bu sistemlerde gözlenmez. Metal hidrür teknolojileri düşük basınçlar gerektirdiğinden ve hidrojenin serbest hale geçişi endotermik bir prosesle olduğundan bu metotla hidrojen depolama en güvenilir yöntemdir. Metal hidrürden yüksek saflıkla hidrojenin serbest hale geçişi sayesinde direkt olarak PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilir (Varin vd., 2009).

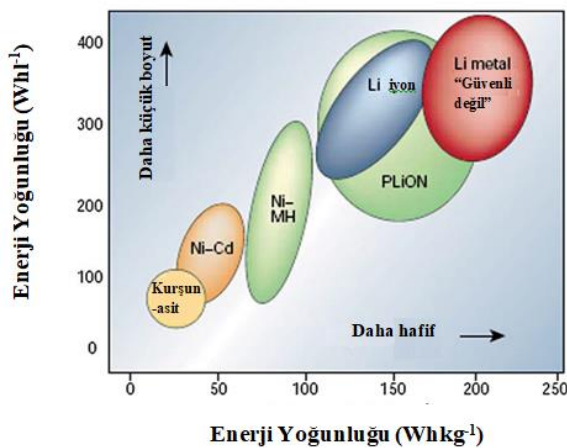
2.1. Pillerde Hidrojen Depolama

Taşımacılık sektörü petrol kaynaklarının yarısına yakınıni tüketmekte ve global enerji bağlantılı CO₂’nin çeyreğini salmaktadır. Fosil yakıt tedarikindeki hızlı azalma ile birlikte artan çevresel endişeler temiz ve yakıt-tasarruflu araçlara olan ihtiyacı doğurmuştur. Bu araçlar: elektrikli araçlar, elektrikli hibrit araçlar, fişli hibrit araçlardır. Bu araçların gelişmesinde birincil amaç: verimliliği yüksek, düşük maliyetli, uzun ömürlü olmaları ve çevre dostu elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolama gerçekleştirebilmelerini sağlamaktır. Depolama araçları piller de dahil olmak üzere, yakıt hücreleri, kondansatörler vb.dir. Bunların arasında piller; en etkili, basit ve güvenilir sistemlerdir (Liu vd., 2011a).

Pil; tersinir olarak elektrokimyasal yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarıyla, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal hücredir. Dayanıklı ve uygun fiyatlı piller, petrol yakıtlı araçların elektrikten güç alan araçlara dönüşebilmesi için en iyi yoldur. Bir pil kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren güç çevirici sistemdir. Bir elektropozitif elektrot (anot), bir elektro-negatif (katot), bir ayırıştırıcı ve elektrolit içerir. Birincil (yeniden şarj edilemeyen) ve ikincil (yeniden şarj edilebilen) piller mevcuttur (Liu vd., 2011a).

İkincil piller elektrik enerjisi uygulaması sonucunda yeniden şarj edilip kullanılabilir. Bu da genellikle daha düşük bir kullanım maliyetine ve birincil pillerden daha uzun servis ömrüne sahiptir. Bununla birlikte birincil pillerle kıyaslandığında ikincil pillerde kullanım sonrası zehirli kimyasal atık miktarı da azalmaktadır. Genellikle kullanılan ikincil piller kurşun asit piller, nikel-kadmiyum (Ni/Cd) pilleri, nikel metal hidrür (Ni/MH) pilleri ve lityum iyon polimer (Li-iyon polimer) pilleridir. Ni/MH pilleri 1970'lerde keşfedilmiş ve 1990'larda piyasaya sürülmüştür. Bunlar pozitif elektrot olarak Nikel hidroksit ve negatif elektrot olarak hidrojen depolama alaşımı, potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin de elektrolit olarak kullanıldığı yeni nesil şarj edilebilir pillerdir (Liu vd., 2011b).

Yeniden şarj edilebilir pillerin çeşitli tipleri vardır: kurşun(Pb)-asit, nikel kadmiyum (Ni/Cd), nikel-metal hidrür (Ni/MH), lityum(Li)-iyon ve lityum(Li)-iyon polimerler (Liu vd., 2011a).



Şekil 2.1 Çeşitli pil teknolojilerinin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları (Liu vd., 2011a).

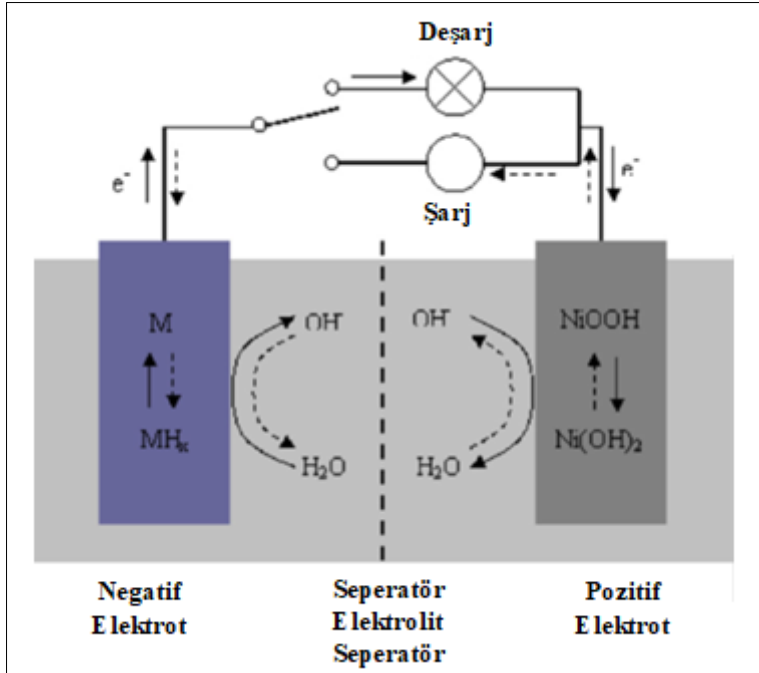
Şekil 2.1’de değişik pil teknolojilerinin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları gösterilmiştir. İlk elektrikli araçlar Pb-asit ya da Ni/Cd pil sistemleriyle birleştirilmiştir. Ancak son çalışmalar daha çok enerji yoğunlukları 180 Wh kg^{-1} ’ı bulan, gelişmiş Ni/MH ve Li-iyon pillere yönelmiştir. Li-iyon pillerde araç uygulamalarında maliyet ve güvenlik sorunları devam etmektedir (Liu vd., 2011a).

Şimdilerde ise Ni/MH piller, elektrikli araçlar için taşınabilir güç kaynakları olarak düşünülmektedir. Başlıca avantajları:

- Yüksek spesifik güç ya da güç yoğunluğu
- 30 mAh- 250 mAh aralığında değişebilen esnek hücre boyutu
- Yüksek voltajda (320+V) güvenli olarak kullanılabilmesi
- Seri ve seri/paralel olarak kolay uygulama
- Şarj ve deşarj esnasında güvenlik, (aşırı şarj ve deşarjı dahil)
- Bakım gerektirmemesi
- Mükemmel termal özellikleri
- Basit ve ucuz şarj ve elektronik kontrol devreleri
- Çevreye uyumlu ve geri dönüştürülebilir malzemeler olmasıdır (Liu vd., 2011a).

2.1.1. Metal Hidrür Pillerde Hidrojen Depolama

Genellikle kullanılan ikincil piller kurşun asit piller, nikel-kadmium (Ni/Cd) pilleri, nikel metal hidrür (Ni/MH) pilleri ve lityum iyon polimer (Li-ion polimer) pilleridir. Ni/MH pilleri 1970’lerde keşfedilmiş ve 1990’larda piyasaya sürülmüştür. Bunlar pozitif elektrot olarak Nikel hidroksit ve negatif elektrot olarak hidrojen depolama alaşımı, potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin de elektolit olarak kullanıldığı yeni nesil şarj edilebilir pillerdir. Şekil 2.2’de şematik olarak Ni/MH pillerinin şarj-deşarj süreci gösterilmiştir (Liu vd. 2011b).



Şekil 2.2 Ni/MH pillerinin şarj-deşarj süreci (Liu vd. 2011b)

Bir Ni/MH pil: negatif elektrot olarak hidrojen depolama alaşımı; pozitif elektrot olarak ise nikel hidroksit Ni(OH)_2 ve elektrolit olarak da potasyum hidroksitin (KOH) sulu çözeltisinden oluşur. Hidrojen depolama alaşımları hidrojeni tersinir olarak depolayabilen metaller arası bileşiklerdir (Liu vd., 2011b).

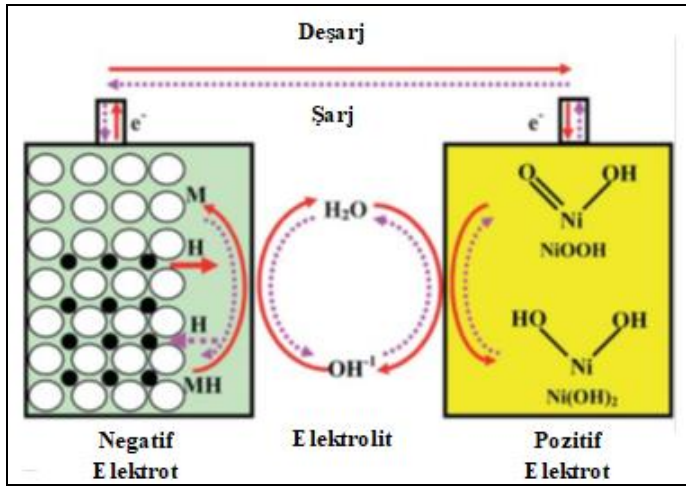
Pil performansı elektrottaki aktif malzemenin özelliklerine bağlıdır. Yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip alaşım geliştirmek için çok fazla çaba sarf edilmiştir. Tek-fazlı alaşımlardan çok fazlı alaşımlara ve hatta amorf/nanokristalin alaşımlara kadar birçok bileşik denenmiştir (Liu vd., 2011a).

Bazı metaller/alaşımlar/intermetalikler (M) şarj/deşarj sırasında elektrokimyasal olarak hidrojenlenebilir/dehidrojenlenebilir:



Bu durumda, metal/alaşım/intermetalik yalnızca bir elektrokimyasal katalizör değil aynı zamanda bir hidrojen depolama malzemesidir. Nikel Hidroksit pozitif elektrotuyla birlikte hidrojen depolama alaşımının kombinasyonu da Ni/MH pil meydana gelir (Liu vd., 2011a).

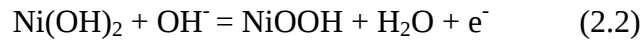
Şekil 2.3’de bir Ni/MH pilindeki elektrokimyasal reaksiyon prosesinin şematik diyagramı verilmiştir.



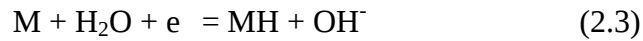
Şekil 2.3 Bir Ni/MH pilindeki elektrokimyasal reaksiyon prosesinin şematik diyagramı (Liu vd., 2011a)

Bir Ni/MH pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

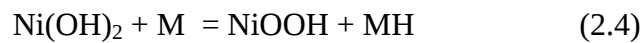
Pozitif elektrotta:



Negatif elektrotta:



Toplam Reaksiyon:



Şarj esnasında, Pozitif elektrot $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'taki H atomları ayrışır ve negatif elektrotta hidrojen depolama alaşımı bir metal hidrür oluşturur. Deşarj sırasında ise metal hidrürde depolanan hidrojen atomları negatif elektrotta ayrışır ve pozitif elektrottaki NiOOH ile reaksiyona girerek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oluşturur. Ni/MH pili için şarj deşarj mekanizması bir bazik elektrolit içerisinde hidrojenin metal hidrür elektrotu ve nikel hidroksit elektrotu arasında hareketiyle olur (Liu vd. 2011a).

Ni/MH pillerinde kullanılan hidrojen depolama alaşımları şarj/deşarj sırasında hidrojen formasyonu/oksidasyonu için elektrokimyasal katalizör rolü oynar. İyi bir hidrojen depolama alaşımı aşağıdaki kriterleri sağlamalıdır:

- Yüksek tersinir hidrojen depolama kapasitesi olmalı,
- Şarj(indirgenme) ve deşarj (yükseltgenme) için iyi bir katalizör olmalı,
- Kolay aktif halde gelmeli ve alkali elektrolite karşı mükemmel korozyon direncine sahip olmalı,
- Denge basıncı uygun olmalı, (5 atm ve 25 °C'den yüksek olmamalı)
- Verimli bir operasyon için iyi şarj/deşarj kinetiğine sahip olmalıdır (Liu vd., 2011a).

Ni/MH piller 1970'li yıllarda keşfedilmiş ve 1990'larda pazara sürülmüştür. Şimdilerde ise hem tüketiciler hem de endüstri uygulamaları için oldukça önemli yeniden şarj edilebilir piller halinde gelmiştir. Bu piller Toyota HEV Prius ve Honda Insight projelerinde başarıyla kullanılmıştır (Liu vd., 2011a).

Ni/MH pilleri yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, yüksek kapasitesi, aşırı şarj/aşırı deşarja yüksek toleransı ve iyi çevresel uyumluluğu nedeniyle Ni/Cd pillerinin yerini almıştır. Bugün, elektrik araçlar ve hibrit elektrikli araçlar için güç kaynağı olarak ve Ni/Cd pillerinin güç aletlerinin uygulamalarına meydan okumaya başlamasıyla çeşitli kullanım alanları bulmaktadır. Ni/MH pillerinin kapasitesi, çevrim ömrü ve deşarj edilebilirliği kullanılan elektrot malzemelerinin özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Hidrojen depolama alaşımları standart sıcaklık ve basınçlarda büyük miktarlarda reversibl olarak hidrojen absorb/desorpladığı bilinen bir grup metallerarası bileşiktir. Ni/MH pillerinde negatif elektrot olarak hidrojen depolama alaşımları: AB_5 tipi nadir toprak elementi

alaşımları, AB_3 ya da A_2B_7 tipi magnezyum esaslı nadir toprak elementi alaşımları, AB_2 tipi çoklu bileşenli alaşımlar, Mg-esaslı amorf alaşımlar ve Ti-V esaslı çoklu fazlı alaşımlardır. Performansları spesifik kapasiteye, aktivasyona, deşarj oranına ve çevrim ömrüne bağlıdır. AB_5 tipi nadir toprak elementi esaslı alaşımlar Ni/MH pillerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Liu vd. 2011b).

Hidrojen depolama alaşımları için birçok çalışma yapılmış ve değişik tiplerde alaşımlar geliştirilmiştir: Nadir toprak elementi esaslı AB_5 alaşımları, Ti ve Zr esaslı AB_2 tipi alaşımlar, Mg-esaslı amorf ve nanokristalin alaşımlar, nadir toprak elementi-Mg-Ni esaslı süperlatis alaşımlar ve Ti-V esaslı multikomponentli mutlifazlı alaşımlar (Liu vd., 2011a).

2.2. AB_5 Alaşımları

AB_5 tipi nadir toprak elementi esaslı alaşımlar Ni/MH pilleri için en çok kullanılan alaşımlardır. Bu tip alaşımda, A bileşeni bir ya da daha fazla nadir toprak elementi ve B komponenti ise Ni, Co, Mn, Al vb. geçiş elementleri içerir. AB_5 alaşımlarının tipik örneği $LaNi_5$ alaşımıdır. $CaCu_5$ tipi hekzagonal yapı barındırır. Bir $LaNi_5$ ünitesi 6 Hidrojen atomu absorplayabilir: $LaNi_5H_6$ hidritini oluşturur. Bu hidritin de teorik elektrokimyasal kapasitesi 372 mAs g^{-1} 'dir (Kleperis vd., 2001).

İlk çalışmalarda $LaNi_5$ alaşımının çevrim dayanımının oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ni atomu kısmi olarak Co ile yer değiştirilerek elektrokimyasal çevrim stabilitesi sağlanmıştır. Bu buluş yeniden şarj edilebilir nikel hidrür pillerinin ticarileşmesinin kapısını açmıştır. O zamandan beri AB_5 tipi alaşımların elektrokimyasal performanslarını artırmak üzere çok fazla çalışma yapılmaktadır: A-yer değişmesi, B-yer değiştirmesi, stokiometrik olmayan, katkılar, tavlama uygulamaları, yüzey işlemleri vb. $250\text{-}350 \text{ mAs g}^{-1}$ aralığında kapasiteye sahip nadir toprak elementli AB_5 alaşımları, A olarak La, Ce, Pr ve Nd; B olarak da Ni, Co, Mn, Al, Sn ya da Fe içerirler. La, Ce, Pr ve Nd H_2 absorplanmasını sağlar, Ni redoks için katalitik aktiviteyi sağlar; Co, Mn ve Sn yüzey aktivitesinde ve Al ve Fe korozyon direncinde rol oynar. AB_5 - tipi alaşımların tipik kompozisyonu günümüz Ni/MH pillerinde sıklıkla kullanılan alaşım $MmNi_{3,55}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ (Mm: mish metal kompozisyonudur $La_{0,62}Ce_{0,27}Pr_{0,03}Nd_{0,08}$). Bu

tip alaşımda Co en pahalı elementtir ve ağırlıkça %10 kobalt barındırmasına rağmen toplam maliyetin %40-50'sini oluşturmaktadır. Alaşım maliyetini azaltmak için düşük kobaltlı ya da kobalt içermeyen AB₅ alaşımları denenmiştir. Co ile düşük maliyetli Cu, Fe, Si, Cr, Sn, Zn elementleri yer değiştirilmiştir. Maalesef düşük Co ya da Co içermeyen alaşımlar düşük deşarj kapasitesi ve kısa çevrim ömrü göstermiştir (Liu vd., 2011a).

Son araştırmalarda ısıtma işlemi, gaz atomizasyonunu içeren hızlı katılaştırma ve hızlı su verme prosesleri düşük kobaltlı ya da kobalt içermeyen AB₅ tipi elektrotların deşarj kapasitesi ve çevrim ömrünü geliştirmiştir. Ma ve arkadaşları $M\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}$ alaşımını 7 saat 1273 K'de tavladıktan sonra deşarj kapasitesinin 292 mAs⁻¹'den 309 mAs⁻¹'a çıktığını bildirmiştir ayrıca çevrim ömrü de ilk döküm alaşımının 2 katına çıkmıştır. Wie ve arkadaşları Co içermeyen $\text{LaNi}_{4,92}\text{Sn}_{0,33}$ alaşımlarını yüksek su verme oranlarıyla çevrim kararlılığını geliştirmişlerdir. Mg eklenmiş düşük Co'lu AB₅ tipi alaşım $\text{Mm}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Ni}_{4,2}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ Ni/MH piller için düşük maliyetli, yüksek çevrim ömürlü olarak geliştirilmiştir (Liu vd., 2011a). Çizelge 2.2'de AB₅ tipi alaşımlarda kompozisyonun etkisi açıklanmıştır.

