

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN
MAĞNEZYUM-ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ
HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN
ÖLÇÜLMESİ**

Muhammet Ali NALBANT

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Özlem KORKUT
2008**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN MAĞNEZYUM-ALÜMİNYUM
ALAŞIMLARININ HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN
ÖLÇÜLMESİ

Muhammet Ali NALBANT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2008

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Özlem KORKUT danışmanlığında, Muhammet Ali NALBANT tarafından hazırlanan bu çalışma3../....12/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

İmza : 

Üye: Doç. Dr. Mehmet GAVGALI

İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Özlem KORKUT

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım



(imza)

Prof. Dr. Ömer AKBULUT
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN MAĞNEZYUM-ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Muhammet Ali NALBANT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özlem KORKUT

Ekonomik gelişmeleri, fosil yakıtlarla kenetlenmiş enerji kullanımına dayalı modern endüstrileşmiş toplumlar, fosil yakıtların küresel ısınma, iklim değişiklikleri, doğal felaketler gibi etkilerini daha fazla görmezlikten gelemeyiz. Fosil yakıtların özellikle petrol ve doğal gazın birkaç on yıl içinde tükeneceği bilinmektedir. Diğer taraftan dünya nüfusundaki sürekli artış ve gelişmekte olan ülkelerde yaşam standartlarının yükselmesi sebebiyle enerji talebi hızla artmaktadır. Bu küresel enerji probleminin çözümü temiz enerji teknolojilerinde aranmalıdır.

Rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, biokütle, jeotermal, gel-git ve dalga enerjisi, hidrojen enerjisi temiz teknolojilere örnek verilebilir. Bu teknolojilerde ana problem elde edilen enerjinin depolanamaması ve taşınamamasıdır.

Bu çalışmanın amacı Mg-Al alaşımlarının hidrojenin depolanmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Farklı pres ve sinterleme şartlarında üretilen $Mg_{17}Al_{12}$ ve Mg_2Al_3 alaşımlarının hidrojen absorplama kapasitesinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

2008, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Peletleme, metal alaşımlar, hidrojenin depolanması ve ölçülmesi,

ABSTRACT

MS Thesis

HYDROGEN STORAGE CAPACITY MEASUREMENTS OF MAGNESIUM-ALUMINIUM ALLOYS PRODUCED WITH POWDER METALLURGY

Muhammet Ali NALBANT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Özlem KORKUT

Modern industrialized societies which their economic growth have been based on the utilization of energy locked in fossil fuels no more pretending not to see effects of the fossil fuels such as global warming, climate changes, natural disasters. It is known that reserves of fossil fuels will be exhausted in a few decades, particularly those of oil and natural gas. On the other hand, the demand for energy continues to rapidly rise because on the continuing increase in world population and because of the growing demand by the developing countries in order to improve their living standards. The solution of this global energy problem must be found with clean energy technologies.

Solar energy, wind power, biomass, geothermal energy, tidal energy, wave energy, hydrogen energy are the examples of the clean energy technologies. The main problem with these technologies is that energy produced from these sources is difficult to store or transport

The main scope of this study is to investigate the utilization of Mg-Al alloys for hydrogen storage. The studies for determination of absorption capacity of $Mg_{17}Al_{12}$ and Mg_2Al_3 alloys produced at different press and sintering conditions were carried out.

2008, 98 pages

Keywords: Pelletizing, metal alloys, hydrogen storage and measurement

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli katkıları ile beni yönlendiren ve her türlü desteği veren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem KORKUT'a, verdikleri fikirlerden ve manevi desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Hanifi SARAÇ ve Sayın Doç. Dr. Mehmet GAVGALI'ya, laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Fırat Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Nuri ORHAN'a ve Sayın Dr. Mehmet KAYA'ya, deneysel donanım alımında gönderdikleri parçalar nedeniyle Sayın NOVAZET Endüstri Ürünleri Paz. ve Ltd. Şti.'ye ve çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Sayın Dr. Nazım MAHMUTYAZICIOĞLU ve Sayın Yahya Sezai DOĞANER'e ve beni daima destekleyen aileme çok teşekkür ederim.

Muhammet Ali NALBANT

Aralık 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Hidrojen.....	4
2.1.1. Hidrojenin kullanım alanları	6
2.1.2. Hidrojenin üretimi.....	8
2.1.3. Hidrojenin depolanması.....	13
2.1.4. Metal hidrürlerde depolama.....	17
2.1.5. Hidrojen atomunun metaller içerisindeki çözünürlüğü.....	19
2.1.6. Hidrojen yayılımının, hidrojen değişim reaksiyonunun mekanizması ile ilişkisi.....	20
2.1.7. Hidritleme reaksiyonunun mekanizmaları ve farklı basamak çeşitleri için reaksiyon hızının açıklanması.....	22
2.1.8. Depolanan hidrojenin ölçümü.....	24
2.1.9. Yakıt Pilleri.....	30
2.2. Alaşımlar.....	35
2.2.1. Alaşımların yapımı ve alaşım yapımında kullanılan cihazlar.....	39
2.2.2. Hidrojen depolayıcı alaşımlar.....	43
2.2.3. Alaşımların yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılması.....	50
2.3. Metal hidrürler ve uygulamaları.....	52
2.3.1. Metal hidrür üretim yöntemleri.....	53
2.3.2. Metal hidrürlerin uygulamaları.....	55
2.4. Metal köpükler.....	56
2.4.1. Metal köpük yapılarının özellikleri.....	56
2.4.2. Metal köpüklerin üretim yöntemleri.....	57

3. MATERYAL ve YÖNTEM	64
3.1. Materyallerin temini.....	64
3.2. Materyallerin hazırlanması.....	64
3.3. Depolanan hidrojenin ölçülmesi.....	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	75
4.1. Gözeneklerin incelenmesi ve gözenek miktarının hesaplanması	75
4.2. Absorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları.....	79
4.3. Sinterlenen numunelerin karakterizasyonu Alaşımların	85
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	91
EKLER	95
EK 1.....	95
EK 2.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	98

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

J	Joule
k	Denge sabiti
K	Kelvin
Kg	Kilogram
MPa	Megapaskal
P	Basınç
T	Sıcaklık
W	Watt
ρ	Yoğunluk
ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi

Kısaltmalar

AFC	Alkali (Bazik) Yakıt Hücresi
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
H	Hidrojen
hdr	Hidrojen Değişim Reaksiyonu
HIP	Sıcak İsostatik Pres
IAHE	International Association for Hydrogen Energy
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı

IHEC	Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Araştırma Merkezi
IJHE	The International Journal of Hydrogen Energy
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri
NASA	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
QMS	Dört Uçlu Kütle Spektrometresi
PEM	Polimerik Elektrolit Membran
SIMS	İkincil İyon Spektroskopisi
TDS	Termal Desorpsiyon Spektroskopisi
THEME	The Hydrogen Economy Miami Energy
TM	Toz Metalurjisi
TOF	Time-of-Flight
TPD	Termal Programlı Desorpsiyon
TVA	Termovolümetrik Analiz
UHK	Ulusal Hidrojen Kongresi
UNIDO	Birleşmiş Milletler Sınâî Kalkınma Teşkilatı
WHEC	World Hydrogen Energy Conference

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Uluslararası hidrojen konferansları.....	2
Şekil 2.1. Doğal gazın buhar reforminginden hidrojen üretimi blok diyagramı.....	9
Şekil 2.2 Volümetrik analize ait hidrojen absorpsiyon-desorpsiyon düzeneği	26
Şekil 2.3. Basınç ölçümüne dayalı adsorpsiyon düzeneği.....	27
Şekil 2.4. Sievert sabitini ve hidrojen absorpsiyonunu ölçmek için kullanılan cihaz...	28
Şekil 2.5. Tam otomatik hidrojen titrasyon aleti.....	29
Şekil 2.6. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan atritör.....	41
Şekil 2.7. Düşey gaz atomizasyon ünitesi.....	42
Şekil 2.8. PEM yakıt hücresinin çalışma şeklinin gösterimi.....	51
Şekil 2.9. Silindir bir boru içinde üretilen bir köpük (solda), alüminyum köpüğünün kesiti (sağda).....	56
Şekil 2.10. Hücresel metalik maddeler için farklı üretim yöntemleri.....	58
Şekil 2.11. Sıkılaştırılmış- toz köpükleme tekniği ile metalik köpük malzeme üretimi.....	61
Şekil 3.1. Pelletleme kalıbı.....	65
Şekil 3.2. Pelletlemede kullanılan cihaz (solda), sinterleme cihazı (sağda).....	65
Şekil 3.3. Mg-Al faz diyagramı.....	66
Şekil 3.4. Sinterlenmiş numunelerin fotoğrafları.....	67
Şekil 3.5. Metal alaşımlara için kullanılan hidrojen absorpsiyon-desorpsiyon düzeneği.....	69
Şekil 3.6. Hidrojen absorpsiyon deney düzeneği.....	71

Şekil 3.7. Numunelerin desorpsiyonunda kullanılan deney sistemi.....	73
Şekil 3.8. Metal alaşımlar için kullanılan absorpsiyon düzeneği.....	74
Şekil 4.1. Numunelerin SEM görüntüleri.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Hidrojen benzin ve metanın yakıt özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Hidrojen depolama tipleri ve yoğunlukları.....	15
Çizelge 2.3. Yakıt hücresi tipleri.....	31
Çizelge 2.4. Teorik olarak ağırlığının % 20'sinden az ve çok hidrojen depolayabilen alaşımlar.....	44
Çizelge 2.5. Kimyasal hidritlerin karşılaştırılması.....	44
Çizelge 2.6. Değişik ortamlarda depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları.....	46
Çizelge 2.7. NaAlH_4 'ün hidrojen geri bırakım reaksiyonları.....	49
Çizelge 2.8. Yakıt pillerinde anottaki reaksiyonlar.....	50
Çizelge 2.9. Yakıt pillerinde katottaki reaksiyonlar.....	51
Çizelge 2.10. Ticari metalik köpük malzemelerin bazı özellikleri.....	62
Çizelge 2.11. Uygulanabilir Al köpük malzeme örnekleri.....	63
Çizelge 3.1. Numunelerin sinterleme verileri.....	68
Çizelge 3.2. 200 MPa'da preslenmiş $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ numunesinin zaman-basınç grafiği.....	72
Çizelge 4.1. Mg_2Al_3 , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ alaşımlarının farklı basınçlardaki teorik yoğunlukları, ölçülen yoğunlukları ve poroziteleri.....	78
Çizelge 4.2. Numunelerin 10, 20 ve 30 bar absorpsiyon basınçlarındaki hacim değişimleri.....	79
Çizelge 4.3. Referans hücre basıncı 10 bar olan numunelerin absorpladığı hidrojen hacimleri.....	80

Çizelge 4.4. Referans hücre basıncı 20 bar olan numunelerin absorpladığı hidrojen hacimleri.....	81
Çizelge 4.5. Referans hücre basıncı 30 bar olan numunelerin absorpladığı hidrojen hacimleri.....	81
Çizelge 4.6. Numunelerin 10, 20 ve 30 bar absorpsiyon basınçlarındaki desorpsiyon sonucu oluşan hacim değişimleri.....	83
Çizelge 4.7. Referans hücre basıncı 10 bar olan numunelerin desorpsiyon sonucu elde edilen hidrojen hacimleri.....	84
Çizelge 4.8. Referans hücre basıncı 20 bar olan numunelerin desorpsiyon sonucu elde edilen hidrojen hacimleri.....	84
Çizelge 4.9. Referans hücre basıncı 30 bar olan numunelerin desorpsiyon sonucu elde edilen hidrojen hacimleri.....	85
Çizelge 4.10. XRD alüminyum kart listesi.....	85
Çizelge 4.11. XRD magnezyum kart listesi.....	86
Çizelge 4.12. XRD Mg_2Al_3 kart listesi.....	86
Çizelge 4.13. Mg_2Al_3 numunelerinin XRD sonuçları.....	87
Çizelge 4.14. $Mg_{17}Al_{12}$ numunelerinin XRD sonuçları.....	88
Çizelge 4.15. %90 Mg %10 Al numunelerinin XRD sonuçları.....	88

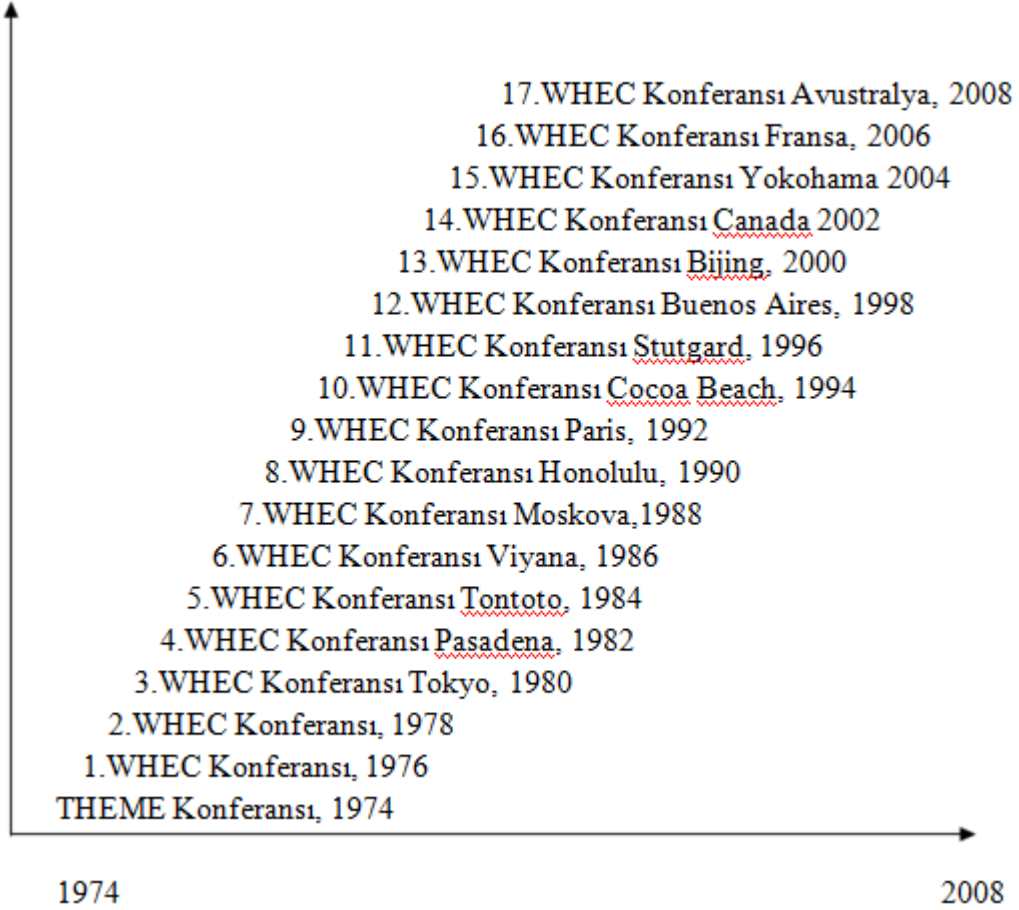
1. GİRİŞ

Avrupa’da 18. ve 19. yüzyıllarda yeni buluşların üretime uygulanması ve buhar gücüyle çalışan makinelerin makineleşmiş endüstriyi doğurması, bu gelişmelerin de Avrupa’daki sermaye birikimini arttırmasıyla endüstri devrimi gerçekleşmiştir. Bu devrimden sonra ekonomik gelişmede enerji bakımından beş ayrı dalgalanma meydana gelmiştir. 1750-1825 yılları arasında ilk dalgalanmanın enerji kaynağı kömür olmuştur. 1825 yılından 1860 yılına kadar ikinci dalgalanmada ekonomik gelişmeyi elektrik hızlandırmıştır. 1860 ila 1910 yıllarında üçüncü dalgalanmada elektriğin etkisi yanında petrol ortaya çıkmıştır. Dördüncü dalgalanma 1910-1970 yılları arasında olmuş ve nükleer enerji yeni bir kaynak olarak geliştirilmiştir. 1970’den sonra ne zamana kadar devam edeceği bilinmeyen yeni bir dalgalanma devam etmektedir. Bu dalgalanmayı en çok etkileyen ve adını en çok duyuran hidrojen enerjisidir.

Hidrojenin depolanması tüm dünyayı ilgilendiren bir durumdur. Dünyanın gelişmiş devletleri bu konuda çok ciddi boyutta araştırma yapmaktadır. Hidrojen enerjisi geliştirme hareketinin başladığı yıllara kadar insan sağlığı ve çevreye olan olumsuz etkilerine rağmen geleneksel yakıtlar devletlerce desteklendi. Bu çalışmalar başladıktan sonra hidrojen enerjisinin önemli bir yöntem, birçok uygulama için uygun ve enerji alanında birçok yönden eşsiz özelliklere sahip olduğu görüldü. İlk olarak 1976 yılında Miami’de yapılan WHEC konferansının, ikişer yıl arayla dünyanın diğer önemli merkezlerinde gerçekleştirilerek devamına karar verildi.

Son 30 yıl içerisinde yapılan çalışmalarla birçok alanda faaliyet gösterilmiş Şekil 1.1’de sırasıyla verilen kentlerde hidrojen enerjisinin temel ve özel uygulamaları ile ilgili çeşitli organizasyonlar düzenlenmiş, periyodik olarak The International Journal of Hydrogen Energy (IJHE) ve International Association for Hydrogen Energy (IAHE) dergileri yayınlanmaya başlanmıştır. Sadece İngilizce değil diğer birçok dilde yayınlar yapılmış, THEME ve WHEC konferanslarının yayınları, temel dillerde 45 cilt olarak

yayınlanmış, bu konu ile ilgili bilgilerin alınabileceği konferanslar, yayınlar, aktiviteler, üyeler, organizasyonlar vs internet sitesi (www.iahe.org) kurulmuştur (Veziroğlu 2000).