Çizelge 2.2 AB₅ tipi alaşımlarda kompozisyonun etkisi (Kleperis vd., 2001).

AB ₅ , A yer değişimi, $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{B}_5$	Zn, Ce, Pr, Nd birim hücre hacmini düşürür, aktivasyonu artırır, şarj ve çevrim ömrünü artırır fakat yüksek ayrışma basıncı sebebiyle kendiliğinden deşarjı da artırır. La yerine Mm kullanımı alaşım maliyetini düşürür.
AB ₅ , B yer değişimi, $\text{A}(\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z)_5$	A= La, Mm; M= Co, Cu, Fe, Mn, Al; $0 < z < 0,24$. Ni $1-z > 2,2$ Absorplanan hidrojen miktarı ve elektrot kapasitesinin düşüşünü engeller. Co hidrülendirme esnasında hacimsel genleşmeyi düşürür, hücre içi basınç artışını geciktirir, korozyon oranını düşürür ve elektrotun çevrim ömrünü artırır (40°C) fakat aynı zamanda alaşım maliyetini artırır. Co yerine Fe yer değiştirmesi performansı etkilemeden maliyeti düşürür ve alaşımın hidrülendirme esnasında çatlamasını azaltır. Al hidrül oluşum enerjisini artırır ve çevrim ömrünü uzatır. Mn depolanan hidrojen miktarını azaltmadan denge basıncını azaltır. V latis hacmini ve hidrojen difüzyonunu artırır. Cu yüksek oranlı deşarj performansını artırır.

Çizelge 2.2 AB₅ tipi alaşımlarda kompozisyonun etkisi (devam) (Kleperis vd., 2001).

AB ₅ , B'ye özel katkılar, A(NiM) _{5-x} B _x	A= La, Mm; M=Co, Cu, Fe, Mn, Al; B= Al, Si, Sn, Ge, In, Tl. Al, Si Sn ve Ge metalleri elektrotta korozyonu minimize eder. Ge-yer değiştirmesi yapılan alaşımlarda Sn-içerikli alaşımlara göre hidrojen absorplama/desorplama kinetiği kolaylaşır. Tl ve Ga artışı hidrojen gelişimini artırır. (gaz hidrojen oluşumunu engeller)
Stokiyometrik olmayan alaşımlar, La _{1-y} M _y B ₅	A=La, Mm; B= (Ni, Mn, Al, Co, V, Cu). İlave Ni dağılmış bir faz oluşturur. MmB _{5,12} içindeki Ni ₃ Al-tipi ikinci faz yüksek elektrokatalitik aktivite sağlar.
Katalitik aktiviteyi artırmak için ilaveler, AB ₅ + DE ₃	D=Mo, W, Ir; E=Ni, Co. DE ₃ hidrojen absorplama ve desorplama için bir katalizördür.
İki alaşımların karışımı, A ¹ B ¹ ₅ + A ² B ² ₅	İki alaşımların karışımı hidrojen denge absorplama basıncını artırarak elektrot performansını artırır.

LaNi₅ tipi hidrojen depolama malzemeleri ergitme ve vakum altında döküm yöntemleri ve sonrasında ekstraksiyon ile üretilmektedir. Döküm sonrasında bileşenleri elimine etmek için vakum altında tavlama (850°C) gereklidir. Mekanik öğütme ile, inert atmosfer altında atomizasyon işlemleri ile toz haline getirilen malzeme negatif elektrot olarak kullanıma uygun hale gelir. Bu tarz çok adımlı proseslerin enerji tüketimi yüksek fakat üretimin yavaş oluşu, Ni-MH pillerinin küçük elektronik aletlerde kullanımında nispeten daha pahalı olmasına sebebiyet vermektedir. Ti ve Nb gibi metallerinin CaCl₂ eriyiği içerisinde katı metal oksitlerinden direkt olarak elektrolitik indirgenmesinin mümkün olduğu bulunmuştur. Bu elektro-indirgenme yöntemi basit ve diğer endüstriyel uygulamalara göre daha az enerji tüketmektedir. Bu prosesin avantajı başlangıç malzemesi alaşım ve intermetalik bileşiklerin oksitlerinin kullanılarak direkt olarak hedef malzemenin üretilmesini sağlamasıdır (Zhu vd., 2007).

3. ELEKTRO-DEOKSİDASYON PROSESİ

1998 yılında dünya çapında patenti alınmış FFC Cambridge Prosesi, elektro-deoksidasyon prosesi, eriyik tuz içerisinde metal oksidin metale indirgenmesini sağlayan bir elektrolitik yöntemdir. Orijinal olarak titanyum için geliştirilmiş olmasına rağmen, diğer metal tozlarının (krom, tantalyum, silikon, kobalt, molibdenyum, vanadyum, tungsten gibi) da var olan üretin maliyetlerinden daha altında bir maliyetle bu yöntemle üretilbileceği bildirilmiştir (Fenn vd., 2004).

1950'lerde ticari olarak ilk defa titanyum Kroll prosesiyle üretilmeye başlanmıştır ve bundan sonraki 40 yıl boyunca daha ucuz bir teknoloji bulabilmek için milyonlarca dolar harcanmıştır. Kroll kendi prosesinin yerini bir elektrolitik prosesinin alacağını öngörmüş ve sonunda 1990'ların sonlarında FFC Cambridge prosesi Cambridge Üniversitesi Malzeme Departmanı tarafından keşfedilmiştir. Bu proses, Metal oksitten tek adımla metal tozu elde edilmesini sağlayan basit bir elektrokimyasal prostestir. Proses yalnızca titanyumla kalmayıp büyük ölçeklerde geniş alanda kullanıma başlamıştır (Fenn vd., 2004).

1990'ların başında Cambridge Üniversitesi Malzeme Bölümü'nde çalışan Derek Fray, Tom Farthing ve Geroqe Chen titanyum yüzeyinden oksit filmi elimine etmek için yöntem araştırıyordu. Bu çalışma beklenmedik ve oldukça dramatik bir sonuç vermiştir. Elektrik akımı uyguladıklarında, titanyum oksidin direkt olarak metale dönüştüğünü buldular. Buna ilave olarak yapılan çalışmalar da eriyik tuz elektrolizinin titanyum dioksiti direkt olarak titanyum metaline dönüştürdüğünü göstermiştir (Fenn vd., 2004).

Prosesin basitliği ve daha önce bu fenomenin keşfedilmemiş olması takımı oldukça şaşırttı. Aslında daha önce keşfedilmemesinin nedeni katot olarak bir elektrik yalıtkanı olan titanyum oksit kullanılıyor oluşu. Bu devrimsel buluş FFC Cambridge Prosesi olarak kaşifleri ve üniversitenin ismiyle anılmaktadır (Fenn vd., 2004).

FFC Cambridge Prosesi'nin güzelliği onun basitliğidir. Bir eriyik tuz, metal oksidin metale indirgenmesini için elektrolit rolü almaktadır. Metal oksit tozları katot olarak yer alır ve direkt olarak elektro deoksidasyon ile metale dönüşür. Oksijen iyonları hücre boyunca akımı taşır ve anotta gaz oluşur, sonunda katotta saf metal kalır. Çoğu metal için, çıkan ürün kolayca toz haline getirilebilir (Fenn vd., 2004).

Prensipte, oksit içeren her metal bu prosesler diğer dönüşüm metotlarından daha düşük bir maliyetle indirgenebilir. Yalnızca ekipmanların maliyeti metalik silikon üretmek için gerekli elektrik ark fırınından ya da tantalyum indirgenmesi için likit sodyum reaksiyon araçlarından çok daha azdır (Fenn vd., 2004).

Prosesin çevreye olan etkisi de oldukça azdır. 550-850 °C aralığında çalışılmaktadır. Geleneksel yöntemlere göre enerji verimliliği yüksektir. Tek solvent olarak da CaCl_2 kullanıyor ki bunun zararlı etkisi sofr tuzu kadardır. Tek çıkan yan ürün de düşük oranlarda karbondioksittir (Fenn vd., 2004).

Eşsiz morfolojiye sahip metal tozlarına ve belli aralıktaki parçacık boyutuna ulaşmak geleneksel yöntemlerle oldukça zordur. Metal oksit tozları saf metallere daha kolay öğütülür ve FFC Cambridge prosesine kolayca beslenir. Oksit tozları metal tozlarına dönüştürülür, bu da metalin tanecik boyunu dağılımının kontrolünü sağlar (Fenn vd., 2004).

Alaşımların üretiminde mekanik alaşımlandırma gibi ergitme olmayan yöntemlerin başarılı olduğu metal kombinasyon aralığı sınırlıdır. FFC Cambridge Prosesi yalnızca var olan üretim yöntemlerini yerini almakla kalmayıp aynı zamanda diğer ekonomik metotlarla üretilmeyen yeni tür alaşımların da üretilmesi için olanak sunmaktadır. Alüminyum-tungsten gibi yüksek ve düşük ergime sıcaklıklarındaki metallerin alaşım haline getirilebilmesi için ve metal- matrix kompozitleri için olanak sağlar (Fenn vd., 2004).

FFC Cambridge Prosesi ile ergime olmadan çoğu metal üretilir. Çok farklı ergime noktalarına sahip metaller birlikte bu yöntemle alaşımlandırılabilir (Fenn vd., 2004). Çizelge 3.1'de Elektro-deoksidasyon prosesinin diğer proseslerle kıyaslanması verilmiştir.

Çizelge 3.1 FFC prosesinin diğer proseslerle kıyaslanması (Oosthuizen, 2011).

Proses	Hammadde	İndirgeyici	Yan Ürünler	Süre	Ürün
Kroll Hunter	TiCl ₄ TiCl ₄	Magnezyum Sodyum	MgCl ₂ NaCl	7 gün	Sünger Sünger
FFC	TiO ₂	Elektronlar (Uygulanan akım)	CO,CO ₂ (Karbon Anottan gelen)	Yarı sürekli, 8-24 saat	Pelet, Toz

3.1. Proses Parametreleri

FFC Cambridge Prosesinde bir oksit ya da oksit karışımı elektrokimyasal hücrede katot olarak ve elektrolit, eriyik kalsiyum klorür ya da kalsiyum klorür ile diğer tuzların karışımı ve az miktarda kalsiyum oksit ilavesiyle hazırlanır. Genel olarak anot olarak grafit kullanılır. Çalışma sıcaklığı 850-950°C aralığındadır. Laboratuvar versiyonunda presle basılmış oksit peleti uygun bir sıcaklıkta sinterlenir ve metal bir tel yardımı ile elektrokimyasal hücreye beslenir. Pelet metal kroze ya da mesh içine de yerleştirilebilir. Uygun elektrik potansiyeli elektrotlar boyunca hücreye uygulandığında ve yeterli süre sonunda katı oksit katot metal ya da alaşıma dönüşmüş olur. Oksijen iyonları grafit anotta CO₂ ve CO'ya dönüşerek sistemden çıkar. Proses TiO₂ gibi çoğu metalin indirgenmesinde kullanılmaktadır (Mohandas, 2013).

3.1.1. Elektrolit seçimi

Çoğu elektrolitik proses gibi FFC Cambridge prosesi de sıvı elektrolit içinde gerçekleşir. Fakat üç yönüyle diğerlerinden ayrılır. Birincisi sadece geniş sıcaklık aralığında iyon akımını iletmez, aynı zamanda çözünür ve O²⁻, S²⁻ ve Cl⁻ gibi anyonların iletimini sağlar. İkincisi elektrolit bileşenin indirgenebilmesi için çözünürlüğü olmamalı ya da oldukça az çözünürlüğe sahip olmalıdır. Üçüncüsü, elektrolitin katodik limiti oldukça geniş aralıkta olmalıdır. Elektrolit bozunmadan önce katı bileşenin indirgenme işlemi gerçekleşebilmelidir (Chen, 2013).

Eriyik CaCl₂ ilk seçilen ve TiO₂'nin 950°C'de elektro indirgenmesinde rol oynayan elektrolittir. Saf CaCl₂ ilave olarak, LiCl ve BaCl₂ tuzları da FFC Cambridge prosesinde kullanılmaya elverişlidir. Çünkü bu üç klorür tuzu tamamen çözünür ve O²⁻ iyonlarının

belirgin ölçüde taşınmasını sağlar. Bunlar ve KCl ve NaCl gibi diğer klorür tuzları da elektrolit karışımına eklenerek çalışma sıcaklığı düşürülebilir (Chen, 2013).

Elektro-deoksidasyon prosesinde metal oksit elektrolit içinde çözülmüş halde bulunmaz, katı katot olarak elektrokimyasal hücrede yer alır. Rijit M-O bağlarındaki oksijenin, katı hal elektrokimyasal reaksiyonu ile iyonlaştırılması ve eriyik içerisinde deşarj için anota ilerlemesi gerekmektedir. Bunun gerçekleşmesi için oksit elektrot elektronik iletken olmalı ve elektrolit ile fiziksel olarak temasta kalmalıdır. Eriyik tuz O^{2-} iyonları için iyi çözünlüğe sahip olmalıdır. $CaCl_2$ ve $LiCl$ eriyikleri oksitlerle iyi çözünlüğe sahiptir. (Mohandas, 2013)

Elektronik iletkenliğin eriyik $CaCl_2$ de $BaCl_2$ ye göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu fark $CaCl_2$ 'nin kısmen $BaCl_2$ 'ye göre daha higroskopik olmasından kaynaklıdır. Alkali ve alkali toprak elementlerinin klorürleri doğada higroskopik haldedir ve erimeden önce kurutma işlemine gereksinim duyarlar. 1 kg tuz granülü için üç aşamalı ısıtma programı ile gerçekleştirilebilir. İlk olarak $150^{\circ}C$ 'ye hızlı bir sıcaklık artışıyla 1 saatte Ca içindeki su buharlaştırılır. İkinci olarak hidrate olmuş ya da kimyasal bağlı suyu uzaklaştırmak için $270^{\circ}C$ 'ye 5 saatte yavaş yavaş ısıtılır. Son olarak argon altında erime öncesi 1 saatte $700^{\circ}C$ 'ye sıcaklık yükseltilir. Eriyik tuzdaki nem akım verimliliğini düşürüp $CaCl_2$ ile CaO oluşturmak üzere reaksiyona girebilir (Chen, 2013).

3.1.2. Sıcaklık

$CaCl_2$ 'nin erime noktası yaklaşık $780^{\circ}C$ civarındadır. Bu demektir ki eriyik $CaCl_2$ 'de çalışma sıcaklığı 800 ve $950^{\circ}C$ arasında çeşitlilik göstermektedir. Sıcaklığın artırımı $CaCl_2$ tuzunun buharlaşmasına sebep olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda daha hızlı elektro indirgenme de gözlenmiştir (Chen, 2013).

3.1.3. Voltaj

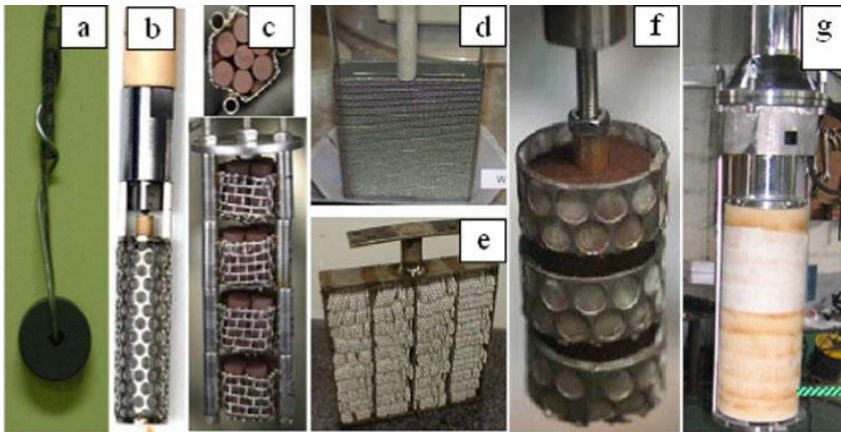
İki elektrotlu hücrelerde elektroliz sabit voltaj ya da sabit akım kontrolünde gerçekleşir. Elektroliz voltajının üst limiti metal oksidi indirgeyecek kadar yüksek olmalı fakat eriyik tuzun da bozunmasından kaçınılmalıdır. Elektroliz oranı hücre voltajı arttıkça artar fakat akım etkinliği aynı trendde devam etmez. Akım Etkinliğini etkileyen diğer bir faktör de elektronik iletkenliktir (Chen, 2013).

3.1.4. Zaman

Elektroliz zamanı üretilen metallerde önemli bir değişkendir. Örneğin Cr_2O_3 'ün 1-2 g peleti için 2,8 V'ta 950°C 'de 6 saat elektroliz %75'e yakın bir akım verimliliği sağlar. Aynı deney TiO_2 için daha uzun zaman alacaktır (Chen, 2013).

3.1.5. Katot Tasarımı

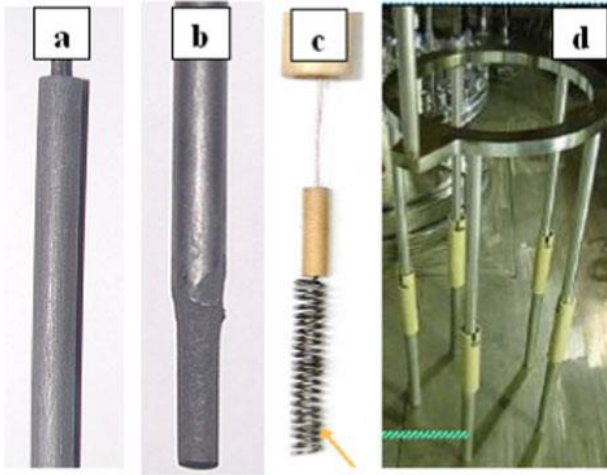
Elektrotlar değişik yollarda hazırlanabilir. Laboratuvar uygulamalarında, oksitler pelet/disk şeklinde metal bir tele (nikel ya da tantal) bağlı olarak hazırlanır ya da bir metal meş sepete konur. Bazı çalışmalarda elektrotlar içinde elektrolit olan metal/grafit krozenin dibine yerleştirilmiştir. Şekil 3.1'de çeşitli katot tasarımları görülmektedir (Mohandas, 2013).