Şekil 1.1. Uluslararası Hidrojen Konferansları

Hidrojen enerjisinin son zamanlarda Türkiye’de öneminin gittikçe artmasından dolayı kongreler düzenlenmiştir. İlk önce 2002 yılında ulusal hidrojen kongresi (UHK) düzenlenmiştir. Bu kongreden sonrada 2003 ve 2006 yıllarında 2. ve 3. kongreleri yapılmıştır. Miami Üniversitesi Temiz Enerji Araştırma Enstitüsü Direktörü, Dünya Hidrojen Enerjisi Konseyi Başkanı ve Birleşmiş Milletler Sınâî Kalkınma Teşkilatı (UNIDO) ve Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Araştırma Merkezi (IHEC) Direktörü olan Prof. Dr. Nejat VEZİROĞLU’nunda katkılarıyla İstanbul’un hidrojen enerjisi merkezi olarak seçilmesinden sonra ulusal kongreler uluslararası olarak devam etmiştir. International Hydrogen Energy Congress (IHEC) adında ilk önce 2005 yılında

ve daha sonrada 17-19 Temmuz 2007 tarihinde 2. defa uluslararası hidrojen enerjisi kongresi düzenlenmiştir.

Son yıllarda fosil yakıtların ömürlerinin azalması ve çevreyi kirletmesi nedeniyle de dünyayı etkileyen küresel ısınma sorunu, temiz enerji kaynaklarına hızlı bir yönelimi gerçekleştirmiştir. Bu amaçla hidrojen enerjisi, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, biyoenerji ve jeotermal enerji alanlarında çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu hidrojeni esas almakta ve hidrojenin üretimi, depolanması ve değişik amaçlar için kullanımı ana çalışma konularını oluşturmaktadır. Hidrojenin yakın gelecekte beklenen yaygınlıkta kullanılabilmesi için hidrojenin etkin tarzda depolanması çözüm bekleyen sorunlar arasındadır. Hidrojenin metal hidrür olarak depolanabileceği, depolanan hidrojenin basınç/sıcaklık değişiklikleri ile arzu edildiğinde serbest bırakılabileceği bilinen bir husustur. Bu tür sistemlerde amaç birim hacimde olabildiğince yüksek miktarda hidrojeni gene olabildiğince düşük malzeme yoğunluklarında elde edebilmektir. Günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojenin önemini daha da arttırmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrojen

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Atomik sembolü H olan hidrojenin atom ağırlığı 1,00797, atom sayısı 1 olup en basit ve en hafif elementtir. Hidrojen doğada en çok bulunan element olmasına rağmen, hafifliği sebebi ile atmosfere yükselip orada serbest kaldığından, yeryüzünde serbest halde çok az bulunur (Haşimoğlu vd 2000). Atmosferin çok küçük bir bileşenidir ve yeryüzünde yaklaşık 0,5 ppm bolluكتadır. 2500 km'nin üzerindeki atmosferin hemen tamamı hidrojendir. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısıнын yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Evrenin tamamındaki atomların %90'ı ve evren kütlelerinin %75'i hidrojendir. Dünyada da hidrojen, bileşiklerde diğer elementlerden daha fazla bulunur (tr.wikipedia.org).

Fiziksel Özellikleri

- Renksiz
- Kokusuz
- Doğadaki en basit atom yapısına sahip
- -252,77°C'de sıvı hale getirilebilir
- Havadan 14,4 kez daha hafiftir.
- Yoğunluğu havanın 1/14 ü, doğal gazın ise 1/9 u, sıvı halde benzinin 1/10'u dur.
- Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır.
- Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir.
- Üst ısı değeri 140,9 MJ/kg, alt ısı değeri 120,7 MJ/kg.
- 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir.

- Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır.
- Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır.

Kimyasal Özellikler

- Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur.
- Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır.
- Hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur.
- 5000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde birde nötron bulunur (döteryum).
- Döteryum ile oksijen birleştirilmesinden elde edilen suya ağır su denir.
- Çekirdeğinde iki nötron bulunan izotopu (trityum) hidrojen bombası yapımında kullanılır (obitet.gazi.edu.tr).

Hidrojenin diğer yakıtlara göre sahip olduğu enerji oldukça yüksektir. 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenin benzin ve metan arasındaki yakıt özelliklerinin kıyaslanması Çizelge 2.1'de verilmiştir. Buna karşın, enerji olarak kullanılabilmesi için doğadaki bileşiklerden ayrıştırılması gerekir. Üretilmesi de göz önünde bulundurulduğunda petrol gibi hazır yakıtlar kadar kârlı değildir. Ancak hidrojenin diğer yakıtlardan önemli bir farkı, güneş veya rüzgâr enerjisinin yardımıyla sudan üretilmesi ve kullanıldığında tekrar suya dönüşebilmesidir. Bu özellik hidrojenin herkesin üretimine ve kullanımına açık bir yakıt olmasını sağlar.

Çizelge 2.1. Hidrojen Benzin ve Metanın Yakıt Özellikleri (obitet.gazi.edu.tr)

	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk , (kg/m ³)	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu (cm ² /s)	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçta özgül ısısı, (J.g/K)	1,20	2,22	14,89
Hava da ateşlenme sınırı (% hacim)	1,0–7,6	5,3–15,0	4,0–75,0
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	228–471	540	585
Hava da alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045
Patlama enerjisi (g.TNT . k/j)	0,25	0,19	0,17
Alev yayılması (emisivitesi), (%)	34–42	25–33	17–25

2.1.1. Hidrojenin kullanım alanları

Hidrojen birçok uygulama için enerji taşıyıcısıdır. Fosil yakıtların kullanıldığı her yerde kullanılabilir. Enerji taşıyıcısı olarak petrolün işlenmesinde, roketlerde, kaynak alevi olarak, ulaşım araçlarında yakıt olarak, elektrik üretiminde, buhar üretiminde ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının haricinde katalitik hidrojenlemede, amonyak sentezinde, metil alkol sentezinde, bitkisel yağların katılaştırılmasında, yağ asitlerinden alkol eldesinde, yapay iplik eldesinde, ilaç üretiminde, gıda sanayinde, hidroklorik asit üretiminde, ticari gübrelere azot bağlanmasında, metalürjide ve daha birçok uygulamada hidrojen kullanılmaktadır.

Hidrojenin üstün özellikleri onu yakıt olarak hem içten yanmalı motor enerjili araçlar, hem de elektrik enerjili araçlar için uygun kılmaktadır. Üstün çevresel özelliklerinin yanında ürününün su olması şehir içinde kullanılan dur-kalk tipi araçlar için de uygun ve verimli kılmaktadır. Japon Mazda Corporation şirketinin raporunda Wankel Engines için hidrojenin en iyi yakıt olduğu belirtilmiştir. Hidrojen yakıt pillerinin verimli olması elektrik arabalarında ortaya çıkan düşük ivme, düşük hız ve kısa sürüş aralığı gibi sorunların üstesinden gelmektedir. BMW, Ford, Mazda, Honda, Toyota, Nissan gibi

önemli araba şirketleri hidrojen yakıtlı araçların motorlarının geliştirilmesi ve pazarlanması konusunda çalışmaktadır.

Hareket özellikleri ve yüksek verimin su altında daha çok yolculuk edebilme olanağı sağlaması, hiçbir zararlı kimyasal oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı Alman Deniz Kuvvetleri denizaltı yapımına hidrojen yakıt pili enerji tesislerinin de dâhil edilmesine karar vermiştir. Ayrıca Avusturya, Kanada ve İtalyan Deniz Kuvvetleri de hidrojen yakıt tesislerini denizaltı araçlarında denemektedirler. Daha önce bahsedilen özelliklerinden dolayı hidrojen deniz üstü taşımacılığı için de doğru yakıttır.

1974'den önce hidrojen Sovyetler Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri tarafından roketlerde kullanılmıştır. Şimdilerde ise U.S.A, Çin, Japonya ve Hindistan gibi uzay programı olan diğer ülkeler de diğer üstün özellikleri yanında en hafif yakıt olması özelliğinden dolayı hidrojeni uzay programlarında en önemli yakıt olarak kullanmaktadırlar.

Hafifliği ve mükemmel yanıcılığı nedeniyle hidrojen uçaklar için de ideal yakıttır. İlk olarak 1956'da Pratt & Whitney tarafından geliştirilen hidrojen yakıtlı turbo jet motoru ile bazı bilgiler edinilmiş ve 1974'den sonra da hidrojen yakıtlı uçakların faaliyetleri artmıştır. 15 Nisan 1988'de ilk yolcu uçağı hidrojen yakıtlı motorla Moskova yakınlarında uçurulmuştur. Topalev 155 Amerikan Boeing 727'ye eşdeğer biri hidrojenle diğeri jet yakıtıyla çalışan iki motor, bir sıvı hidrojen tankı ve bir hidrojen kaynak ve kontrol sistemiyle donatılmıştır. Uçak jet yakıtıyla havalanmış ve karaya indirilmiştir. Hidrojen ise sadece yolculuk esnasında kullanılmıştır. Şimdi ise Rusya ve Topalev Enstitülerinin çeşitli havacılık kuruluşları, Topalev 204 olarak adlandırılan, tümüyle hidrojen yakıtlı, süpersonik yolcu uçağı tasarımı ve geliştirilmesi üzerinde çalışmaktadırlar.

Hidrojenin diğer önemli özelliklerinden birisi de metallerle ve alaşımlarla kolayca birleşerek hidrürler oluşturmasıdır. Sıcaklık ve basınç karakteristikleri farklı metal ve

alaşımlar için farklılık gösterir. Hidrojenin bu özelliğinden ısı pompası, klima, bataryalarda yararlanılmaktadır.

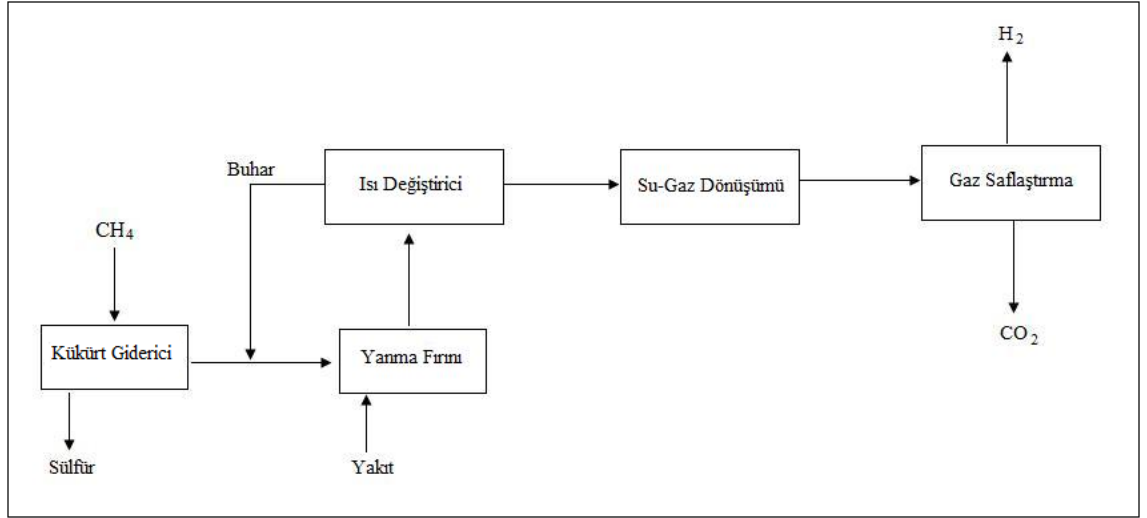
Hidrojenin önemli bir diğerk zelliğise kk miktarlarda paladyum ve platin gibi katalizörlerin varlığında alevsiz veya katalitik yanmasıdır. Katalitik yanmanın, çevresel uygunluğunun yanı sıra güvenli ve verimli olması özellikleri kullanılarak fırınlar, ocaklar, su ısıtıcıları, kaloriferler gibi birçok ticari uygulamaları geliştirilmiştir (Kaya 2005).

2.1.2. Hidrojen retimi

Doğada bileşik halinde bol miktarda bulunan hidrojen serbest halde bulunmadığından, doğal bir enerji kaynağı değıildir. Hidrojen, birincil enerji kaynakları ile değıişik ham maddelerden (bitkiler, su, kömür veya doğal gaz gibi) retilabilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemi yer almaktadır. Aslında hidrojen kullanımı sonucunda açığı çıkan enerji, üretimi sırasında yatırılan enerjidir. Bu nedenle hidrojenin nasıl üretildiği büyük önem taşımaktadır. Hidrojen sudan, fosil yakıtlardan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından birçok yöntemle retilabilmektedir. Bu yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

A. Doğal gazın buhar reformingi

Hidrokarbonların (oğunlukla doğal gaz) hidrojen üretimi için yaygın kullanımı prosesi ekonomik olarak çok verimlidir. Geleneksel buhar reforming prosesinin basitleştirilmiş temel akış diyagramı şekil 2.1’de gösterilmiştir (Steinberg and Cheng 1988).



Şekil 2.1. Doğal Gazın Buhar Reforminginden Hidrojen Üretimi Blok Diyagramı (Veziroğlu and Barbir 1998)

Proses temel olarak üç adımdan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi gaz jenerasyon sentezi, ikinci adım su-gaz dönüşümü ve üçüncü adım da gaz saflaştırılmasıdır. Hammadde, örneğin doğal gaz, proses buharı ile karıştırılır ve alaşımlı çelik tüplerin bir sistemi içinde bulunan nikel bazlı katalizörler üzerinde reaksiyona sokulur. Katalizörü korumak için doğal gaz yanma fırınına besleme yapılmadan önce desülfürize edilir. Reformırda aşağıdaki reaksiyonlar yer alır.



Reforming reaksiyonu endotermiktir. Fuel oil veya doğal gazın yanmasıyla sağlanan enerjidir. 700-925°C reaksiyon sıcaklığı vardır. Gaz sentezi sonucunda reformırdan H₂, CO, CO₂ ve CH₄ gaz karışımı ayrılır. Gaz karışımı reformırdan geçtikten sonra yaklaşık 350°C'ye soğutulur ve su-gaz değişim reaktöründe hidrojen üretilir. Soğuyan gaz, gaz saflaştırma ünitesine geçerek CO₂ uzaklaştırılarak, kalan CO ve diğer safsızlıkları giderilerek hidrojen saflaştırılır (Veziroğlu and Barbir 1998).

B. Kısmi oksidasyon

Bu yöntemde hidrojen, hidrokarbonların katalitik olmayan kısmi oksidasyonundan (örneğin gazifikasyon) elde edilir. Bu teknikte sıkıştırılabilen veya pompalanabilen hidrokarbon kaynağı kullanılmaktadır. Bu dönüşümün kullanıldığı Texaco gazifikasyon ve Shell gazifikasyon süreci olmak üzere iki ticari teknoloji vardır. Bu sayılan teknolojilerden başka, birçok hidrojen üretim teknolojisi mevcuttur. Ancak bu süreçlerin çoğu gelişme aşamasındadır (Eral 1998).

C. Doğal gazın ısı ile parçalanması

Doğal gazın ısı ile bozunması lastiğin dış kauçuğunu pişirmek için karbon siyahı üretilmesinde, pigmentler için ve matbaa endüstrisi için birçok yıldır uygulanmaktadır. Bir metan-hava alevinde alev sıcaklığını 1400°C'ye yükseltmek için ateş tuğlaları kullanılır. Hava olmadan sadece metan yakıldığında ise sıcaklık ateş tuğlasıyla yaklaşık 800°C'ye kadar düşmektedir. Mikron boyuttaki karbon parçacıkları ise paket filtrelerde toplanır. Proses genellikle çift fırınlıdır. Fırınların birisi karbon siyahını üretirken diğeri ısı yükseltmektedir. Çalışma sürekli sabit yatak reaktörde doğal gazın termal olarak parçalanmasıyla yapılır (Pohleny and Scott 1966).

Yan ürün (karbon siyahı) değerli olduğu için hidrojen üretimi için bu prosesin ekonomisi uygun görünmektedir. Bu prosesin, karbon siyahı sonra yakıt olarak kullanılmadığında CO₂ üretimi olmadan sadece hidrokarbonlardan hidrojen üretim prosesi olarak kullanılması dikkate alınmalıdır (Veziroğlu and Barbir 1998).

D. Kömürün gazlaştırılması

Kömür gazlaştırılması işlemi, toz haline getirilmiş kömürün atmosferik basınç altında oksijen ve buhar ile hızlıca parçalanarak oksidasyona uğratılmasıdır. Kömür su buharı ile tepkimeye girerek $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ reaksiyonunu oluşturur. Bu tepkime sonucunda CO gazının yanında CO₂ gazı da oluşmaktadır. Daha sonra bu karışım

saflaştırılarak hidrojen elde edilir. Kömürün ucuz olması ve kömürden yüksek verim elde edilmesine rağmen kömürün gazlaştırılarak hidrojen üretimi pahalı olmaktadır.