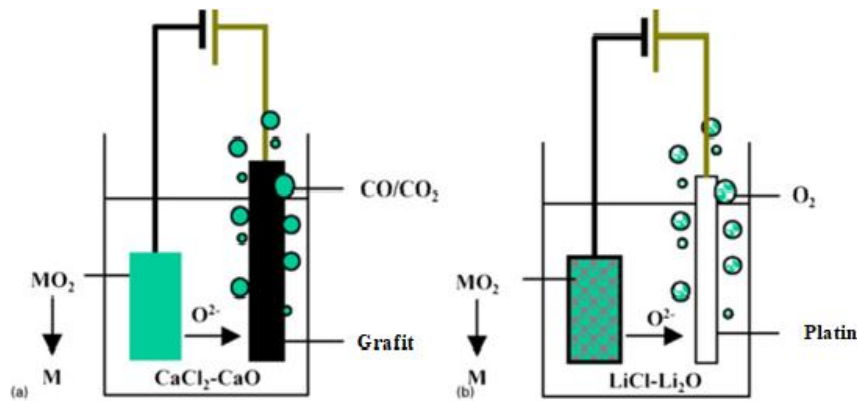
Şekil 3.1 Farklı grupların elektro-deoksiasyon için katot tasarımları a) Schwandt ve Fray (2005); Schwandt ve Fray (2007); Mohandas ve Fray (2009); b) Herrmann vd. (2006); c) Sakamura ve Otori (2008); d) Barnes ve Williamson (2008); e) Schwandt vd. (2010); f) Sakamura ve Otori (2008); g) Park vd. (2006, 2008) (Mohandas, 2013)

3.1.6. Anot

Grafit iyi elektrik iletkenliği, kolay ulaşılabilirliği, düşük maliyeti gibi avantajlara sahip olmasıyla eriyik tuz elektrolizi için istenilen çoğu özelliğe sahiptir ve anot olarak kullanılır. Grafit Cl^- iyonları için inert fakat O^{2-} iyonları için reaktiftir bu sebeple elektro-deoksidasyon süresince tüketebilen bir anottur. Elektro-deoksidasyon prosesi için Platin anot grafit anota kıyasla daha az problem yaratır. Fakat platin oldukça pahalı olduğuundan özel bir bakım ve tuzlu çalışma ortamında dikkat gerektirir. Şekil 3.2’de çeşitli anot malzemeleri gösterilmiştir. Şekil 3.3’te ise grafit ve platin anotun kullanıldığı elektro-deoksidasyon hücrelerinin şematik gösterimi verilmiştir (Mohandas 2013).



Şekil 3.2 Elektro-deoksidasyon hücrelerinde kullanılan bazı anotların fotoğrafları. Grafit anot a) elektroliz öncesi; b) elektroliz sonrası; Platin anotlar c ve d (Mohandas, 2013).



Şekil 3.3 İki farklı anot kullanılan elektro-deoksidasyon hücrelerinin şematik gösterimi: a) grafit, b) platin

3.2. Elektro-deoksidasyon Ürünlerinin Geri Kazanımı

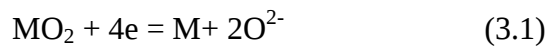
Proses sonunda elektrot donmuş tuz ile kaplı olarak çıkar. Tuza ilave olarak numune, alkali metal oksitleri/alkali toprak metal oksitleri (Li_2O ya da CaO) ve aynı zamanda az miktarda alkali metal (Li ya da Ca) içeriyor olabilir. Numune, tamamen ya da kısmen indirgenmiş olabilir. Bu yüzden temizleme prosedürü hassaslıkla elektro-deokside olmuş ürüne zarar vermeyecek şekilde seçilmelidir (Mohandas, 2013).

Klorür tuzla genellikle suya yıkanarak temizlenir fakat su kullanımı metal toz halinde ise metalin okside olmasına sebep olabilir. Katı üründe kalsiyum ya da lityum mevcut ise su ile ekzotermik olarak reaksiyona gireceklerdir. Metanol ya da etanol gibi çözücüler de yavaş kinetiklerinden dolayı temizlenme işlemini yavaşlatacaktır. Alkali metal oksitleri/alkali toprak metal oksitlerini gidermek için numune asetik asit ile muamele edilebilir. Schwandt ve Fray (2005) numuneyi temizlemek için 0,1N HCl solüsyonu kullanmışlardır. Kuvvetli asitler metal ile reaksiyona girip onu çözebilir. Alternatif olarak ultrasonik temizleme denenebilir (Mohandas, 2013).

3.3. Elektro-deoksidasyon Mekanizması

Katodik deoksidasyon bir oksiyon iyonlaşma mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Bu mekanizmada metal oksitteki M-O bağı uygulanan potansiyelin etkisi ile ikiye bölünür ve ayrılan oksijen O^{2-} olarak devrede açığa çıkar (Mohandas, 2013).

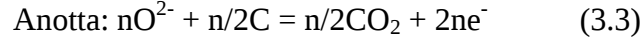
Denklem:



MO_2 metal oksit ve M de metaldir O^{2-} iyonları eriyik içinde çözünür ve anota göç eder. Anotta karbon dioksit ya da karbon monoksit (grafitte) ya da O_2 gazı (platinde) oluşturmak üzere reaktif olarak deşarj olurlar. Eriyik içindeki çözünmüş oksit (CaO ya da LiO) O^{2-} iyonlarının geçişini kolaylaştırır (Mohandas, 2013).

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar ve CO₂ oluşumu aşağıdaki gibidir:

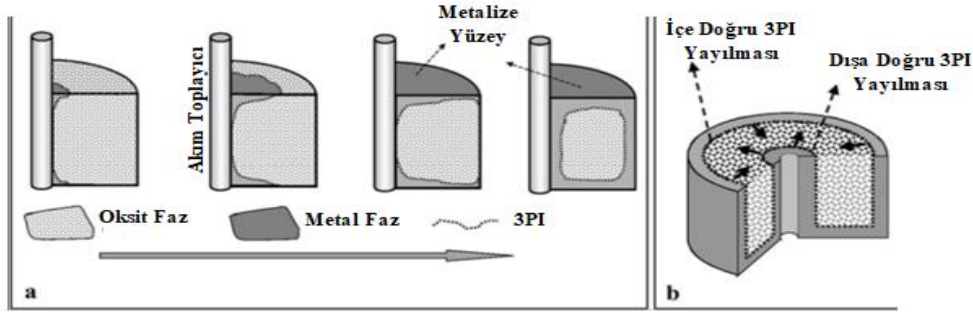
Yarı Hücre Reaksiyonları:



Net Hücre Reaksiyonu:



Katı oksit elektrot açık gözenekli olmalı böylelikle eriyik elektrolit katı elektrotun içine sızmasına olanak sağlar ve oksijen göçü için difüzyon aralığı kısalmır. Katı oksitteki indirgenme yüzeyde başlar ve iç merkeze doğru ilerleyerek devam eder. Chen vd. 2004 üç faz ara hattı (3PI) mekanizması ile pelet içerisinde indirgenmenin fiziksel olarak ilerleyişini açıklamıştır (Mohandas 2013).



Şekil 3.4 Katı oksitteki indirgenmenin şematik gösterimi (Chen vd., 2004)

4. KARBON NANOTÜPLER

1983 yılında Cambridge'teki Hyperion Catalyst International firması tarafından, karbon nanotüplerin bir çeşidi hidrokarbon gazının (etilen gibi) katalitik olarak bozunmasıyla elde edilmiştir. Aralık 1984 yılında katalitik prosesin ürünü kaşifi Tennet tarafından karbon fibril olarak adlandırılmış ve US patent başvurusu yapılmıştır. Mayıs 1987'de ise yayınlanmıştır (Chen ve Fray, 2003).

1991'de, yüksek çözünürlüklü TEM kullanılarak, Japonya Tsukuba'da NEC Şirketinden Sumio Iijima fullerenlerdeki daha küçük karbon yapılarını çalışırken kazara tüpe benzer yapılar gözlemlemiştir. Birkaç ay sonra aynı şirket iki yayınında karbon nanotüp kelimesini kullanmışlardır ve nanotüpler eşsiz özellikleri ile aniden dünyanın dikkati çekmeyi başarmıştır (Chen ve Fray, 2003).

Tennet ve Iijima'nın keşifleri arasında sekiz senelik bir boşluk olduğu ve farklı üretim yöntemleri olması, iki değişik karbon nanotüp oluşmasını sağlamıştır: kıvrılmış ve düz. Herhangi bir bilimsel altyapıya dayanmaksızın Hyperion firması 1983 yılında kıvrılmış fibrilleri polimerlerde iletkenlik sağlayıcı olarak kullanmayı amaçlamışlar fakat nano-malzemelerin özellikleri hakkında çok az bilgi paylaşmışlardır. Iijama'nın raporundan sonra karbon nanotüplerle ilgili araştırmalar hızlanmış ve çoğu çalışma elektrik ark ile üretilen düz karbon nanotüplerin ve elektriksel, mekanik ve diğer fizikokimyasal özelliklerini açıklamaya yönelik olmuştur. Bu çalışmalardan sonra Hyperion fibrilleri gibi kıvrılmış nanotüplerin grafit katmanlarında çeşitli kusurları fark edildi. Kıvrılmış nanotüpler bu kusurlardan ötürü düz nanotüplerin gölgesinde kalmış ve araştırmacılar için ilgi odağı olmamıştır. Fakat son gelişmeler göstermektedir ki yalnızca yalıtkan fazlarda elektron iletimi özelliği ile değil ayrıca enerji dönüşüm, depolama özellikleri ile ve kimyasal proseslerde katalizör olarak kıvrılmış nanotüpler gelecek vadetmektedir.

Karbon nanotüp esaslı süper kapasitörler yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrüne sahiptir. Bu gelişmeler de elektrikli araba üreticilerinin yakıt hücreleri ve pillerde kullanılabilirliği ile dikkatlerini çekmiştir. Kıvrılmış karbon nanotüplerin yüzey kusurlarının fazla oluşu, bu malzemelere fazlasıyla fonksiyonel grubun eklenmesini

sağlayarak kusuru avantaja çevirmiştir. Bu özellik kimyasal modifikasyonlar için büyük bir esneklik sağlamakta ve malzemelerin yüzeyi pratik uygulamalara olanak vermektedir (Chen ve Fray, 2003).

Karbon nanotüplerin gözenekli karakteri elektrokimyasal özelliklerinde önemli bir rol oynar. Geleneksel karbon malzemelerle kıyaslandığında karbon nanotüplerin elektron transfer oranı daha yüksektir. Hidrojen ideal pratik bir enerji kaynağıdır fakat yüksek yoğunluklu hidrojen depolanması ana engelidir. Teori ve pratikte yapılan denemeler, karbon nanotüplerin mevcutta var olan malzemeler arasında oldukça yüksek depolama kapasitelerine sahip olduğunu göstermiştir. Karbon nanotüpler hidrojen depolama pilleri, süper kapasitörler ve lityum-iyon pillerinde uygulama alanı bulmaktadır (Fu vd., 2005).

Li-iyon pillerde yüksek depolama kapasitesi ile birlikte %500'e kadar ulaşan bir hacim artışı ortaya çıkmaktadır. Bu da anotun fiziksel olarak ufalanmasına sebep olur. Bu prosese pulverizasyon denir ve pulverizasyon gerçekleştiğinde pil tamamen kapasitesini yitirir. Metal kaplanmış karbon nanotüp kompozitlerinde pulverizasyon engellenerek yüksek lityum kapasitelerine ulaşılmıştır. Nanopartiküller aniden lityumla alaşım oluşturduğunda ve boyut arttığında, yüksek iletkenliğe sahip karbon nanotüpler esnek bir tel örgü görevi görür ve metal parçacıklarının anot akım toplayıcısına bağlı kalmasını sağlar (Casas ve Li, 2012).

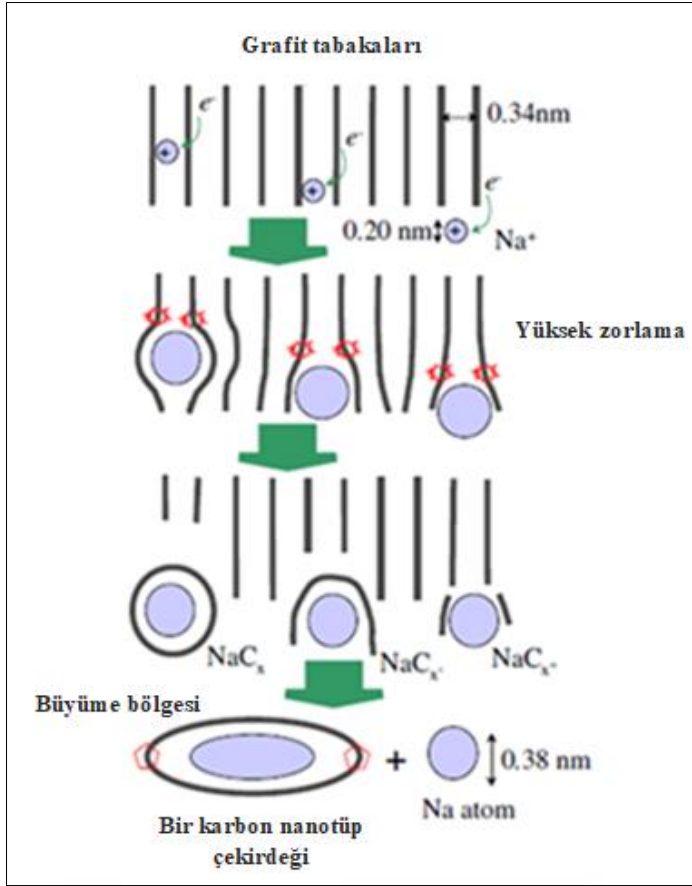
İlk ortaya çıkan elektrik arklarda karbon buharlaştırma ve belirli sıcaklıklara gaz hidrokarbonların katalitik bozunması yöntemlerinden sonra karbon nanotüp üretmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Düz nanotüplerde elektrik ark yönteminde genellikle diğer nano-karbon malzemelerle ortam kirlenmektedir. Katalitik metotta ise daha saf ürünler elde edilebilmektedir. Büyük ölçekli üretimler için iki yöntemin de maliyeti oldukça yüksektir. İlave olarak elektrik akımı için yüksek enerji girdileri ya da katalitik metot için yüksek maliyetli başlatma malzemeleri gereklidir ve geliştirilmesi gereken diğer bir yön de ürünlerin gaz fazında çıkıyor oluşudur (Chen ve Fray, 2003).

1990 yılında Hsu öncülüğünde eriyik tuz içerisinde elektroliz ile karbon nanotüp üretimi yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem karbon nanotüplerin yoğun fazdaki üretimine ilk örnektir ve karbon nanotüp ve diğer karbon nano-parçacıkların büyük ölçekli üretimi için gerekli potansiyele sahiptir. En önemlisi enerji tüketiminin azlığı ve elektroliz esnasında sadece grafit ve eriyik tuz gibi malzemeler tüketildiğinden prosesin toplam maliyeti oldukça düşük olmaktadır. Eriyik tuz elektrolitik metodu direkt, hızlı, zararsız ve büyük ölçekte üretim için uygundur (Chen ve Fray, 2003; Schwandt vd., 2012).

Bu çalışmada eriyik tuz içerisinde karbon nanotüp üretimi anlatılacak ve denemelerin sonuçları karşılaştırılacaktır.

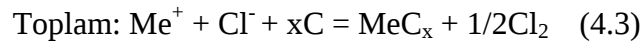
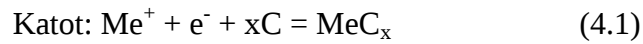
4.1. Eriyik Tuz İçerisinde Karbon Nanotüp Sentezi

Nano boyutlu karbon malzemelerin üretimi için eriyik tuz elektrolitik metodunda bir elektrokimyasal hücre kullanılır. Grafit bir katot ve anot olarak yer alır ve elektrolit LiCl ya da NaCl gibi alkali metal tuzlarından oluşur. Katotta alkali metal katyonu (Me^+) indirgenir ve klorür anyonları (Cl^-) anotta yükseltgenir. Genel olarak katot reaksiyonun ilk adımı olarak alkali metalin grafit katmanları arasındaki boşluğa girdiği kabul edilir (Bkz. Şekil 4.1). Metal büyük miktarlarda ve hızlıca araya girer ve grafit kafesine mekanik zorlama uygular. Bu da aşınmaya sebep olur. Elektroliz 3V'un altındaki potansiyellerde gerçekleştirilir çünkü metal indirgenme boyunca kimyasal reaksiyonlara girer ve bu da onu düşük aktivitede elektro aktif olmaya iter (Schwandt vd. 2012).



Şekil 4.1 NaCl eriyiği içerisinde grafitin karbon nanotüplere elektrolitik dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi (Chen vd., 1998a)

Elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Bu metotla karbon nanotüpler sıvı fazda üretilebilir. LiCl, KCl ve NaCl gibi klorürlü tuzların elektrolit olarak etkili olduğu bulunmuştur. Proses değişkenleri zaman, hücre sıcaklığı ve tuz çeşididir. Anodun katot yüzey alanına oranı 10'dan büyük olmalıdır. Tuz her zaman hava ile kurutulmuş olmalıdır (Chen vd., 1998a).

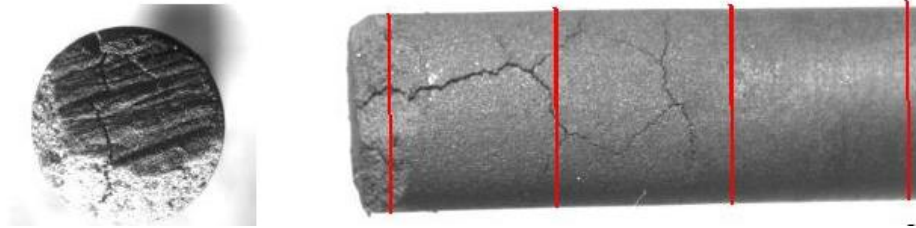
Diğer parametreler Çizelge 4.1'deki gibidir:

Çizelge 4.1 Eriyik tuz içerisinde karbon nanotüp üretimi için parametreler (Chen vd., 1998a).