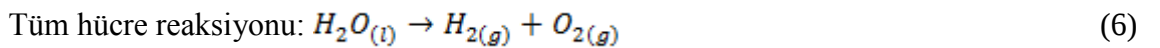
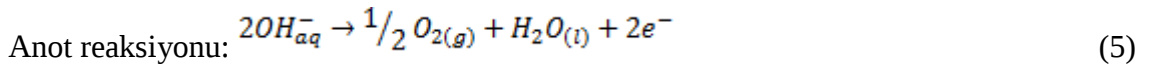
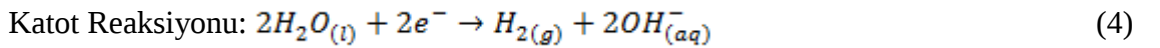
E. Biokütleden hidrojen üretimi

Biokütleden hidrojen bir gazlaştırma işlevi ile elde edilebilir. Biokütle bir reaktör içinde yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme alınır. İşlem sonunda hidrojen, metan, CO₂, CO ve nitrojen elde edilir. Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir. Tüm sistem biokütle hazırlama birimi ve reaktör tasarımı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer.

F. Sudan hidrojen üretimi

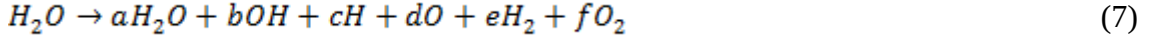
1. elektroliz

Elektroliz suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijene ayrılması işlemidir. Bu işlem hidrojen üretimi için en basit yöntemdir. Suyun elektrolizi atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında yapılmaktadır. Elektroliz işlemi, bir hücrenin içerisine elektrolit olarak adlandırılan iletken sıvının içerisine iki adet metal elektrot daldırılarak bunların üzerinden verilen akım ile yapılmaktadır. Bu akım sayesinde anottan oksijen ve katottan da hidrojen gazı olarak çıkacaktır. Oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



2. suyun direkt ısıl bozunması (termoliz)

Su termal olarak 2000 K sıcaklığının üzerinde ayrılabilir. Bu ayrışma aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.



Ayrışma işleminin sadece %1’lik kısmı 2000 K de,%8,5’i 2500 K de ve %34’ü 3000 K de gerçekleşir. Gazların karışım ürünü oldukça yüksek sıcaklıklardadır. Bu işlemin en büyük problemi reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan malzemelerin bu sıcaklığa dayanamamasıdır. İleriki yıllarda daha yüksek sıcaklıklara dayanan malzemeler bulundukça bu yöntem daha yaygınlaşabilir.

3. termokimyasal dönüşüm

Hidrojenin termokimyasal üretimi termoliz için gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal parçalanmasına izin verir. 1960’ların ortalarından bu yana hidrojen eldesi için 2000-3000 civarında termokimyasal çevrim bulunmuştur. Ancak bunlardan sadece 20-30 kadarı günümüzde hidrojen üretimi için kullanılabilir durumdadır. Bunlardan bazıları sülfürik asit-iyot çevirimi, hibrid sülfürik asit çevirimi, hibrid sülfürik asit-hidrojen bromür çevirimi ve kalsiyum bromür-iyot oksit çevirimidir.

Sıcaklığa bağlı olarak değişmekle beraber bu yöntem ile oldukça yüksek (%40-%50) verim elde etmek mümkündür. Ancak kimyasalların saldıdığı toksik atıklar ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerde oluşan korozyon problemi metodun gelişmesi için çözülmesi gereken problemler arasında yer almaktadır.

4. fotoliz

Fotoliz sudan hidrojen elde etmek için enerji kaynağı olarak gün ışığını kullanan bir sistemdir ve foto biyolojik sistemler, fotokimyasal çeviriciler veya foto elektrokimyasal hücreler ile desteklenebilir. Bu yöntemle ilgili yeni ve cesaretlendirici çalışmalar yapılmaktadır.

2.1.3. Hidrojenin depolanması

Hidrojen hem sıkıştırılmış gaz olarak hem de sıvı olarak depolanabilir. Ayrıca, kimyasal veya fiziksel olarak metal hidritler, kimyasal hidritler, cam mikro küreler ve kreyojenik adsorberler gibi diğer maddelerle birleşmesiyle de depolanabilir. Hidrojenin farklı tiplerde depolanması, depolama ebadı ve uygulamasına bağlı olarak farklılıklar gösterebilir;

1. sabit geniş depolama sistemleri: Bu sistemler tipik olarak hidrojen üretim alanı veya boru hattının başlama veya bitmesinde ve diğer taşıma yollarında depolama aracıdır.

2. sabit küçük depolama sistemleri: Bu sistemler yayılmada veya son kullanıcı seviyesinde kullanılır. Endüstriyel bir ünitenin isteklerini karşılamak için kullanılan depolama sistemini örnek verebiliriz.

3. dağıtım ve taşıma için depolama sistemleri: Bunların her birisi sıvı hidrojen tankerleri, büyük hacimli taşıyıcılar gibi büyük kapasiteli araçları ve gaz ve sıvı hidrojen kamyon treylerleri gibi küçük sistemleri içerir.

4. araç tankları: Bu tanklar, yol araçları için yakıt olarak hidrojen depolamak için kullanılır.

Hidrojenin düşük yoğunluğundan dolayı depolanması nispeten büyük hacimler gerektirir. Hidrojenin depolanması hem yüksek basınçlar (bundan dolayı ağır tanklara ihtiyaç vardır) hem de aşırı derecede düşük sıcaklıklar ile ve/veya diğer maddelerle (hidrojenin kendisinden çok daha ağır) birleşmesiyle ilişkilidir. Çizelge 2.2’de farklı hidrojen depolama tipleri ile gerçekleştirilebilir depolama yoğunlukları gösterilmiştir (Veziroğlu and Barbir 1998). Ayrıca, Çizelge 2.6’da da depolanan hidrojenin ağırlıkça miktarı ve enerji yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrojen depolama tipleri ve yoğunlukları (Veziroğlu and Barbir 1998).

Depolama Tipi	kg H₂/kg	kg H₂/m³
Büyük hacimde depolama (10²-10⁴ m³ geometrik hacim)		
Toprak altında depolama	-	5-10
Sıkıştırılmış gaz halinde depolama	0,01-0,014	2-16
Metal hidritler	0,013-0,015	50-55
Sıvı hidrojen	~1	65-69
Sabit küçük depolama (1-100 m³ geometrik hacim)		
Sıkıştırılmış gaz silindir	0,012	~15
Metal hidritler	0,012-0,014	50-53
Sıvı hidrojen tankı	0,15-0,50	~65
Araç tankları (0,1-0,5 m³ geometrik hacim)		
Sıkıştırılmış gaz silindir	0,05	15
Metal hidritler	0,02	55
Sıvı hidrojen tankı	0,09-0,13	50-60

Yapılan araştırmalar sonucunda, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının, hidrojen üretiminde maliyeti düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağı ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için geçerli bir alternatiftir.

Hidrojenin depolanabilirliği, belki de en önemli özelliğidir. Günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojenin önemini daha da arttırmaktadır. Bir örnek verilecek olursa; eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorunu büyük ölçüde çözülmüş olurdu. Hatta hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkelerin bu doğrultuda programlar başlattığı bilinmektedir. Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli çalışmasını esas almakta, ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır.

Buna rağmen hidrojenin en hafif element olması, depolanma açısından sorun oluşturmaktadır. Bu sorunun önüne geçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (tr.wikipedia.org). Birçok hidrojen depolama yöntemi vardır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

A. Toprak altında hidrojen depolama

Gelecek hidrojen temin edecek sistemler bugünün doğal gaz temin eden yapılarına benzemektedir. Toprak altında hidrojenin depolanmasında petrol ve doğal gaz yataklarından boşaltılan akiferler, mağaralar ve insan yapımı mağaralar teknolojik ve ekonomik olarak uygulanabilir gibi görünmektedir (Taylor *et al.* 1986).

B. Basınçlı gaz halinde depolama

Bu depolama, oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı tanklar ile yapılmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada, tankın ağırlığına, dolayısıyla da tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı harcanır. Gaz olarak depolama, depolama ağırlığının önemli olmadığı sabit sistemlerde veya kısa mesafede kullanılacak araçlarda uygundur (Ün 2003; Franzky 2002).

C. Düşük sıcaklıklarda (dondurulmuş) sıvı halinde depolama

Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2,7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik, tank ve izolasyon dâhil, ağırlıkça %16 hidrojen depolar. Ayrıca, sıvılaştırma yakıtın enerji içeriğinin %40'ı kadarını gerektirir. Diğer bir dezavantaj, izolasyona rağmen ısının tanka sızmasıdır. Bu sızma sonucunda hidrojen buharlaşır. Ancak basınçlı tank kullanılarak bu problem çözülebilir, ama bu da ağırlığı ve boyutu artırır (Kaya 2005).

D. Karbon nanotüplerde depolama

Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok-duvarlı tüplerde üretilmektedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K), nanotüpler de mevcuttur (Hirscher *et al.* 2002).

Bu teknik, hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süper aktif grafit yüzeyine depolar. Bazı uygulamalarda soğuk ortam, bazılarında oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem ağırlıkça %4 hidrojen depolar. Bu verimin %8'e çıkması beklenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gazın depolanmasına benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulur. Grafit ek ağırlık getirmesine rağmen, aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir (Kaya 2005).