Değişken	Parametre
Katot akım yoğunluğu	$\sim 10^4 \text{ A/m}^2$
Zaman	$10 \sim 10^3$ saniye
Sıcaklık	600°C
Tuzlar	LiCl, NaCl, KCl
Anot- katot mesafesi	$\sim 7,0 \text{ mm}$

Başlangıçta voltaj $9 \pm 1 \text{ V}$ (IR düşüşü voltajın $\sim 2/3$ 'üdür), minimuma düşüp ($7 \pm 1 \text{ V}$) ve sonrasında 30 V civarlarına kadar yükselir. Bu değişiklik için geçen zaman kullanılan tuza göre farklılık gösterir: $\text{KCl} < \text{LiCl} < \text{NaCl}$ (Chen vd., 1998a).

Katotun aşınması için geçen zaman $\text{NaCl} > \text{LiCl} > \text{KCl}$ şeklinde sıralanabilir. Zaman arttıkça grafitte görünür çatlaklar ve genleşme olmaktadır (Chen vd., 1998a). Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 5A akım uygulanmış NaCl içinde 5 dakika 820°C 'de gerçekleştirilmiş elektroliz sonrası grafit çubuğun görünümü (Chen vd., 1998a).

Anot erozyonu eğer akım yoğunluğu $\sim 5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ ise gözlemlenir. Yüksek akım yoğunlukları elektroliz sırasında gaz baloncuna sebep olup elektrolizin sonlanmasına sebep olur. Anot erozyonu grafit çubuğu inceltir ve yüzeyini görünür şekilde sertleştirir (Chen vd., 1998a).

Elektroliz sonrası ürünler ekstraksiyon ile ayrılır. Aşamaları aşağıdaki gibidir:

- 1) Katılaşmış tuz, karbon malzemeler ile siyaha döner. Ultrasonik ya da mekanik karıştırma ile saf su içerisinde çözündürülür.
- 2) Sulu karışım ağırlıkça 1:10 oranında tolüen: su karışımı ile karıştırılır.
- 3) Su- tolüen karışımı faz ayırmasına olanak sağlar.
- 4) Karbon malzemeler ara fazda toplanır ve ekstraksiyon ile ayrılır. (Chen vd., 1998a)



5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde eriyik tuz içerisinde alaşım ve karbon nanotüp sentezi ve hidrojen depolama ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiştir.

5.1. Elektro-deoksidasyon ile Alaşım Sentezi

Chen vd. (2000) tarafından eriyik tuz elektrolizi ile katı metal oksitlerinden direkt olarak metal üretimi, elektro-deoksidasyon, yöntemi geliştirilmiştir. CaCl_2 eriyiği içerisinde $850\text{-}950^\circ\text{C}$ 'de TiO_2 peletleri katot olarak ve grafit çubuk ise anot olarak kullanılmıştır. Voltaj olarak 2,8-3,2 V aralığı seçilmiş ve Ti metali üretimi sağlanmıştır (Chen vd., 2000).

Ge vd. (2015) Cr_2O_3 tuzları ile pelet oluşturmuş 950°C ve 1150°C 'de 2 saat süre ile sinterlemiştir. 1150°C 'de daha büyük ve homojen yapılar gözlemlenmiş ve bu da oksijen iyonlarının taşınması için avantaj sağlamıştır. 4 saatlik elektro-deoksidasyon sonrası 1150°C 'de sinterlenmiş numune daha tamamen indirgenmiş olup 950°C 'de sinterlenmiş pelet kısmi olarak indirgenmiştir. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tozları karışımı için de 1150°C 'de peletler sinterlenmiş ve 900°C elektroliz sıcaklığı olarak optimize edilmiştir. (Ge vd., 2015)

Qui vd. (2006) yaptığı çalışmada Tb_4O_7 - NiO tozları 1:5 oranında karıştırılmış ve 850°C 'de TbNi_5 üretmek üzere elektro-deoksidasyona uğratılmıştır. Tb_4O_7 elektroliz sıcaklığında Tb_2O_3 fazında termal olarak dönüşmüş ve elektro-deoksidasyon Tb_2O_3 ve NiO arasında gerçekleşmiştir. İndirgenme prosesi çeşitli elektroliz voltaj ve zamanında denenmiştir. 2,4V 'dan daha düşük voltajlarda sadece NiO fazı Ni'ye indirgenmiştir. 2,4V'tan yüksek 3,1V' tan düşük sıcaklıklarda NiO fazından Ni'ye indirgenme ile katot reaksiyonları başlayıp Tb_2O_3 indirgenmesi ile devam etmektedir. Tb_2O_3 ile Ni de TbNi_5 bileşiğini oluşturmaktadır. 3,1 V' tan daha yüksek voltaj uygulandığında ise NiO ve Tb_2O_3 fazlarının indirgenmesi olmuş fakat XRD sonuçlarında Tb fazı ürün olarak gözlemlenmemiştir. Bu da TbNi_5 bileşiğinin ortamda oluşan metallerle hızlı reaksiyonlar sonucu oluştuğunu göstermektedir (Qui vd., 2006).

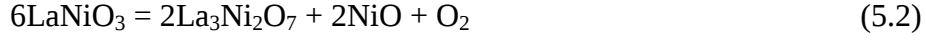
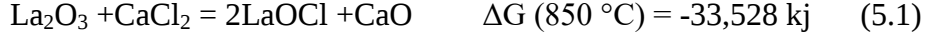
Anık vd. (2014) çalışmalarında TiO_2 , ZrO_2 ve NiO tozlarını pelet halinde 1100°C 'de 2 saat sinterlemişler ve 900°C 'de 1, 5, 10, 15 ve 24 saatlik sürelerde elektro-deoksidasyona uğratmışlardır. 5 saat proses sonrası XRD sonuçlarına göre TiO_2 , ZrO_2 ve NiO Ti_3O_5 , CaTiO_3 , Ni ve Ti_2O_3 'e indirgendiği tespit edilmiştir. Süre 10 saate uzatıldığında TiO ve Ti_2Ni fazları gözlemlenmiştir. 24 saatin sonunda da hedef faz olan Ti_2Ni fazına tamamen ulaşılmıştır. X-Işın desenlerinde Zr piki gözlemlenmemiştir. Zr piklerinin gözlemlenmemesi de Zr'nin ana fazda tamamen çözünmüş olmasına ve XRD yöntemi ile görülemeyecek kadar düşük pik yoğunluğuna sahip olması ile açıklanmaktadır (Anık vd., 2014).

Çoğu elektro-deoksidasyon uygulamasında CaCl_2 tuzu elektrolit olarak kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda ise BaCl_2 de kullanılmıştır. CaCl_2 'nin erime noktası 772°C 'dir. CaCl_2 genellikle 772°C dan daha yüksek sıcaklıklarda (850 - 950°C) saf olarak kullanılır. Bu durumda yalnızca TiO_2 , Nb_2O_5 ve Cr_2O_7 , SnO_2 ve NiO gibi yüksek erime noktasına sahip oksitlerde elektrolit olarak kullanılabilir. Düşük erime noktalı oksitler varlığında elektro-deoksidasyon, sıcaklık düşürülmek suretiyle gerçekleştirilir. CaCl_2 yerine erime noktası 504°C olan CaCl_2 ve NaCl 'nin ötektik karışımı kullanılabilir. B_2O_3 gibi 504°C altında erime noktasına sahip oksitler de vardır. Elektroliz sıcaklığını düşürmek için diğer klorürler (KCl , LiCl , Fe_3Cl vb.) kullanılabilir (Örs, 2008).

5.1.1. La-Ni Esaslı Alaşımların Elektro-deoksidasyon ile Sentezi ve Hidrojen Depolama Karakteristikleri

Nadir toprak oksitlerinin elektro-indirgenme deneylerini yaparken çeşitli zorluklar mevcuttur. La_2O_3 , CaCl_2 içerisinde kendiliğinden reaksiyona girer ve Reaksiyon (5.1) oluşur. Bu da daha fazla enerji sarfiyatına ve aynı zamanda elektroliz esnasında katot integrasyonunda zorluğa neden olur. Zhu vd. (2007)'de aynı zorluğu çalışmalarında yaşamıştır. Bunu önlemek için basit bir prosedür tasarlamışlardır. Düşük sıcaklıklarda sinterlenen peletlerde bu problem ciddi şekilde fazla iken 1200°C de 2 saat sinterlenen peletler durum kontrol altına alınmıştır. SEM görüntülerinde oksit partikülleri büyümüştür. Bu değişim pelet güçlendirmiş ve aynı zamanda elektro-indirgenme için gözenekli bir yapı oluşturmuştur. Aynı şekilde X-ışın piklerine göre ise 1200°C 2 saat sinterlenmiş numunede

Reaksiyon 5.2'nin gerçekleştiği belirtilmiştir. 1300°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise CaCl₂ eriyiğinde daha stabil olan La₂NiO₄ fazı görülmüştür (Zhu vd., 2007).



Zhu vd. (2007) çalışmalarında La₂O₃'ün havadan sürekli nem tutması ile ilgili zorluk yaşamışlar bunu çözmek için de La(OH)₃ fazını ortadan kaldırmak için 200°C'ye kadar ısıtma sağlamışlardır. Fakat soğutulduğunda çok kısa bir zamanda yine peletler su absorplamıştır. Higroskopik problem peletteki La₂O₃'ün NiO ve O₂ ile reaksiyona girmesiyle çözülmüştür. Peletler 900-1400°C de 2 saat boyunca sinterlendikten sonra artık neme karşı duyarsızlaşmışlardır. Sinterlenmiş peletlerde X-ışın piklerinde La₂O₃ ya da La(OH)₃ fazları gözlemlenmemiştir. Gözlemlenen fazlar LaNiO₃ (<1000°C); La₄Ni₃O₁₀ ve La₃Ni₂O₇ (1100-1250°C); ve/veya La₂NiO₄ (1300°C)' dir. Birleşmiş fazların diğer bir avantajı da La ve Ni atomlarının kısa yoldan hedeflenen alaşıma ulaşmasını sağlamasıdır (Zhu vd., 2007).

Zhu vd. (2007) LaNi₅ oluşturmak için hazırladığı oksit karışımli pelete 3,1 V voltaj uygulamış, voltajı 2,6 V'a düşürdüğünde ise akım etkinliği artmıştır. X-Işın piklerinde ise 3,1 V uygulanmış numunenin desenleri LaNi₅ standartlarına uymaktadır. 2,6 V uygulanan numunede az miktarda Ni fazı gözlemlenmiştir. NiO, La₃Ni₂O₇'den daha pozitif indirgenme potansiyeline sahiptir. Daha yüksek voltaj La₃Ni₂O₇ fazının La atomlarının Ni atomları ile reaksiyonunu hızlandıracaktır (Zhu vd., 2007).

Elektro-deoksidasyon ile sentezlenen LaNi₄Co, MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.40}Al_{0.30} ve LaNi₅ hidrojen depolama karakteristikleri gözlemlenmiştir. LaNi₄Co elektrotu üç aktivasyon döngüsünden sonra 325 mAs⁻¹'a çıkmış ve 60 çevrim sonrası yavaşça 280 mAs⁻¹'a düşmüştür. MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.40}Al_{0.30} 5 çevrimden sonra kapasitesi 249 mAs⁻¹'a çıkmış ve 60 çevrim sonrası 195 mAs⁻¹'a düşmüştür. LaNi₅ 5 çevrim sonrası 278 mAs⁻¹ kapasiteye ulaşmış ve 60 çevrim sonucu kapasitesi 112 mAs⁻¹'a düşmüştür. LaNi₅'teki Ni yer değiştirmesi ile şarj-deşarj karakteristiklerinin iyileştiği görülmüştür (Zhu vd., 2007).

Anık vd. (2015) La_2Ni_7 alaşımını 850°C 'de CaCl_2 eriyiğinde elektro-deoksidasyon ile sentezlemişlerdir. Higroskopik La_2O_3 fazı 1200°C 3 saat sinterleme sonucu La_2NiO_4 'e dönüşmüş ve elektrotun gözenekli yapısı ve mekanik dayanımı artmıştır. 4 saat elektro-deoksidasyon sonrası La_2NiO_4 ve NiO fazları LaNi_5 ve Ni fazlarına indirgenmiştir. LaOCl indirgenmesinin yavaş kinetiği sebebiyle La_2Ni_7 6 saat elektroliz sonrası görülebilmektedir. 10 saat sonunda hedef La_2Ni_7 alaşımı ve az miktarda LaNi_5 yapıda bulunmaktadır. 25 saatlik denemede de bu yapı aynı kalmıştır. Maksimum deşarj kapasitesi 207 mAsg^{-1} olarak bulunmuş ve 20 çevrim boyunca alaşım kapasite koruma oranı %90'dan yüksektir (Anık vd., 2015a).

Anık vd. (2016) yaptıkları çalışmada LaNi_5 yapısına kobalt etkisini araştırmışlardır. Bunun için $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ alaşım yapısında $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ oranında kobalt ekleyerek kıyaslamaları yapmışlardır. Sinterleme, oksit karışımındaki kobalt içeriğine bağlı olarak higroskopik La_2O_3 'ün NiO ile reaksiyona girerek higroskopik olmayan La_2NiO_4 , LaNiO_3 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,5}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,84}$ ve $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ oluşmasına sebep olmuştur. La_2NiO_4 , LaNi_5 fazının oluşması için bir başlatıcı La-Ni-O fazı görevi görmektedir. LaOCl hedef alaşım öncesi gözlemlenen son oksitli fazdır. 850°C 'de gerçekleştirilen elektro-deoksidasyon denemeleri sonrası oluşan gözenekli yapı hidrojen depolama kapasitesi için bir avantajdır. Maksimum deşarj kapasiteleri sırasıyla LaNi_5 , $\text{La}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5$, $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$, $\text{La}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_5$: 223 mAsg^{-1} , 282 mAsg^{-1} , 314 mAsg^{-1} ve 325 mAsg^{-1} olarak bulunmuştur. Bu da kobalt içeriğinin alaşımların deşarj kapasitesini artırdığını göstermektedir (Anık vd., 2016).

Anık vd. (2015b) çalışmalarında $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_7$ ($x=0,05, 0,1, 0,2$) tipi alaşıma kobalt etkisi araştırmışlardır. Elektro-deoksidasyon ile sentezlenen alaşımların deşarj kapasiteleri kobalt içeriğine bağlı olarak 227 mAsg^{-1} ve 332 mAsg^{-1} arasında değişmektedir (Anık vd., 2015b).

5.2. Eriyik Tuz İçerisinde Karbon Nanotüp Sentezi

Hsu vd. karbon nanotüplerin üretimi için yeni bir elektrolitik metot geliştirmişlerdir. Yöntemin özü Li , Na ve K gibi alkali metaller ya da Ca ve Mg gibi toprak alkali metallerin eriyiklerinden grafit katot ile karbon nanotüp üretilmesine dayanmaktadır. Eriyik LiCl tuzlarını grafit elektrot ile elektrolize uğratmışlardır. Katot, elektroliz boyunca

çok duvarlı karbon nanotüpler de dahil olmak üzere nano boyutlu ürünler oluşturmak üzere tükenmektedir. Bu nano boyutlu malzemeler elektrolit içerisinde kalmaktadır (Hsu vd., 1996).

Chen vd. (1998a) çalışmalarında eriyik tuz içerisinde elektrolizi ile karbon nanotüp/nanopartikül üretimini sağlamışlardır. Burada NaCl, LiCl ve KCl alkali tuzları ile denemeler yapılmıştır. 573 K'de en az 2 saat kurutma işlemi uygulanmıştır. 1 saat sistemden argon geçirilerek sonrasında sistem gerekli sıcaklığa çıkarılmıştır. Katot grafit çubuk kurutulmuş ve 5 dakika boyunca eriyik içerisine daldırılmıştır. Her durumda elektroliz zamanı 5 Acm^{-2} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak grafitin bozunma hızı $\text{KCl} > \text{LiCl} > \text{NaCl}$ olarak bulunmuş fakat nanotüp verimi $\text{NaCl} > \text{LiCl} > \text{KCl}$ olarak bulunmuştur (Chen vd., 1998a).

Novoselova vd. karbon nanotüplerin elektrolitik üretimi için CO_2 basıncı altında çalışma yapmışlardır. 1,5 MPa basınçta 500-800 °C sıcaklık aralığında NaCl:KCl eriyiği içerisindeki karbon fazlarını incelemişlerdir. Katotta değişik form ve yapılarda karbon ürünleri içeriğini keşfetmişlerdir: amorf karbon blokları, kristal grafit, karbon nanotüpler ve nanofiberler (Dimitrov vd., 2013).

Dimitrov vd. (2013) LiCl eriyiği içerisinde sabit katot potansiyeli altında deneme yapmışlardır. SEM ve TEM resimleri nanotüplerin çoğunlukla kıvrılmış şekilde ve 1 – 20 μm uzunluğunda ve 20-40 nm çapında olduğunu göstermiştir. Sabit voltajın elektroliz verimini artırdığını bulmuşlardır. Bu nanotüpler geleneksel katalizörlere göre iki kat fazla yüzey alanına sahip olması ve performanslarıyla elektrokatalizör olarak kullanılmaya uygundur (Dimitrov vd., 2013).

5.2.1. Karbon Nanotüplerin Hidrojen Depolama Karakteristikleri

1997'de Dillon vd. tek duvarlı karbon nanotüpleri ark-deşarjı yöntemi ile üretmişler ve hidrojen depolama özelliklerini incelemişlerdir. Kütlece %5-%10 oranında hidrojen depolama kabiliyeti olduğu sonucuna varmışlardır. Lee ve arkadaşları, karbon nanotüplerin gözenekli yapısının hidrojen depolamaya uygun olduğu düşünmüşler ve teoride en büyük kütlece hidrojen depolama kapasitesinin %14'lere ulaşabileceğini belirtmişlerdir. Cheng

vd. tek duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesini ark-deşarjı ile değerlendirmiş ve vakum altında ısıtma işlemiyle daha büyük çaplı karbon nanotüpler elde edilmiş hidrojen depolama kapasitesini %4,2 olarak bulmuşlardır. Chen ve arkadaşları oda sıcaklığında ya da 200-400°C sıcaklıklarda K ve Li ile katılandırılmış çok duvarlı nanotüplerinde ağırlıkça %14-20 oranında hidrojen absorplayabildiğini raporlamışlardır. Zhang vd. katalizör olarak lantanyum nikel hidrojen depolama alaşımını kullanmış ve piroliz yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp sentezlemişlerdir. Hidrojen depolama kapasitesini ağırlıkça %5 olarak bulmuşlardır (Fu vd., 2005).

Qin vd. CH₄'ün katalitik pirolizi ile CNT sentezlemiş ve nikel tuzu ile karıştırmışlardır. Deşarj kapasitesini 200 mAs⁻¹ olarak bulmuşlardır. Fazel Kibria vd. alkali metal (Li, Na, ve K) katkılı karbon nanotüpleri CVD, AD ve LA yöntemleriyle sentezlemiştir. Ölçülen deşarj kapasiteleri 160, 160 ve 640 mAs⁻¹'dir. Rajalakshmi %80 saflıkta tek duvarlı karbon nanotüpler ile Cu tozunu 1:3 oranında PTFE bağlayıcısı karıştırmış ve deşarj kapasitelerini 800 mAs⁻¹ olarak bulmuşlardır. Fakat saf olmayan karbon nanotüpler 87 mAs⁻¹ kapasiteye ancak ulaşmıştır. Deneyler karbon nanotüplerin oldukça iyi hidrojen depolama özelliği sergilediğini göstermektedir. Fakat elektrotların değişik üretim yöntemleri ve çeşitli oranlarda hazırlanmış olması hidrojen depolama kapasiteleri hakkında birbirinden oldukça farklı değerler vermektedir (Fu vd., 2005).

6. MATERİYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımlarının eriyik tuz içerisinde elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretimi gerçekleştirilerek hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ tozları elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiştir. X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ile karakteristikleri belirlenmiştir. Üretilen alaşım tozlarına hidrojen depolama deneyleri uygulanmış ve çevrim kararlılıkları gözlenmiştir.

Aynı çalışmada karbon nanotüpler eriyik tuz elektrolizi yöntemi ile üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile karakteristikleri belirlenmiştir. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımları ile kompozit elektrot oluşturularak karbon nanotüplerin hidrojen depolama performanslarına katkısı hidrojen depolama deneyleri ile incelenmiştir.

6.1. Elektro-deoksidasyon Deneyleri

Bu bölümde $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımlarının elektro-deoksidasyon ile üretiminin aşamaları sırası ile anlatılmıştır.

6.1.1. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımı üretimi

Deneylerde Alfa Aesar firmasından tedarik edilen La_2O_3 , NiO ve CoO tozları (en az %99,99 saflıkta); kompozisyonun hazırlanabilmesi için gerekli miktardaki oksit tozları ağırlıkça %3 polietilen glikol (PEG) içeren susuz etanol ile Fritsch, Pulverizette P-7 gezegensel öğütücüde 100 devdk^{-1} 'de 4 saat karıştırılmıştır. Karıştırılan tozlar alkolü uçuncaya kadar elde kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığında 24 saat havada kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan toz karışımında 1 gr tartılmış ve bu karışım 147 mPa basınç altında preslenerek 10 mm çaplı peletler elde edilmiştir. Elde edilen peletler $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Daha sonra numunelerin ortası delinerek kantilite sabitlenmiş ve elektroliz işlemine hazır halde getirilmiştir. Hazırlanan peletler elektro-deoksidasyon işleminde katot olarak kullanılmıştır.

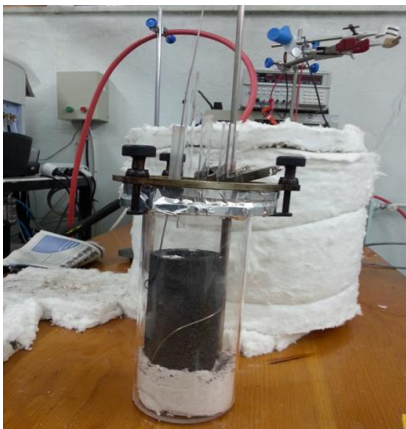
6.1.2. Ön elektroliz ve Elektro-deoksidasyon

Elektroliz için Şekil 6.1’de sunulan kendi tasarımıımız olan fırınlar ile hassas doğru akım kaynakları kullanılmıştır.



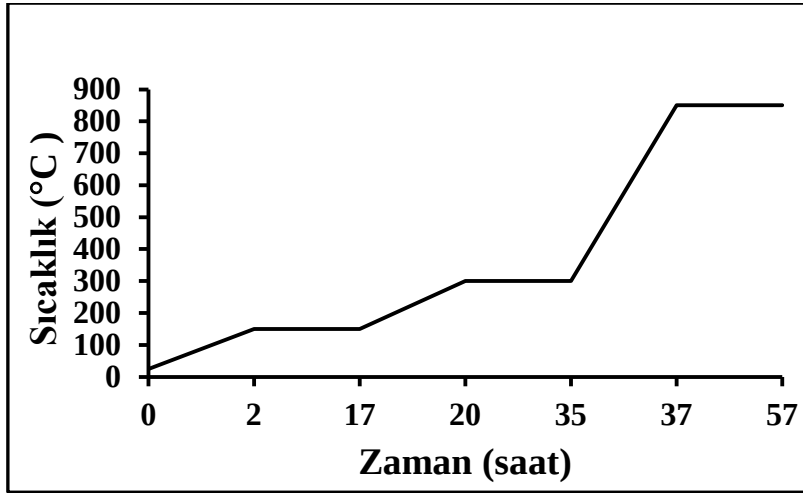
Şekil 6.1 Elektro-deoksidasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği deney düzenekleri ve ilgili bağlantılar.

Elektroliz işlemi için kullanılan kapaklı kuvars hücrenin fotoğrafı Şekil 6.2 ‘de verilmiştir.



Şekil 6.2 Elektro-deoksidasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği kuvars hücre ve grafit pota

Elektrolit olarak 100 g CaCl_2 ve 1 g CaO karışımı kullanılmıştır. CaO akım etkinliğini artırmak için eriyiğe O^{2-} iyonu sağlar (Anık vd., 2015). Bu karışım çok yoğun nem tuttuğu için elektroliz öncesi uzun süreli Ar gazı altında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi kademeli olarak yapılmıştır. Karışım önce $1^\circ\text{C}\text{dak}^{-1}$ hızla 150°C 'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 15 saat tutulmuştur. Daha sonra $1^\circ\text{C}\text{dak}^{-1}$ hızla 300°C 'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 15 saat tutulmuştur. Bu işlem sonunda sıcaklık 300°C den 850°C 'ye 1 saatte çıkarılarak elektroliz sıcaklığına ulaşılmıştır (Şekil 6.3). CaCl_2 'ün normal erime sıcaklığı 770°C civarındadır. Elektroliz için grafit pota (İç çapı = 6,5 cm ve uzunluğu = 15 cm) anot olarak kullanılmıştır.



Şekil 6.3 Alaşım numuneleri için elektrolit kurutma kademeleri

Prosesi etkileyebilecek safsızlıkları ve suyu tamamen sistemden uzaklaştırmak için ve 850°C 'de $-2,5\text{V}$ 'ta 4 saat süreyle ön elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön elektroliz boyunca grafit pota anot, 0,8 cm çaplı başka bir grafit çubuk ise katot olarak kullanılmak üzere hücreye daldırılmıştır. Ön elektrolizin amacı CaCl_2 - CaO karışımını olabildiğince temizleyerek elektro-deoksidasyon sırasında oluşacak komplikasyonları önlemektir. Ön elektrolizi takiben grafit elektrot hücreden çıkarılmış ve hazırlanan sinterlenmiş numune kantale sabitlenerek hücreye daldırılmıştır. Hücredeki numuneye 850°C 'de $-3,2\text{V}$ 'da 2 saat ile 20 saat arasında değişen sürelerde elektro-deoksidasyon uygulanmıştır. Elektro-deoksidasyon prosesi boyunca kuvars hücreye sürekli olarak Argon gazı ($200\text{-}250\text{ ml dk}^{-1}$) beslenmiştir.

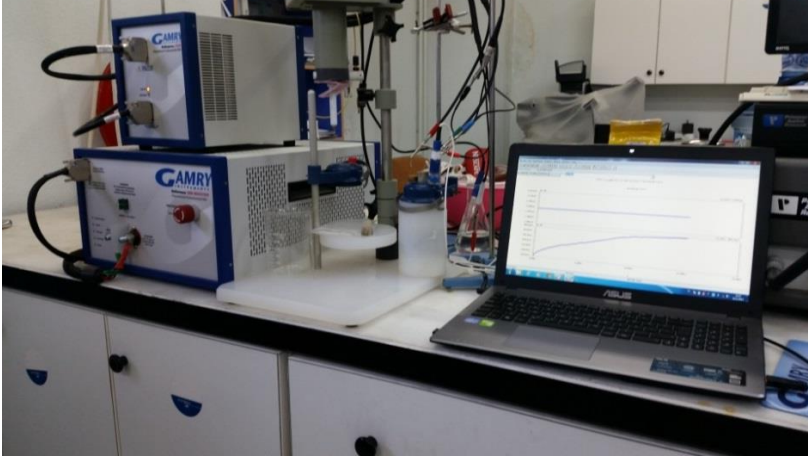
6.1.3. Alaşım Numunelerinin Temizlenmesi

Elektro-deoksidasyon deneylerinden sonra peletler eriyik tuz içerisinde çıkarılıp Ar gazı altında hücrenin üst kısmında soğuyana kadar bekletilmiştir. Pelet etrafını kaplamış olan katı tuz karışımı musluk suyu ile yıkanmıştır. Daha sonra numune yüzeyi hafifçe zımparalanarak mekanik temizleme gerçekleştirilmiştir. Son olarak da 1M HCl asit içerisinde birkaç dakika tutularak numunenin her türlü kirlilik ve oksitten arındırıldığından emin olunmuştur. Bu işlemlerin takibinde saf su ile iyice yıkanan numune vakumlu desikatörde 100°C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

6.2. Karbon Nanotüplerin Eriyik Tuz İçerisinde Elektroliz ile Üretilmesi

Karbon nanotüplerin üretiminde Şekil deki düzenek aynen kullanılmıştır. Eriyik tuz olarak ağırlıkça 2:1 oranındaki NaCl:LiCl tuzları kullanılmıştır. NaCl:LiCl karışımı da sistemdeki safsızlıkları gidermek için ön kurutmaya tabi tutulmuştur. Karışım önce 1 saatte hızla 100°C’ye çıkarılmıştır. Daha sonra 1 saatte 300°C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Bu işlem sonunda sıcaklık 300°C’den 600°C’ye 1 saatte; 600°C’den 850°C’e 1 saatte çıkarılarak elektroliz sıcaklığına ulaşılmıştır.

Eriyik tuz içerisinde grafit pota anot ve yüksek kalitedeki grafit çubuk katot olarak kullanılmıştır. Deneyler 850°C’de 5 Acm^{-2} akım yoğunluğunda 5 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Aynı işlem 10 kez tekrarlanmıştır. Elektroliz işleminde doğru akım kaynağı yerine hassas olarak potansiyel takibini yapabilmek için yüksek akım booster bağlı olan Gamry Referans 3000 Model potenstiyostat/galvanostat cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 Gamry Referans 3000 Model potenstiotat/galvanostat

Elektro-deoksidasyon sonucu potada katılan tuz, saf su ile ultrasonik karıştırıcı içinde 60 °C sıcaklıkta çözündürülmüştür. Çözünmüş karışım içindeki karbon ürünler vakum filtrasyonu ile birkaç defa yıkanarak süzölmüştür. Yıkanan karbon ürünler tolüen ve saf su karışımına (1:10 hacimce) ilave edilmiştir. Tolüen/saf su ara yüzeyinde biriken karbon nanotüpler ekstraksiyon ile ayrıştırılmıştır. Elde edilen ürünler vakum altında 100°C’de kurutulmuştur.

6.3. Şarj/Deşarj Deneyleri

Sentezlenen alaşım tozları ve ağırlıkça %3 - 4 - 5 - 7 - 10 oranlarında karbon nanotüpler toplamda 0,1 g olacak şekilde tartılarak 0,3 g nikel tozu ile (1:3 oranında) karıştırılmıştır. Karışım iç çapı 10 mm olan kalıba boşaltılmış ve 980 mPa basınçla soğuk preslenmiştir. Böylece çapı 10 mm olan ve kalınlığı 1,5 mm ile 2,0 mm arasında değişen kompozit elektrotlar hazırlanmıştır. Bu elektrotlar 40 mesh nikel tel örgü içine sabitlenmiş ve nikel tel örgüde nikel tele nokta kaynağı ile tutturulmuştur.

Şarj/deşarj deneyleri 6M KOH çözeltisinde yapılmıştır. Şarj -100 mAg^{-1} vedeşarj 25 mAg^{-1} akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler Gamry Referans 3000 Model potenstiotat/galvanostat ile uygun yazılım yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şarj yoğun hidrojen kabarcıklarının oluştuğu potansiyele (gassing potential),deşarj ise $-0,5 \text{ V}_{\text{Hg/HgO}}$ potansiyeline kadar yapılmıştır.

6.4. Karakterizasyonlar

Üretilen toz ve filmlerin X-Işını karakterizasyonu Bruker axs D8 X-Işın difraktometresi ve Cu K α radyasyonu ile yapılmıştır. SEM karakterizasyonları ZEISS SUPRATM 50 VP taramalı elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir.



7. BULGULAR VE TARTIŞMA

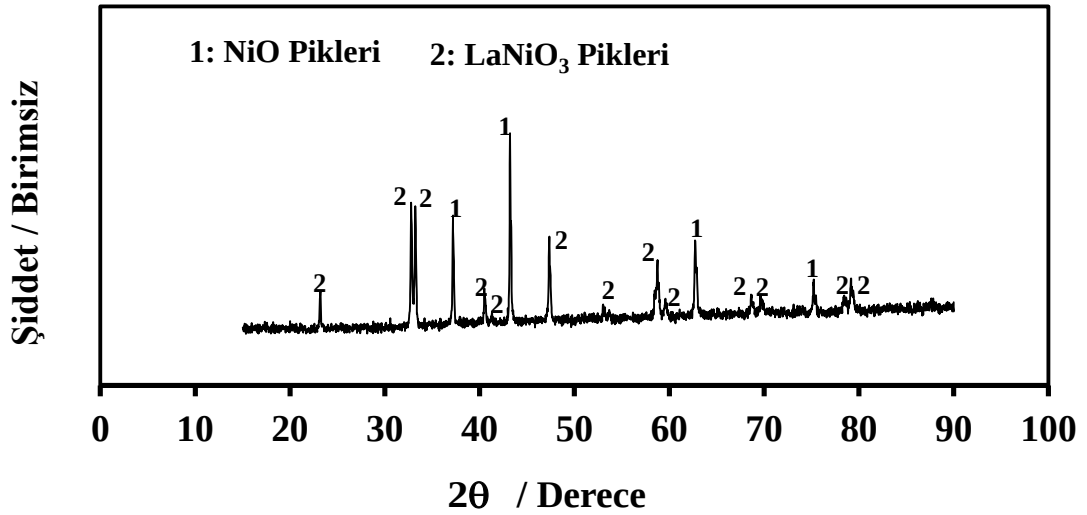
Bu bölümde Bölüm 6’da belirtilen yöntemlerle kompozisyonlar üretilerek incelenmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

7.1. Elektro-deoksidasyon ile Alaşım Sentezi

Elde edilen deneysel sonuçlar sinter numuneleri, $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımı gelişim aşamaları, $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşım morfolojisi ve $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının hidrojen depolama (şarj/deşarj) karakteristikleri başlıkları altında incelenmiştir.

7.1.1. Sinter numuneleri

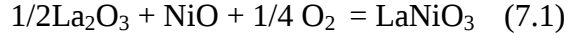
Numuneler 1200°C ’de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımını elde etmek üzere sinterlenen numuneden alınan X-Işın deseni Şekil 7.1’de sunulmuştur.



Şekil 7.1 $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımını elde etmek üzere sinterlenen numuneden alınan X-Işın desenleri

X-Işın desenlerine göre $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının üretmek için hazırlanan numunede NiO ve LaNiO_3 fazları oluşmuştur. Anık vd. 2016’da yaptıkları çalışmada LaNi_5 ve $\text{La}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5$ alaşımlarını üretmek için hazırlanan numunelerde La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,84}$, NiO, LaNiO_3 , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ ve $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,5}$ pikleri görülmüştür. Bu da kobalt

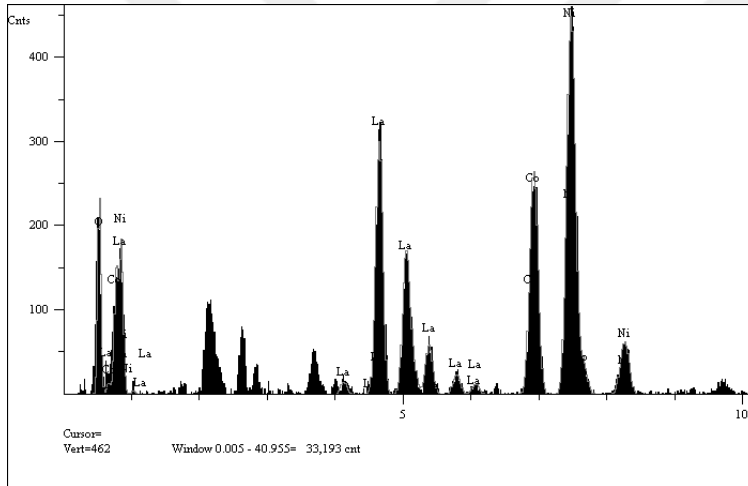
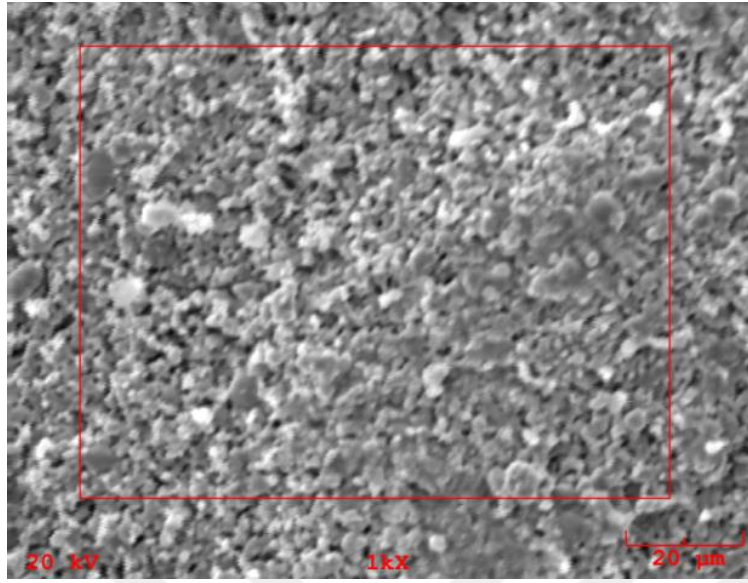
miktarının sinterleme esnasında oluşan fazları önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir (Anık vd., 2016). $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının sinterleme reaksiyonu aşağıdaki gibi açıklanabilir:



Şekil 7.1’ de kobalt içerikli pik gözlemlenmemiştir. La-Ni-O sistemlerinde (La- Ni sistemlerinde de aynıdır) oluşan fazların sitokiyometrisi ile La-Co-O sistemlerinde (La-Co sistemlerinde de aynı şekilde) oluşan fazlarla aynıdır. X- ışın pikleri ile La-Co-O fazlarını La-Ni-O fazlarından ayırmak imkansızdır (Anık vd., 2016). Bunun için EDS analizi yapılmış ve kobalt içeriği tespit edilmiştir (Şekil 7.2). Sinterlenen numunede oksijen kaybı olmadığı kabul edilirse numunenin teorik kompozisyonu ağırlıkça % 25,89 La, % 43,75 Ni, % 10,98 Co ve %19,38 O olmalıdır. Çizelge 7.1’de sinter numunesinin teorik kompozisyonu ve EDS sonuçlarının kıyaslanması verilmiştir.