E. Cam mikro kürelerde depolama

Bu yöntemde küçük, içi boş, çapları 25 ila 500 mm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1 mm olan cam küreler kullanılır. Bu mikro küreler 200-400°C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerinin

içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğuunda, hidrojen kürelerin içine hapsolur. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar. Bu depolama yöntemi, otomobil sektörü gibi hidrojenin gaz olarak kullanımının gerektiği sektörlerde oldukça uygundur. Ancak küreciklerin basınç altında çatlamaları, bu prosese dezavantaj getirmektedir (Kaya 2005).

2.1.4. Metal hidrürlerde hidrojen depolama

Metal hidrürler ileride ayrı bir bölüm olarak bahsedildiğinden burada sadece hidrojenin depolanmasında en çok kullanılan elementlere değinilmiştir. Hidrojenin depolanmasında en çok kullanılan elementler şunlardır;

A. Alüminyum

Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renkte sünek bir metaldir. Bu renk, havaya maruz kaldığında üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Atom numarası 13 tür. Alüminyum, zehirleyici ve manyetik değildir. Kıvılcım ıkarmaz. Saf alüminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 megapascal (MPa) iken alaşımlandırıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar. Yoğunluğu, eliğin veya bakırın yaklaşık üçte biri kadardır. Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Çok stn korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayinde geniş kullanım alanı bulur (tr.wikipedia.org). Metal köpüklerin ana maddesidir.

B. Bor

Bor elementi periyodik tablonun üçüncü grubunun başında bulunur. Atom numarası, 5 atom ağırlığı $10,81 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 2079°C ve kaynama noktası 2550°C olan siyah renkte, metal ametal arası özelliklere sahiptir. Oksijenle bağ kurmaya yatkın olduğu için bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Bu elementlerin hidrojen depolama özellikleri ileride bahsedileceğinden burada sadece kimyasal ve fiziksel özelliklerinden bahsedilmiştir.

C. Magnezyum

Magnezyum, gümüş beyazlığında bir metaldir ve genellikle alaşım maddesi olarak, yani başka metallerle karıştırılarak kullanılır. Kimyasal simgesi Mg, atom numarası 12; atom ağırlığı 24,312 olan bu element en hafif metallerden biridir ve bu özelliğiyle önem kazanmıştır. Toz halindeki magnezyum kolayca tutuşur ve parlak bir alevle yanar (tr.wikipedia.org).

Magnezyum, hidrojen depolayıcı alaşımlarda oldukça çok kullanılmaktadır. Kendi ağırlığının %7,6'sı kadar hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Bu kapasite magnezyumun farklı alaşımlarıyla artırılabilir. Hidrür halinde $1,45 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuyla metal-hidrür sistemlerinde ön plana çıkmaktadır. Fakat kullanımında ki en önemli engel reaksiyonun $400\text{-}450^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır (Güvendiren ve Öztürk 2003).

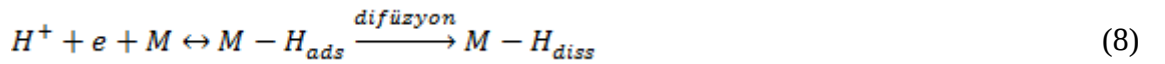
D. Titanyum

Titanyum metali ilk olarak 1791 yılında William Gregor tarafından bulunmuştur. Atom numarası 22 ve atom ağırlığı $47,867 \text{ g/mol}$ 'dür. Titanyum metali hemen hemen bütün silikat taşlarında (TiO_2), ilmenit (FeTiO_3) mineralinde ve boksitte bulunur. Güç ve dayanım açısından çelikten daha sağlam, ağırlık açısından alüminyum ile

kıyaslanabilecek kadar hafif, bilinen bütün metaller arasında en yüksek korozyon dayanımına sahip, neredeyse bütün kimyasal etkilere karşı dirençli bir metaldir. Titanyum, uzay mekiği ve uçak gövdelerinde, boya ve plastik sektöründe, tıpta genellikle protez, cerrahi aletlerde, mimarlıkta çatı ve cephe kaplamasında, diş hekimliğinde diş implantı malzemesi olarak kullanılmaktadır (tr.wikipedia.org). Titanyum hidrojen depolayıcı alaşımlarda tek başına kullanılmamaktadır. Fakat metal köpüklerde TiH_2 alaşımı halinde köpük yapıcı madde olarak kullanılmaktadır.

2.1.5. Hidrojen atomunun metaller içerisinde çözünürlüğü

Hidrojen atomu metaller üzerinden atomik hidrojen olarak geri salınır. Başlangıç olarak metal yüzeyine adsorbe edilir. Adsorbe edilmiş halden çözünmüş hale ilk atomik tabakanın altındaki atomlar arasındaki boşluklara geçer. Bu çözünmüş halden hidrojen yığın içine yayılır. Ancak hidrojenin büyük bir kısmı geri salınarak moleküler hidrojeni oluşturmak üzere birleşir ve atmosfere veya çözelti içerisine kaçar. Hidrojenin yayılım şeması şu şekilde gösterilebilir.



Burada ads ve diss indisler adsorbe ve dissorbe (çözünmüş) olmuş anlamındadır. M metali simgeler. Hidrojenin metal içerisine çözünmesi hızlı bir prosestir. Çözünmüş hidrojen normal olarak daha büyük atomik boşluklar mevcut olmadığı sürece kristal yapı içerisindeki mevcut boşluklarda bulunur. Yayılmadaki en yavaş adım (çözünme ve difüzyon içeren) difüzyon prosesidir. Kim ve Wilde (1972) deneysel olarak hidrojenin Ferrovac E demirinin içine absorpsiyonun hız sabiti k' 'yi bir elektrokimyasal yöntemle belirlemişlerdir. k değeri oda sıcaklığında $2,53 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kabataslak bir kıyaslama ile Franklin ve Bayerlein hidrojenin giriş tarafında $k_{\theta H} \gg -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$

D'nin Armico demiri için $6,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ NaOH çözeltisi içerisine NaCl, Na_2S ve NaCN ilave ederek veya etmeden demir içine hidrojen absorpsiyonu için hız sabiti değerini belirlemişlerdir. NaOH çözeltisinin tek başına olması durumunda k_{abs} 'nin değeri $1,56 \text{ s}^{-1}$

olmuştur. Bu yüzden hidrojen absorpsiyonu veya çözünmesi hidrojenin difüzyon prosesinden daha hızlıdır.

Hidrojen molekülünün metaller içerisindeki çözünürlüğü 10^{-8} 'den 10^{-1} g-at/cm³ aralığında değişmektedir. Hidrojen molekülünün çözünme ısısı temel alındığında metaller hidrojen molekülünün endotermik veya ekzotermik absorplayıcı olarak sınıflandırılırlar. Atomik hidrojen için bütün metaller ekzotermik absorplayıcılardır.

Li, Ti, Zr, Ca, Ba, Ne, Ta, Nb ve La gibi pek çok metal ikili hidrit oluştururlar. Demir hidrojen atomu için oldukça düşük çözünürlüğe sahiptir. Fakat hidrojen kırılgenliğinden dolayı en çok zarar gören elementtir. Os, Ir, Pt, Rh, W, Mo, Co hidrojenin düşük seviye çözünürlüğüne sahiptir. Normalde nikel 10^{-6} g-at/cm³ seviyesinde düşük çözünürlüğe sahipmiş gibi davranır. Bunun ile birlikte bazen hidrit oluşturma metali olarak sınıflandırılır. Pd özel bir durumdadır uzun süreden beri d bandındaki boşluklara dayalı olarak 0,55 H/Pd sınırında bir çözünürlüğe sahip olduğu sanılmaktaydı. Baranowski ve arkadaşları 20000 atm'de oldukça büyük bir H₂ basıncında PdH şeklinde üretilbileceğini göstermişlerdir.

2.1.6. Hidrojen yayılımının, hidrojen değişim reaksiyonunun mekanizması ile ilişkisi

Bir metal kristal yapısına giren H'nın akısı yüzey üzerindeki kaplam ile orantılıdır. h.d.r (hidrojen değişim reaksiyonu) için iki temel mekanizma vardır.

1. Boşalma-birleşme mekanizması



2. Boşalma elektrokimyasal desorpsiyon mekanizması



Hidrojen adsorbe olmuş hali oldukça yaygın bir faktördür. Bu beklenebilir bir durumdur. Çünkü atomik H'ın metaller üzerine adsorpsiyonunun oldukça yüksek bir serbest enerji değişimi vardır ve yüzey üzerindeki bölgelerde kolayca bulunabilir. H'ın metaller içerisinde çözünme prosesi şöyle gösterilebilir.