Çizelge 7.1 Sinter numunesinin teorik kompozisyonu ile EDS sonuçlarının kıyaslanması

Element	Teorik Kompozisyon (%)	EDS Sonucu Kompozisyon (%)
La	25,89	23.931
Ni	43,75	46.376
Co	10,98	11.583
O	19,38	18.110



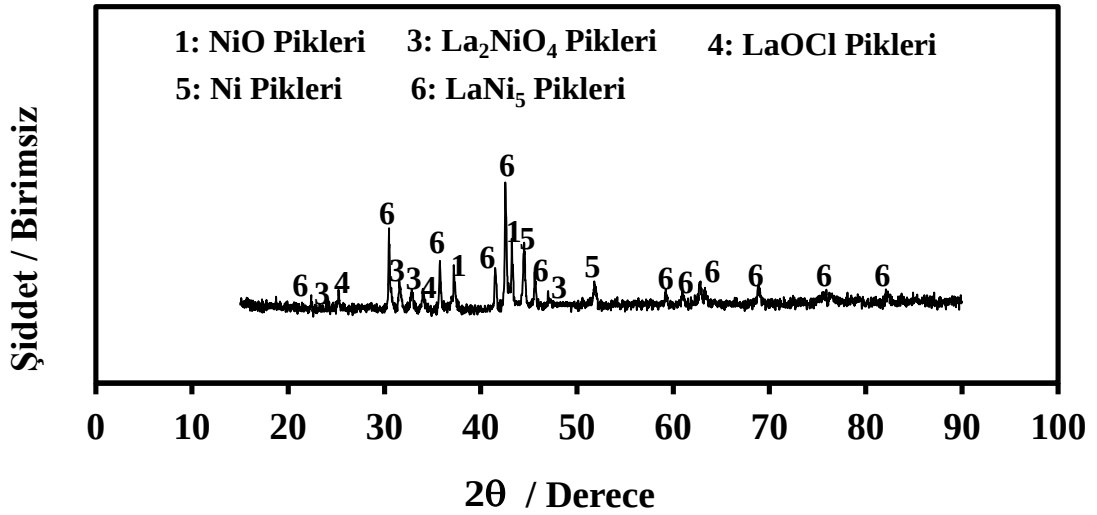
Elt.	Hat	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç	Birim (Ağırlıkça)	
O	Ka	328.13	7.695	18.110	%	
Co	Ka	230.70	12.655	11.583	%	
Ni	Ka	840.25	16.730	46.376	%	
La	La	280.39	12.330	23.931	%	
				100.000	%	Toplam

Şekil 7.2 $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımını elde etmek üzere sinterlenen numuneden alınan EDS sonuçları

7.1.2. La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ Alaşımını Gelişim Aşamaları

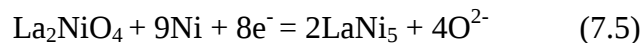
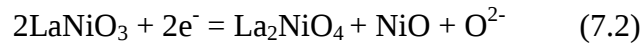
Elektro-deoksidasyon süresince alaşım gelişimini adım adım incelemek üzere çeşitli sürelerde La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alaşımlarının X-ışını desenleri incelenmiştir. 2, 4, 6, 10, 15 ve 20 saatlik denemelerin X-ışını desenleri sırasıyla verilmiştir.

2 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alaşımına ait X-ışın deseni Şekil 7.3’de sunulmuştur.



Şekil 7.3 2 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış La(Ni_{0,8}Co_{0,2})₅ alaşımına ait X-ışın desenleri

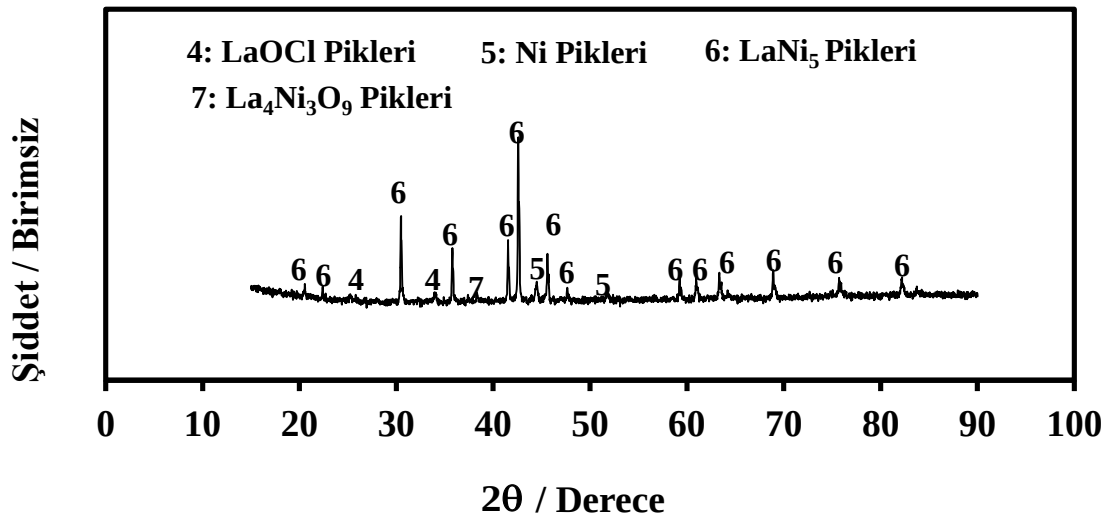
Elektro-deoksidasyon ürünleri NiO, La₂NiO₄, LaOCl, Ni ve LaNi₅ olarak görülmektedir. Bu süreçte oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



7.2 no’lu reaksiyon kısmi indirgenme reaksiyonudur. 7.3 kimyasal reaksiyondur. Reaksiyon 7.4 hızlı Ni oluşumunu belirtmektedir. Reaksiyon 7.5 ise 2 saat gibi kısa bir sürede La₂NiO₄ fazının La ve Ni atomlarını yaklaştırarak hedef LaNi₅ fazının oluşumuna

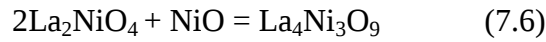
öncü olduğunu ve LaNi_5 fazının metalik nikel kadar hızlı oluşmaya başladığını göstermektedir. Reaksiyon (7.5)'te tüketilen Ni, Reaksiyon 7.4'ten sağlanmaktadır. Bu da 7.4 numaralı reaksiyonun oldukça verimli olduğuna işaret etmektedir.

4 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri Şekil 7.4'te sunulmuştur.



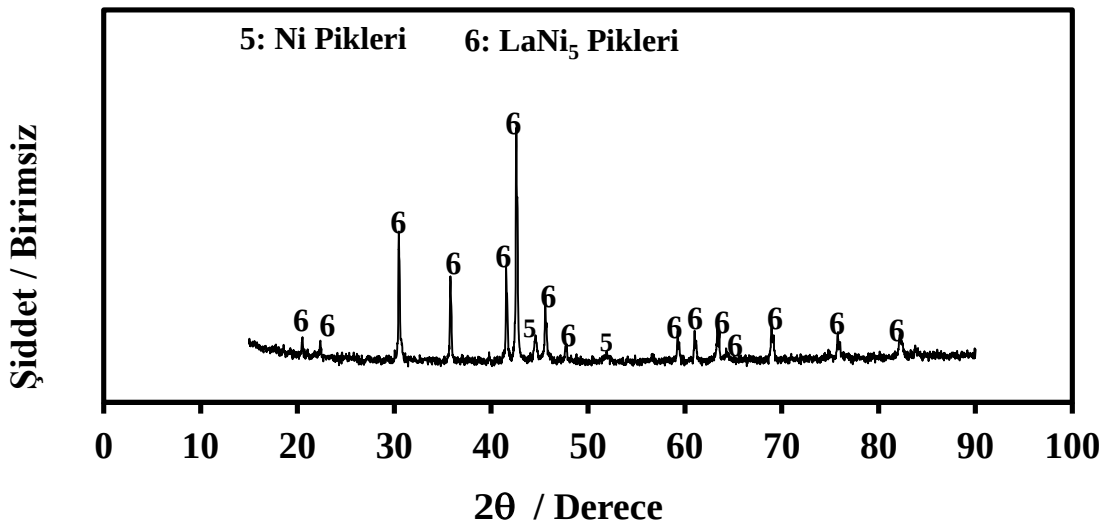
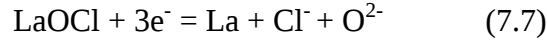
Şekil 7.4 4 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri

La_2NiO_4 ve NiO fazları tamamen kaybolarak $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ fazını oluşturmuşlardır. Diğer LaOCl , Ni ve LaNi_5 fazları korunmakta olup $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



4 saat sonunda reaksiyon 7.6 yalnızca $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ alaşımlarının $x = 0,1$ ve $x = 0,2$ kompozisyonlarında gözlemlenmektedir. Co içeriği arttığında ($x=0,3$) reaksiyon 7.2 daha yavaş oluşmakta böylelikle La_2NiO_4 , NiO fazı 7.4 no'lu reaksiyonda çok hızlı tüketildiğinden 7.6 no'lu reaksiyonu oluşturacak NiO fazı ortamda bulunmamaktadır (Anık vd., 2016).

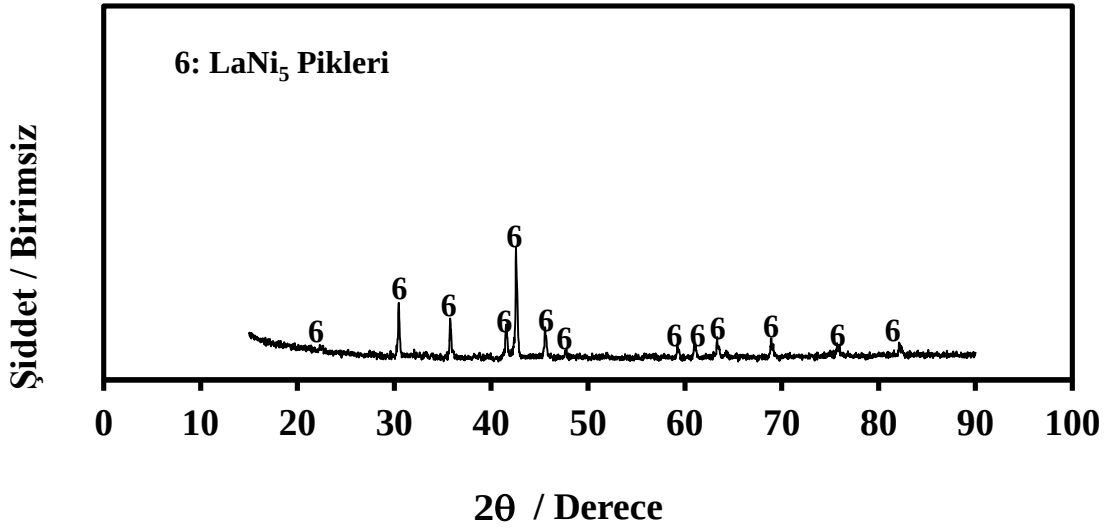
Şekil 7.5'te 6 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri sunulmuştur. 6 saat sonunda Reaksiyon (7.6) sonucu oluşan $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ fazı ters reaksiyon ile La_2NiO_4 'e dönüşerek kaybolmaktadır. Reaksiyon (7.5) ile de LaNi_5 fazına geçiş sağlanmaktadır. Şekil 7.5'te LaOCl fazı da görülmemektedir. LaOCl fazının da reaksiyon (7.7) ile kaybolduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 7.5 6 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri

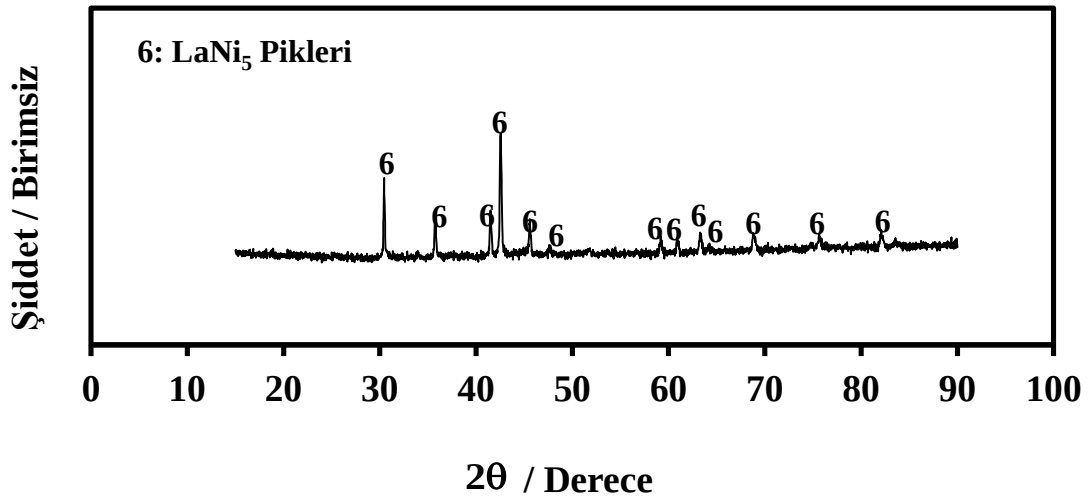
Şekil 7.6'da 10 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri sunulmuştur. 10 saat sonunda Ni pikleri tamamen yok olmaktadır. Hedef alaşım yapısı (%100 LaNi_5 fazı) 10 saat sonucunda tamamen oluşmuştur. Bu esnada gerçekleşen olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



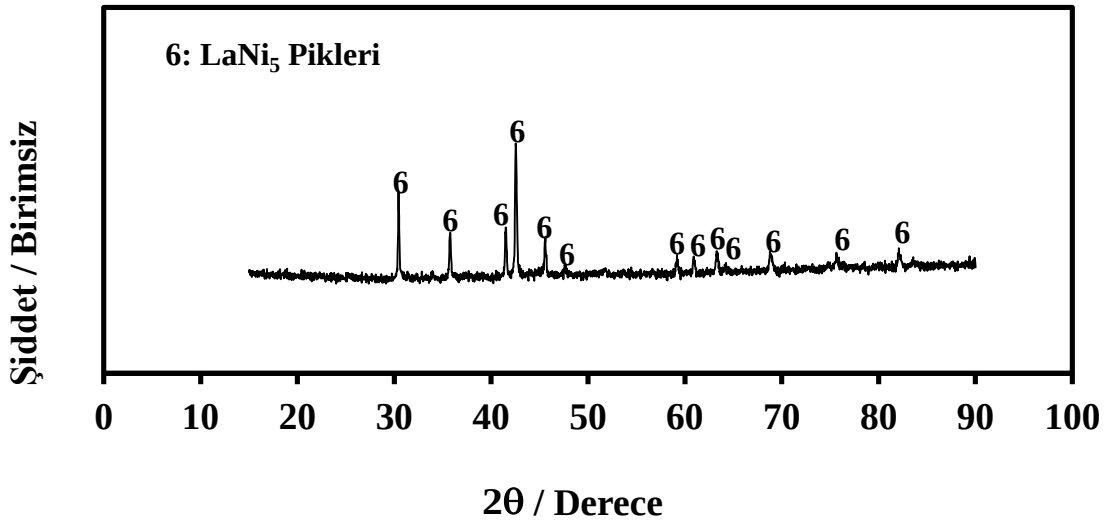


Şekil 7.6 10 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ alaşımına ait X-Işın desenleri

Şekil 7.7’de 15 saat, Şekil 7.8’de ise 20 saatlik elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ alaşımının X-Işın desenleri verilmiştir. Alaşım yapısı süre arttıkça değişiklik göstermemiştir. Sonuç olarak 10 saatlik elektro-deoksidasyon sonucu nihai LaNi_5 alaşım yapısı elde edilebilmiştir.

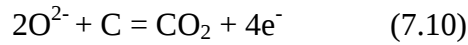
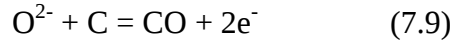


Şekil 7.7 15 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ alaşımının X-Işın desenleri



Şekil 7.8 20 saatlik elektro-deoksidasyona uğratılmış $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının X-Işın desenleri

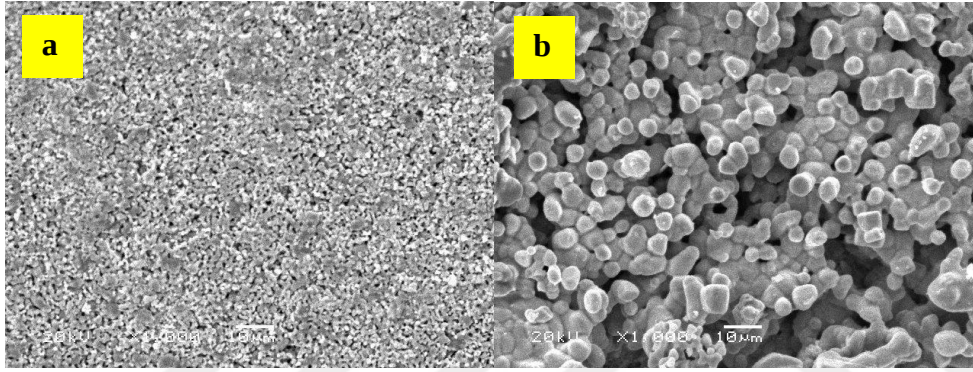
Reaksiyon (7.2, 7.4, 7.5 ve 7.7) katot reaksiyonlarıdır. Oksijen iyonları grafit anota giderek, grafit potanın tüketilmesine sebep olan aşağıdaki reaksiyonların oluşmasına sebebiyet vermiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9 Elektro-deoksidasyon deneylerinde kullanılan grafit potanın a) deney öncesi b) deney sonrası görüntüsü (Aybar, 2017)

7.1.3. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ Alaşım Morfolojisi

20 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numuneden alınan SEM sonuçları Şekil 7.10'da verilmiştir. Farkın görülmesi açısından Şekil 7.10'da sinter numunesi ile elektro-deoksidasyona uğratılmış numune yan yana konulmuştur. Morfoloji 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası gözenekli yapıya ulaşmış ve alaşım gelişimiyle birlikte partiküller büyümüştür. Gözenekli yapı, yüzey alanının artışına sebep olarak hidrojen depolama kapasitesini geliştirdiğinden hidrojen depolama alaşımları için önemli bir avantaj sağlamaktadır (Anık vd. 2016).