Deneysel olarak bunun difüzyondan daha hızlı bir proses olduğu bulunmuştur. Bu yüzden tüm yayılım prosesinde denge içinde olduğu kabul edilebilir. Böyle bir durumda kinetik eşitlik

$$k_d \theta = k_{-d} C_0 \quad (14)$$

Burada C_0 büyük H'ın çözünürlüğüdür. C_0 çözünürlüğü böylece H kaplam θ ile direkt orantılıdır.

$$C_0 = \left(\frac{k_d}{k_{-d}} \right) \theta = K \theta \quad (15)$$

Burada K_d reaksiyonu için denge sabitidir. Fe, Ni, Platin, v.s metaller için H'ın adsorpsiyonunun serbest enerjisi MH_{ads} 'ın konsantrasyonu arttıkça azalır. Bundan öte demir gibi metallerde H'ın küçük çözünürlüklerinden dolayı çözünmüş H'ın serbest enerjisi yüzey üzerindeki kaplamdaki değişikliklere rağmen değişmeden kalır. Bütün

bunların sonucu olarak d reaksiyonunun denge sabiti θ arttıkça sürekli olarak değişir. Bütün ihtimallerde ileri doğru adım hızlanacaktır (Bockris *et al.* 1981).

2.1.7. Hidritleme reaksiyonun mekanizmaları ve farklı basamak çeşitleri için reaksiyon hızının açıklanması

Bir parçacık hidritleme reaksiyonunun genel mekanizması aşağıdaki gibidir. Bunlar;

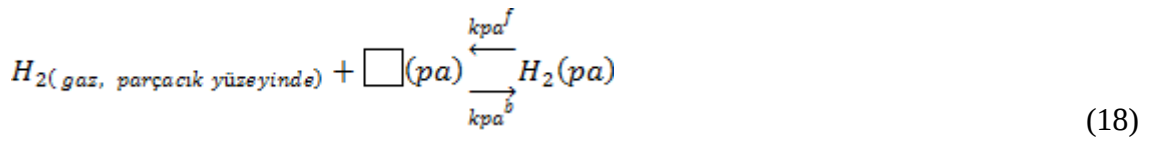
1. Yığın ortamdaki hidrojen metal parçacığının yüzeyine taşınır.

$$H_{2(\text{yığın gaz fazı})} = H_{2(\text{gaz, parçacık yüzeyi yakınlama})} \quad (16)$$

2. Gaz faz ile katı parçacık arasındaki sınır tabakaya hidrojen difüzyonu

$$H_{2(\text{gaz, parçacık yüzeyi yanından})} = H_{2(\text{gaz, parçacık yüzeyinde})} \quad (17)$$

3. hidrojen moleküllerinin katı yüzeyi üzerine fizisorpsiyonu



Burada $\square(pa)$ yüzey üzerindeki boş fizisorpsiyon bölgeleridir.

4. Hidrojen moleküllerinin açılması ve kemisorpsiyon



$\square(ca)$ yüzey üzerindeki boş kemisorpsiyon bölgeleridir.

5. Hidrojen atomlarının yüzeye penetrasyonu



Burada β hidriti temsil etmektedir. r orijinal inorganik materyal çapını, R_0 ise oluşan hidritle birlikte tüm parçacığın çapını göstermektedir. $H\left(\frac{g}{\beta, r} = R_0\right)$ ise R_0 yarıçapındaki parçacık yüzeyinin hemen altındaki H atomlarını temsil etmektedir.

6. Hidrojen atomlarının hidrit ürün tabakasından hidrit/metal ara yüzeyine difüzyonu



Burada α metal veya alaşımları temsil etmektedir.

7. Hidrit üreten kimyasal reaksiyon ve çekirdek oluşumu



Pek çok durumda 1 ve 2 adımları oldukça hızlıdır. 5 ve 6 adımları hızı kontrol eden adımlar olabilir. Çünkü hidrojen atomlarının hidrit tabakasından difüzyonu daha yavaştır (Chou *et al.* 2007).

2.1.8. Depolanan hidrojenin ölçümü

Metaller içindeki hidrojenin belirlenmesinde pek çok yöntem mevcuttur. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Vakum Ekstraksiyonu Gaz Faz Yükleme
- Vakum Ekstraksiyonu ile Elektrolitik Yükleme
- Kütle Spektroskopisi Yöntemi
- Elektrokimyasal Yöntem
- Dâhili Sürtünme Yöntemi
- Lityum Nükleer Mikroprop Yöntemi
- İkincil İyon Spektroskopisi (SIMS)

Bunlardan ilk dört yöntem, hidrojenin metallere nüfuz edilmesinin çalışıldığı durumlar için uygundur. Literatürdeki pek çok nüfuz etme çalışması gaz faz ve elektrolitik yükleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal tekniğin tanımı pek çok yayında mevcuttur. Lazer pulse desorpsiyon yöntemi metaller içindeki hidrojenin mikroskobik dağılımını tahmin etmek için kullanılır. Metaller içindeki hidrojen bakımından SIMS yönteminin kullanışlılığı net değildir. MH_2^+ , MH^+ gibi türlerin oluşumlarını gösterir (Bockris *et al.* 1981).

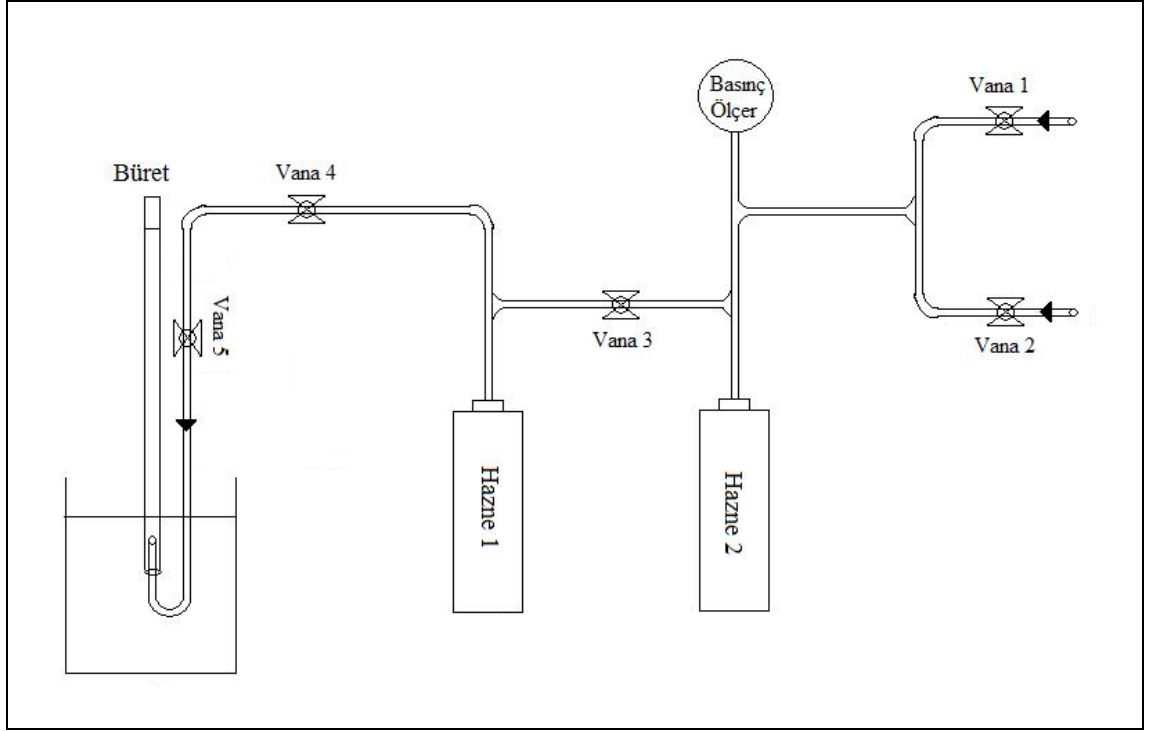
Bu yöntemlerden başka aşağıdaki yöntemler ile de depolanan hidrojen ölçülebilmektedir.