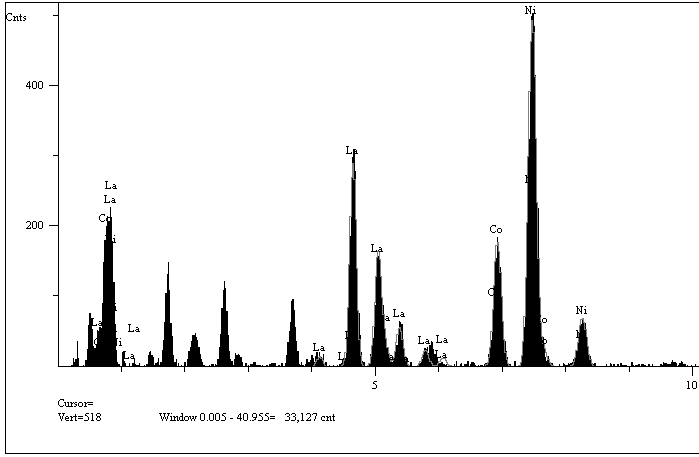
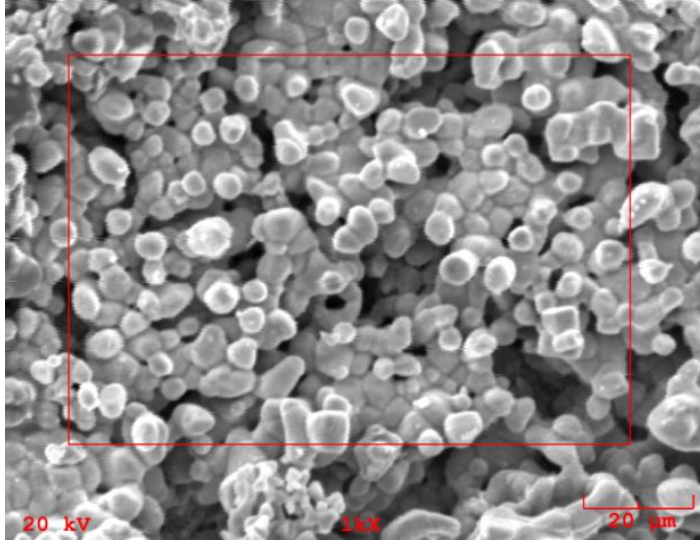


Şekil 7.10 SEM görüntüsü (1.000 büyütme) a) Sinter numunesi) b) 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası

20 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numuneden alınan EDS sonuçları Şekil 7.11'de verilmiştir. %100 $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ yapısında olan alaşımda teorik olarak ağırlıkça %32,11 La, %54,27 Ni ve %13,62 Co olmalıdır. Şekil 7.9'daki sonuçlarla teorik değerler uyumluluk göstermektedir. Çizelge 7.2'de $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ yapısının teorik ve EDS sonuçları ile kıyası verilmiştir.

Çizelge 7.2 $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ yapısının teorik ve EDS sonuçları ile kıyaslanması

Element	Teorik Bileşim (%)	EDS Sonucu Bileşim (%)
La	32,11	33,032
Ni	54,27	52,057
Co	13,62	13,912

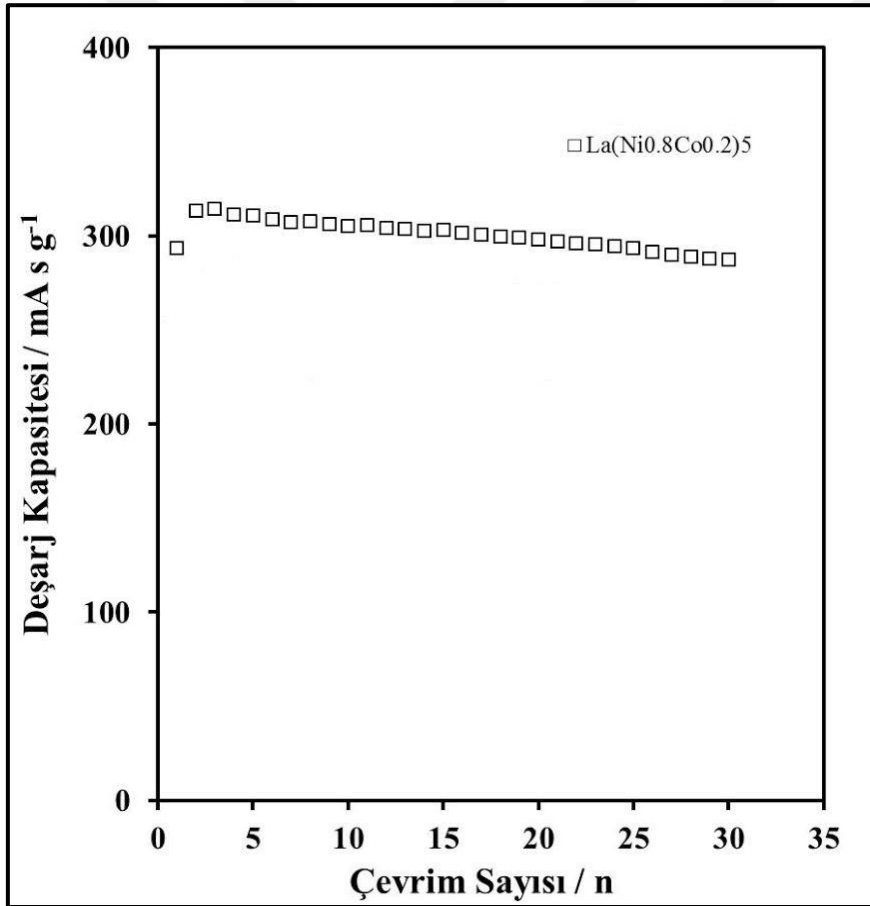


Elt.	Hat	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç	Birim (Ağırlıkça)	
Co	Ka	269.05	10.371	13.912	%	
Ni	Ka	793.39	17.583	52.057	%	
La	La	336.78	12.109	33.032	%	
				100.000	%	Toplam

Şekil 7.11 20 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numuneden alınan EDS sonuçları

7.1.4. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ Alaşımının Hidrojen Depolama (Şarj/Deşarj) Karakteristikleri

Üretilen $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımın kararlı kapasite değerlerine ulaşmak için 1 çevrim şarj/deşarj etmek gerekmektedir. Gözlemlenen maksimumdeşarj kapasitesi $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımı için 314 mA s g^{-1} değerindedir (Şekil 7.12). 30 çevrim sonunda $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımında maksimum kapasitenin %91'i korunmuştur. Kobalt katkı elementinin hacim genişlemesine daha toleranslı olması nedeniyle hem lityum iyon pillerde hem de nikel-metal hidrür pillerde elektrot performansını arttırdığı iyi bilinmektedir (Kleperis 2001).

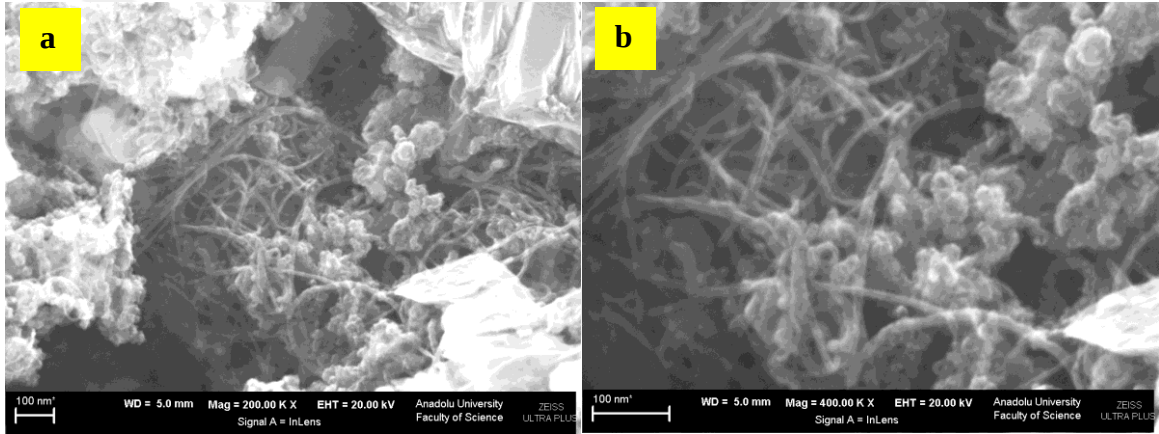


Şekil 7.12 20 saat elektro-deoksidasyon ile üretilmiş $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının çevrim sayısına bağlı olarakdeşarj kapasitelerindeki değişim.

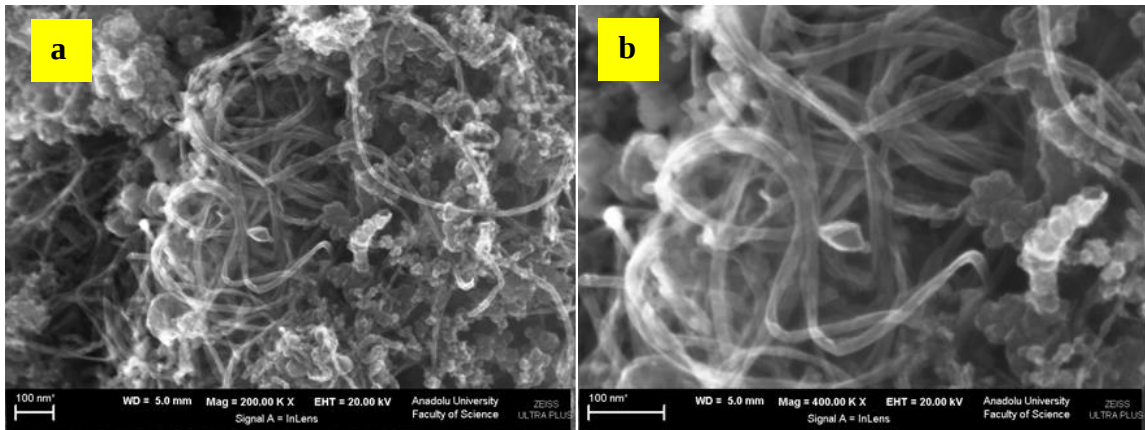
7.2. Eriyik Tuz Elektrolizi ile Karbon Nanotüp Sentezi

Elektroliz deneyleri 850 °C’de 5 Acm⁻² akım yoğunluğunda 5 dakika süre ile 10 kere tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak oluşan yapıların SEM görüntüleri (200.000 ve 400.000 büyütme) verilmiştir (Şekil 7.13 - 7.14).

Şekil 7.13 ve 7.14’te karbonlu ürünler ile onların içindeki karbon nanotüpler gözlemlenmektedir. Bu üretim yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüpler oluşmuştur. Ürünlerin morfolojisi daha önce yapılmış çalışmalardaki görüntüler ile oldukça benzerdir (Chen vd.,1998a; Chen vd., 1998b; Schwandt vd., 2010; Dimitrov vd., 2013).

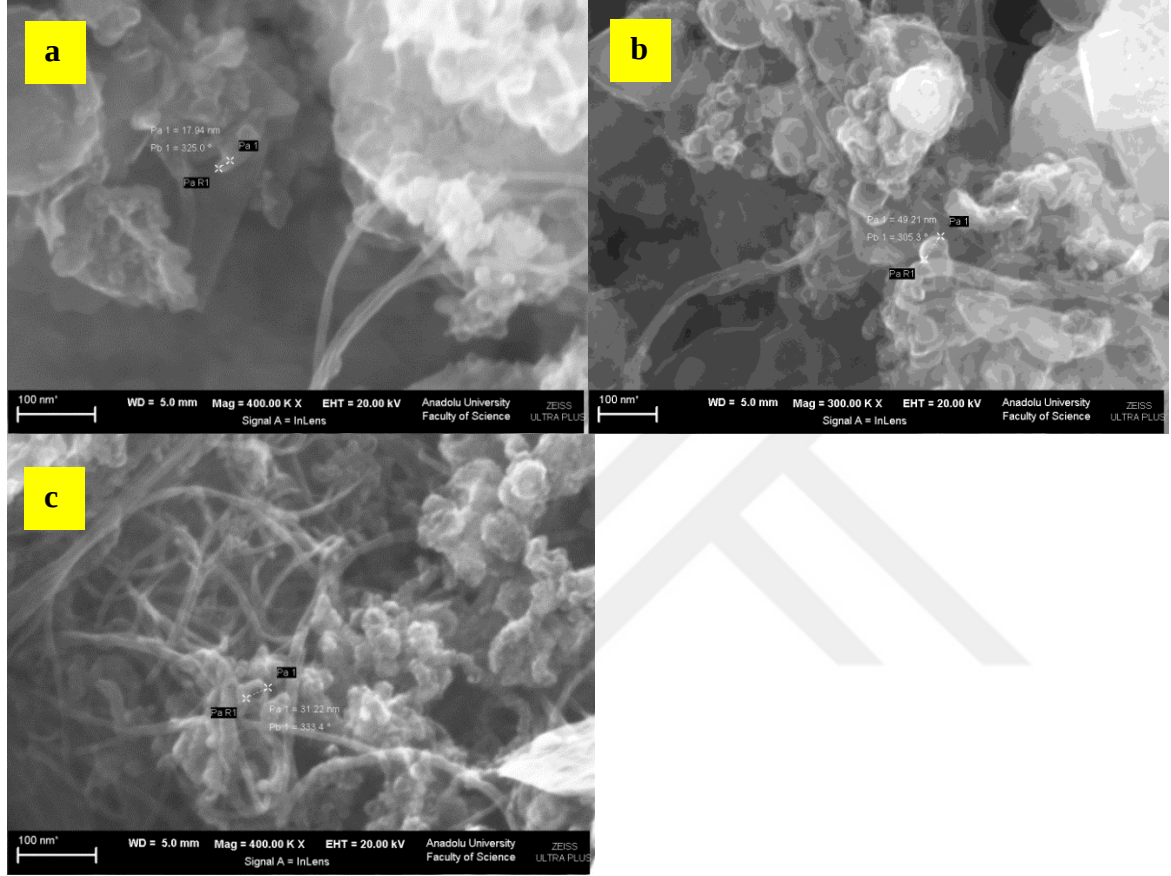


Şekil 7.13 Eriyik tuz içerisinde sentezlenmiş karbon nanotüp numunelerinin çeşitli bölgelerden alınmış SEM görüntüleri. Büyütme a) 200.000 b) 400.000



Şekil 7.14 Eriyik tuz içerisinde sentezlenmiş karbon nanotüp numunelerinin çeşitli bölgelerden alınmış SEM görüntüleri. Büyütme a) 200.000 b) 400.000

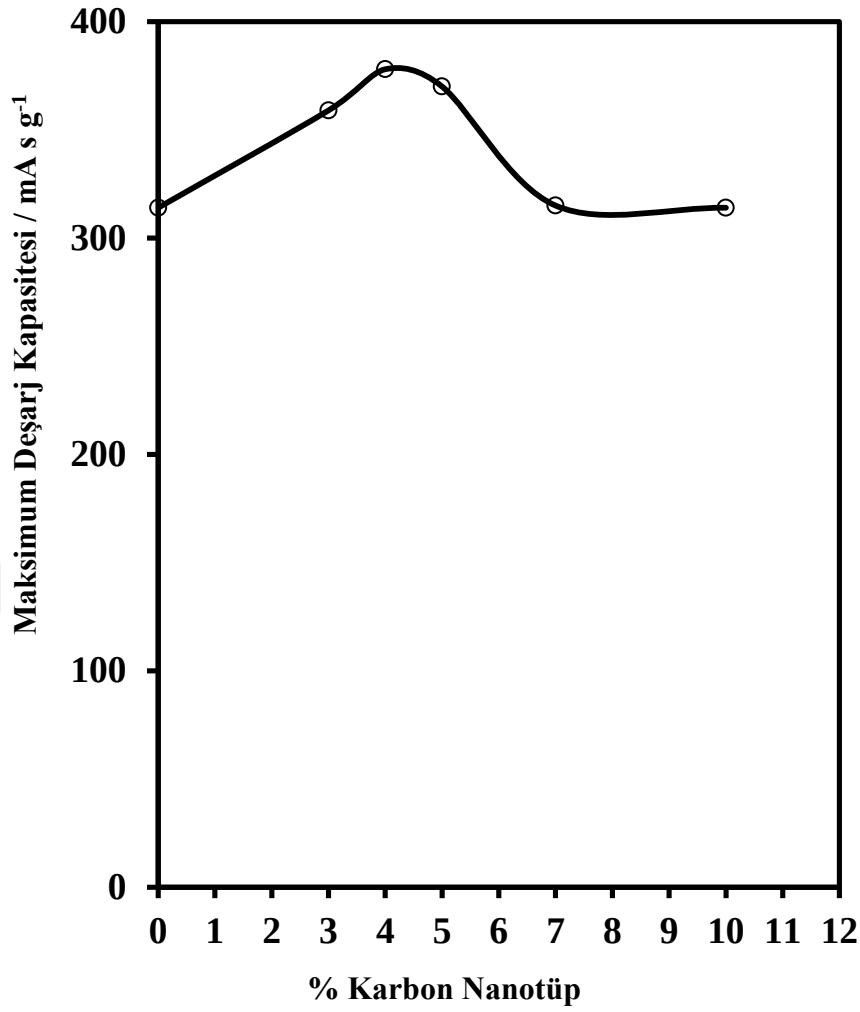
Şekil 7.15'te ise belli bölgelerde nanotüplerin boyutları incelenmiştir. Bu yöntemle geliştirilen nanotüplerin çapları 18-50 nm aralığında değişmektedir. Dimitrov vd. (2013) yaptıkları çalışmada karbon nanotüplerin çaplarını 20-60 nm aralığında bulmuşlardır (Dimitrov vd.,2013).



Şekil 7.15 Eriyik tuz içerisinde sentezlenmiş karbon nanotüp numunelerinin çeşitli bölgelerden alınmış SEM görüntüleri. Nanotüp çapları a) 17,94 nm b) 49,21 nm c) 31,22 nm

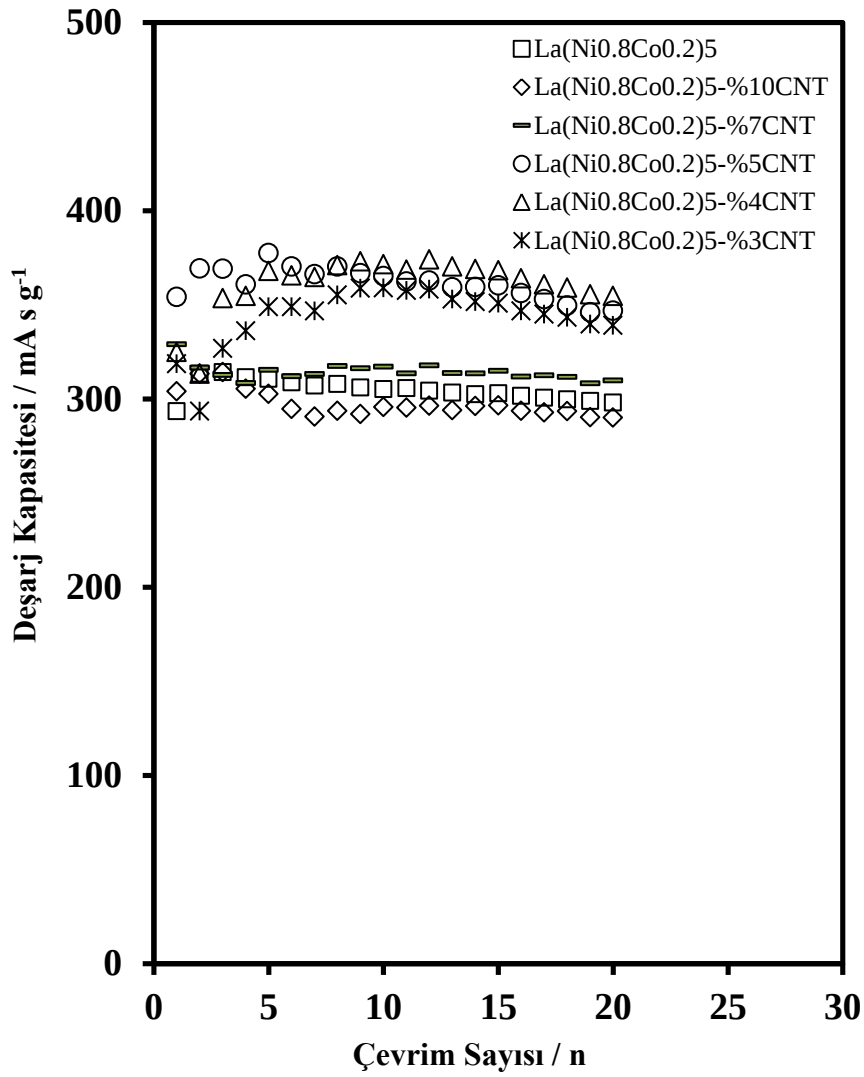
7.3. $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ – Karbon Nanotüp Kompozit Elektrotlarının Hidrojen Depolama (Şarj/Deşarj) Karakteristikleri

Gözlemlenen maksimum deşarj kapasitesi karbon nanotüp ilave edilmemiş alaşım için 314 mAs g^{-1} ; $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ - %3 CNT için 359 mAs g^{-1} ; $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ - %4 CNT için 378 mAs g^{-1} ; $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ - %5 CNT 370 mAs g^{-1} ; $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ - %7 CNT 315 mAs g^{-1} ; $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ - %10 CNT için ise 314 mAs g^{-1} değerindedir (Şekil 7.16).



Şekil 7.16 20 saat elektro-deoksidasyon ile üretilmiş $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ alaşımı ve %3 - %4 - %7 - %10 oranlarında CNT ilave edilmiş kompozitlerin maksimum deşarj kapasitelerinin kıyaslanması.

Alaşım içindeki karbon nanotüp oranı %3 ve %4 olduğunda maksimum deşarj kapasitesinde artış gözlenmiştir. $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ - %4 CNT oranında ilave ile en yüksek deşarj kapasitesine ulaşılmıştır. %5 oranlı alaşımda ise kapasite oranında %4'lük alaşıma göre düşüş gözlenmiş fakat yine de maksimum deşarj kapasitesi karbon nanotüp eklenmemiş alaşımdan yüksektir. %7'lik ilave ile, karbon nanotüpün deşarj kapasitesi üzerine bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 7.17 20 saat elektro-deoksidasyon ile üretilmiş $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ alaşımı ve %3 - %4 - %7 - %10 oranlarında CNT ilave edilmiş kompozitlerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim.

Üretilen $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_5$ alaşımın kararlı kapasite değerlerine ulaşmak için 1 çevrim şarj/deşarj etmek gerekirken, %3 - %4 - %7 - %10 oranlarında karbon nanotüp ilavesi için sırasıyla 8, 12, 5, 4, 2'dir (Şekil 7.17). Çizelge 7.3'te bulgular özetlenmiştir.

Çizelge 7.3 Karbon nanotüp ilavesinin maksimum deşarj kapasitesi ve kararlılık için gerekli çevrim sayısı

Alaşıım/Kompozit	Maksimum Deşarj Kapasitesi (mAsg ⁻¹)	Kararlı Kapasite Değerlerine Gelmesi için Gerekli Şarj/Deşarj Çevrim Sayısı
La(Ni _{0.8} Co _{0.2}) ₅	314	1
La(Ni _{0.8} Co _{0.2}) ₅ - %3 CNT	359	8
La(Ni _{0.8} Co _{0.2}) ₅ - %4 CNT	378	12
La(Ni _{0.8} Co _{0.2}) ₅ - %5 CNT	370	5
La(Ni _{0.8} Co _{0.2}) ₅ - %7 CNT	315	4
La(Ni _{0.8} Co _{0.2}) ₅ - %10 CNT	314	2

Sonuç olarak kompozit La(Ni_{0.8}Co_{0.2})₅ - %4 CNT olduğunda maksimum deşarj kapasitesine ulaşılmıştır fakat bu kapasiteye ulaşmak için 12 adet şarj/deşarj çevrimi yapılması gerekmiştir. %4 oranında karbon nanotüp ilavesi deşarj kapasitesini olumlu etkilerken, kararlı hale gelmesi için gerekli çevrim sayısı artmıştır. %7 ya da daha fazla karbon nanotüp ilavesi alaşıımın maksimum deşarj seviyesini etkilemeyerek aksine kararlı kapasite değerine gelmesi için gerekli çevrim sayısını da artırmıştır.

LaNi₅ alaşıımlarıyla yapılan çalışmalarda, hava ile temas eden alaşıımın üzerinde, H atomlarının çatlaklar arasına girmesini engelleyen oksit tabakası oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da alaşıımın hidrojen depolama özelliklerini kötüleştirmektedir. Bu durumu engellemek için flor içen sıvı çözeltilerle ya da Pd nanopartiküllerle yüzey işlemler denenmiştir. Guo vd. (2006) yaptıkları çalışmada ise karbon nanotüplerlerin yalnızca yüzeyde kalarak alaşıımların elektrot performanslarını artırdığını bulmuşlardır (Noorozi vd., 2013; Guo vd., 2006).

Fu vd. (2005) ve Noorozi vd. (2013) çalışmalarında çeşitli oranlarda CNT ilavesinin hidrojen depolama kapasitelerinde etkisini araştırmış ve optimum bir LaNi₅ - %CNT oranı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında optimum oran ağırlıkça %10 CNT ilave edilmiş alaşıımlarda en yüksek deşarj kapasitesine ulaşılmıştır Optimum orandan daha yüksek konsantrasyonlarda ise karbon nanotüplerin H atomlarının LaNi₅'in aktif yüzeyine girişini baskılayan karmaşık ve aşırı doygun bir yapı sağladığı belirtilmiştir (Fu vd., 2005; Noorozi vd., 2013).

Bu çalışmadaki sonuçlar da kompozit yüzeyini değiştirip elektrokimyasal özelliğini geliştirmek için optimum bir CNT ilave oranı olduğunu işaret etmektedir. Bu çalışmada ağırlıkça %4 oranında karbon nanotüp, optimum oran olarak belirlenmiştir. Optimum orana ulaşıldıktan sonra deşarj kapasitelerinde iyileşme gözlemlenmemiştir.



8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada AB_5 tipi $La(Ni_{0,8}Co_{0,2})_5$ hidrojen depolama alaşımı eriyik tuz içerisinde elektro-deoksidasyon yöntemi ile ve karbon nanotüpler de eriyik tuz içerisinde elektrolizle üretilmiştir. $La(Ni_{0,8}Co_{0,2})_5$ alaşımının ve bu alaşıma karbon nanotüpler ilave ile oluşturulan kompozit elektrotların elektro-kimyasal hidrojen depolama karakteristikleri incelenmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Katot malzemesi olarak kullanılacak peletin yeterli gözeneklilik ve mekanik dayanıma sahip olması için 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Oksit karışımındaki higroskopik La_2O_3 yapısı sinterleme işlemi ile neme duyarlı olmayan yapılara dönüşmektedir.
- La_2NiO_4 fazının, La ve Ni atomlarını yaklaştırarak hedef $LaNi_5$ fazının oluşumuna öncülük ettiği kabul edilebilir.
- X-Işın desenlerinde kobalta ait bir pik gözlemlenmiştir. Sebebi ise La-Ni sistemindeki fazların büyük bir bölümü La-Co sisteminde de aynen yer almasıdır. Co varlığını tespit etmek için EDS analizi yapılmıştır.
- $LaNi_5$ fazı 10 saat elektro-deoksidasyon sonrasında tamamen oluşmuştur. 15 ve 20 saatlik denemelerde de alaşım yapısı değişiklik göstermemiştir.
- Eriyik tuz içerisinde grafit katot kullanılarak yapılan elektroliz deneylerinde literatürdeki karbon nanotüp yapılarına benzer morfolojide ürünler elde edilmiştir.
- Elde edilen karbon nanotüplerin boyutları 18 - 50 nm aralığındadır.
- $La(Ni_{0,8}Co_{0,2})_5$ alaşımı ile %3, %4, %5, %7 ve %10 oranlarında karbon nanotüpler sırasıyla karıştırılarak hidrojen depolama kapasiteleri kıyaslanmıştır. $La(Ni_{0,8}Co_{0,2})_5$ alaşımının maksimum deşarj kapasitesi 314 mAs g^{-1} iken %4 karbon nanotüp oranlı kompozitin maksimum deşarj kapasitesi 378 mAs g^{-1} olarak ölçülmüştür.
- Karbon nanotüp oranı %5'e artırıldığında 370 mAs g^{-1} olarak ölçülen maksimum deşarj kapasitesi, karbon nanotüp oranı %7 ve %10'a çıkarıldığında $La(Ni_{0,8}Co_{0,2})_5$ ile aynı kapasite değeri gözlemlenmiştir.

- $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ alaşımının %4 oranında karbon nanotüp ile katkılandırılması maksimum deşarj kapasitesini geliştirmiş fakat kararlı kapasite değerlerine gelebilmek için gerekli çevrim sayısını artırmıştır.
- %4 oranında CNT katkısı optimum değer olarak bulunmuştur.
- Eriyik tuz elektrolizinin metal alaşımları ve karbon nanotüp üretimi için tek kademeli etkin bir yöntem olduğu görölmüştür.

Bu çalışmada AB_5 tipi eriyik tuz içerisinde $\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$ hidrojen depolama alaşımı ve karbon nanotüplerin doğrudan sentezlenebileceğini göstermesi açısından önemlidir.

Karbon nanotüpler yalnızca hidrojen depolama değil bir çok alanda umut vaat eden malzemelerdir. Eriyik tuz içerisinde elektroliz yöntemi direkt ve katı halde ürün elde edilebilen bir prosestir. Büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabilir.

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama alaşımı ile kompozit haline getirilmesi aşamasında CVD, kimyasal bir bağlayıcı ile karıştırılması ya da bilyeli öğütme gibi yöntemler karbon nanotüp katkılarının araştırılması açısından ileriki çalışmalar için denenebilir.

Eriyik tuz içerisinde hidrojen depolama alaşımlarının üretilmesi oldukça etkin bir yöntemdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Diğer nadir toprak elementlerinin oksitleri ile de elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretim yapılarak hidrojen depolama karakteristikleri gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Anık, M., Baksan, B., Orbay, T.Ö., Küçükdeveci, N., Binal Aybar A., vd., 2014, Hydrogen storage characteristics of Ti_2Ni alloy synthesized by the electro-deoxidation technique, *Intermetallics*, 46, 51-55.
- Anık, M., Binal Aybar, A., Küçükdeveci, N., Erken, H., Baksan, B., vd., 2015a, Synthesis of La_2Ni_7 hydrogen storage alloy by the electro-deoxidation technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2248-2254.
- Anık, M., Binal Aybar, A., Hatırnaz, N.B., Özdemir, D., 2015b, Synthesis of $La_2(Ni_{1-x}Co_x)_7$ (x: 0,05, 0,1, 0,2) hydrogen storage alloys by the electro-deoxidation technique, *Journal of The Electrochemical Society*, 162, 6, A1080-A1084.
- Anık, M., Hatırnaz, N.B., Binal Aybar, A., 2016, Molten salt synthesis of $La(Ni_{1-x}Co_x)_5$ (x: 0,0,1,0,2,0,3) type hydrogen storage alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 361 -368.
- Aybar, A.B., 2017, $(La_{1-y}M_y)_2(Ni_{1-x}Co_x)_7$ (M: Ti ve Mg, x: 0-0,2, y: 0-0,5) Hidrojen Depolama Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 136s. (yayımlanmamış).
- Casas, C., Li, W., 2012, A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *Journal of Power Sources*, 208, 74-85
- Chen, G.Z., Kinloch, I., Shaffer, M.S.P., Fray, D.J., Windle, A.H., 1998a, Electrochemical investigation of the formation of carbon nanotubes in molten salts, *High Temperature Material Processes*, 2, 4, 459-469.
- Chen, G.Z., Fan, X., Luget, A., Shaffer M.S.P., Fray D.J., vd., 1998b, Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 446, 1-6
- Chen, G.Z., Fray, D.J., Farthing, T.W., 2000, Direct electro-chemical reduction of titanium in molten calcium chloride, *Nature*, 407, 361- 364.
- Chen, G.Z., Fray, D.J., 2003, Recent Development in electrolytic formation of carbon nanotubes in molten salts, *Journal of Mining and Metallurgy*, 39, 1-2, 309-304.
- Chen, G.Z., 2013, The FFC Cambridge Process for metal production: principle, practice and prospect, 3rd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, 217-233.
- Dimitrov, A. T., Tomova, A., Grozdanov, A., Popovski, O., Paunovic, P., 2013, Electrochemical production, characterization, and application of MWCNTs, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 2, 399-407.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fenn, A.J., Cooley, G., Fray, D., Smith, L., 2004, Exploiting the FFC Cambridge Process, *Advanced Materials and Processes*, 162, 2, 51-53.
- Fu, X., Zhanga, H., Chen, Y., Li, S., Yi, S., vd., 2005, The effect of carbon nanotubes on the electrochemical hydrogen storage performance of LaNi_5 rare earth alloy, *Physica E*, 25, 414-420.
- Hsu, W.K., Terrones M., Hare, J.P., Terrones, H., Kroto, H.W., vd., 1996, Electrolytic formation of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 262, 161-166.
- Hu, W., Denys, V.R., Nwakwuoc, C.C., Holm, T., Maehlana, J.P., Petter, J., vd., 2013, Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free La_2MgNi_9 anode for Ni-metal hydride batteries, *Electrochimica Acta*, 96, 27-33.
- Ge, X., Jin, S., Zhang, M., Wang, X., Seetharaman, S., 2015, Synthesis of chromium and ferrochromium alloy in molten salts by the electro-reduction method, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 51, 2, 185-191.
- 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.
- Kohno, T., Yoshida, H., Kawashima, F., Inaba, T., Sakai, I., vd., 2000, Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 311, 2, 5-7.
- Kleperis, J., Wojcik, G., Czerwinski, A., Skowronski, J., Kopczyk, M., vd., 2001, Electrochemical behavior of metal hydrides, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5, 229-24.
- Liu, Y., Pan, H., Gao, M., Wang, Q., 2011a, Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4743-4755.
- Liu, Y., Cao, Y., Huang, L., Gao, M., Pan, H., 2011b, Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 675-686.
- Mohandas, K.S., 2013, Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: areview, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*, 122, 4, 195-212.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Noorozi, A.H., Safa, S., Azimirad, R., Shirzadi, H.R., Yazdi, N.G., 2013, Microstructure and hydrogen storage properties of LaNi₅-multi wall carbon nanotubes (MWCNTs) composite, Arabian Journal for Science and Engineering, 38, 187-194
- Oosthuizen, S.J., 2011, In search of low cost titanium: the Fray Farthing Chen (FFC) Cambridge process, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 111, 199-202.
- Örs T., 2008, Ferroboron production by electrodeoxidation. Doktora tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 52s. (yayımlanmamış).
- Qui, G., Wang, D., Jin, X., Chen, G. Z., 2006, A direct electrochemical route from oxide precursors to the terbium–nickel intermetallic compound TbNi₅, Electrochimica Acta, 51, 5785–5793.
- Schwandt, C., Dimitrov, A.T., Fray, D.J., 2012, High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes from graphite by molten salt electrolysis, Carbon, 50, 1311-1315.
- Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z.S., 2009, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Science+Business Media, s. 1-3.
- Zhu, Y., Wang, D., Ma, M., Hu, X., Jin, X., vd., 2007, More affordable electrolytic LaNi₅-type hydrogen storage powders, Chemical Communications, 2515–2517