A. volümetrik analiz

Bu yöntemde alaşımların (hidritlerin) depolama kapasitesi ölçülmektedir. Bu işlem için kullanılan deney düzeneği Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

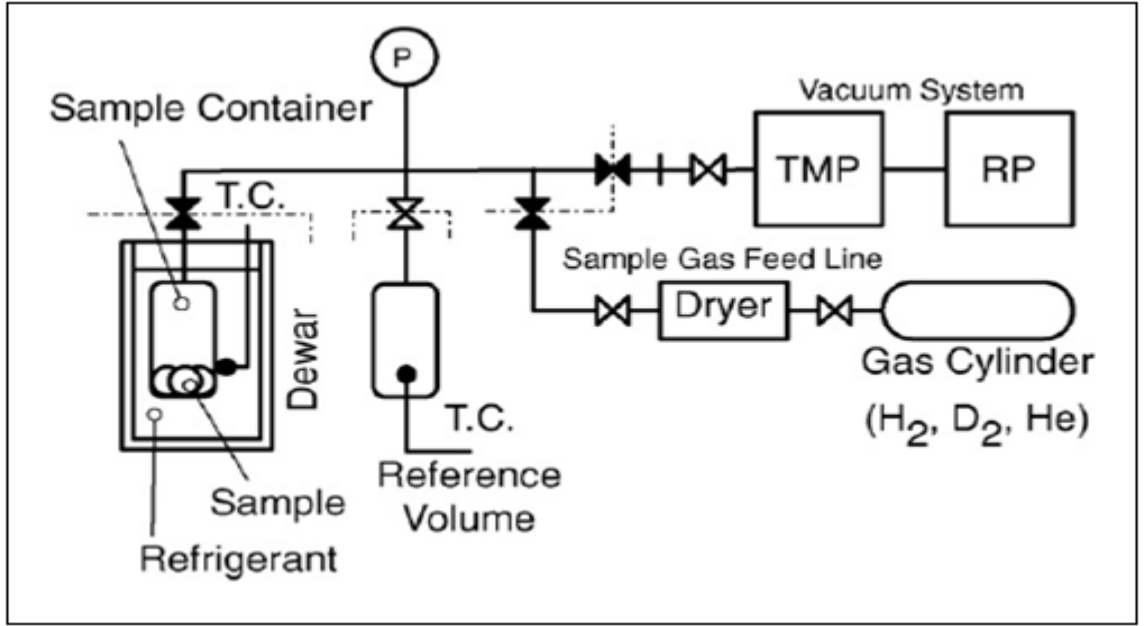
Şekildeki düzenekte 1. hazne numunelerin yerleştirildiği haznedir 2. hazne ise basınç haznesidir. Bu sistemde 4. vana iğne vanası ve diğer vanalar açma kapama vanasıdır. 1. ve 2. hazneler paslanmaz çelikten yapılmış ve 10 cm³ hacminde dir. Bu haznelerin çapı 1 cm ve et kalınlığı 0,5 cm'dir. Basınçölçer 30 bar gösterge çizelgeli ve %0,5 bar hassasiyetindedir. Deneyin ilk aşamasında kalibrasyon işlemi gerçekleştirilir. Kalibrasyon işleminden sonra numunelerden 0,5 g alınıp 1. hazneye konulur. 1. ve 5. vana kapatılarak diğer tüm vanalar açılır ve tüm sistem vakumlanır. Sistemdeki oksijen uzaklaştırılarak, numunelerin oksijeni absorplayıp depolama özelliğini yitirmesini önüne geçilir. Daha sonra 2, 3 ve 4. vana kapatılarak 1. vana açılır. 2. vanaya çalışma basıncının 2 katı basınca ulaşınca kadar hidrojen beslenir. Bu işlemden sonra sadece 3. vana açılarak numunelerin bulunduğu hazneye hidrojen girişi sağlanır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu işlem basınç düşüşü basınçölçerden izlenir ve sabit kalana kadar beklenir.

Su ile dolu büret basınç sabit kaldıktan sonra 3. vana kapatılarak 4. ve 5. vanalar açılır ve 1. hazne içerisindeki hidrojenin boşalması sağlanır. Gaz tamamen boşaldıktan sonra büretteki hacim değişiminden yararlanılarak toplanan hidrojen miktarı ölçülür. Kalibrasyon değeri ile arasındaki fark alınarak absorplanan hidrojen miktarı ml olarak hesaplanır. Absorplanan hidrojenin geri kazanılması amacıyla desorpsiyon işlemine geçilir. Daha önceki aşamada en son olarak, absorplanmayan hidrojenin boşaltılması yapılmıştı. Bu aşamada ise sistem son halini korurken (1, 2 ve 3. vanalar kapalı 4 ve 5. vanalar açık) 1. haznenin altına ısıtıcı yerleştirilir ve içi su dolu bir beher içerisinde ısıtılır. Açığa çıkan hidrojenin toplanacağı büret su ile doldurulur ve büretteki su seviyesi sabit kalıncaya kadar ısıtma işlemine devam edilir. Su seviyesi sabit kaldığında büretteki hacim değişiminden yararlanılarak desorplanan hidrojen miktarı ml olarak ölçülür. Bu yöntem Kaya 2005 tarafından da kullanılmıştır.



Şekil 2.2. Volimetrik Analize Ait Hidrojen Absorpsiyon-Desorpsiyon Düzeneği

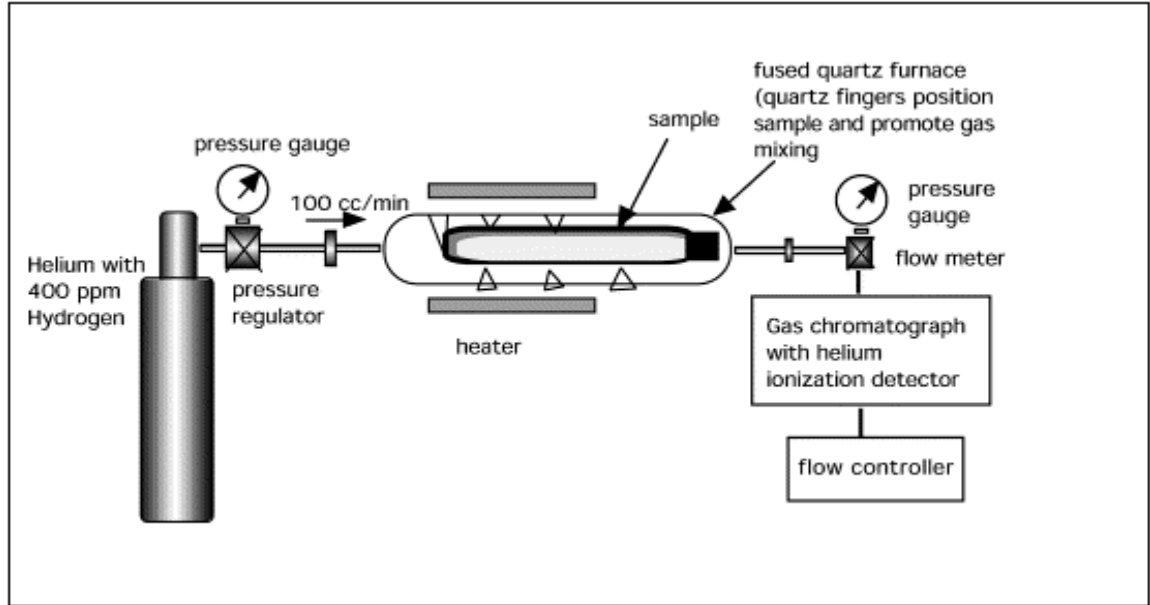
Bu yöntemden başka literatürde Kawamura *et al.* (2008) metal alaşımların hidrojen depolama kapasitelerini ölçülebilmek için yaptıkları araştırmada mordenit üzerine hidrojen izotoplarının adsorpsiyon kapasitesini belirlemişlerdir. Deney düzeneği Şekil 2.3’de verilmiştir. Şekildeki düzende iki adet hazne vardır. Bunlar, referans hacmi ve örnek haznesidir. Örnek haznesi numunenin koyulduğu açılıp kapanabilen bir haznedir. Bu yöntemde sistem ilk önce vakumlanır. Daha sonra örnek haznesinin vanası kapalıyken referans hacme belirli bir basınçta hidrojen gönderilir, hidrojen vanası kapatılır ve sistem basıncı kaydedilir. Bu işlem yapıldıktan sonra örnek haznesinin vanası açılarak adsorpsiyon işlemi başlatılmaktadır. Sistemdeki basınç dengeye gelene kadar beklenir ve durum kaydedilir. Sistemin basıncı, sıcaklığı ve hacminin bilinmesinden yola çıkılarak gaz miktarı hesaplanır. Daha sonra bu işlemler örnek haznesine numune konarak aynı basınçta tekrarlanır. Tekrar gaz miktarı elde edilen yeni verilere göre hesaplanır. İki miktar arasındaki fark bize adsorplanan gaz miktarını vermektedir. Bu şekilde metal alaşımın hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça hesaplanmış olur.



Şekil 2.3. Basınç Ölçümüne Dayalı Adsorpsiyon Düzenegi (Kawamura *Et Al.* 2008)

B. Sievert's yöntemi

Sievert's yöntemi alaşımlardaki maddelerin hidrojenle ayrılma özelliğini ölçmektedir. Ayrıca Sievert's sabiti vardır. Sievert's sabiti her alaşım için değişen, hidrojenin absorpsiyon ve desorpsiyonunda ölçülebilen bir sabittir. Sievert's sabitinin ölçümü helyum gazının eşliğinde hidrojenin absorplanması ve desorplanması ile ölçülmektedir. Bu ölçüm içinde Şekil 2.4.'de ki cihaz kullanılmaktadır. Şekil 2.5'de ise sievert's yönteminde kullanılan hidrojen titrasyon aleti gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Sievert Sabitini ve Hidrojen Absorpsiyonunu Ölçmek İçin Kullanılan Cihaz (Blackburn *et al.* 2007)

sievert kanunu:

Bu kanun, hidrojenin metal içerisindeki çözünürlüğünü çevredeki H_2 gazının basıncıyla ilişkilendirir. Çözünürlüğü oldukça düşük sınırlar içerisinde geçerlidir. Sievert kanunu;

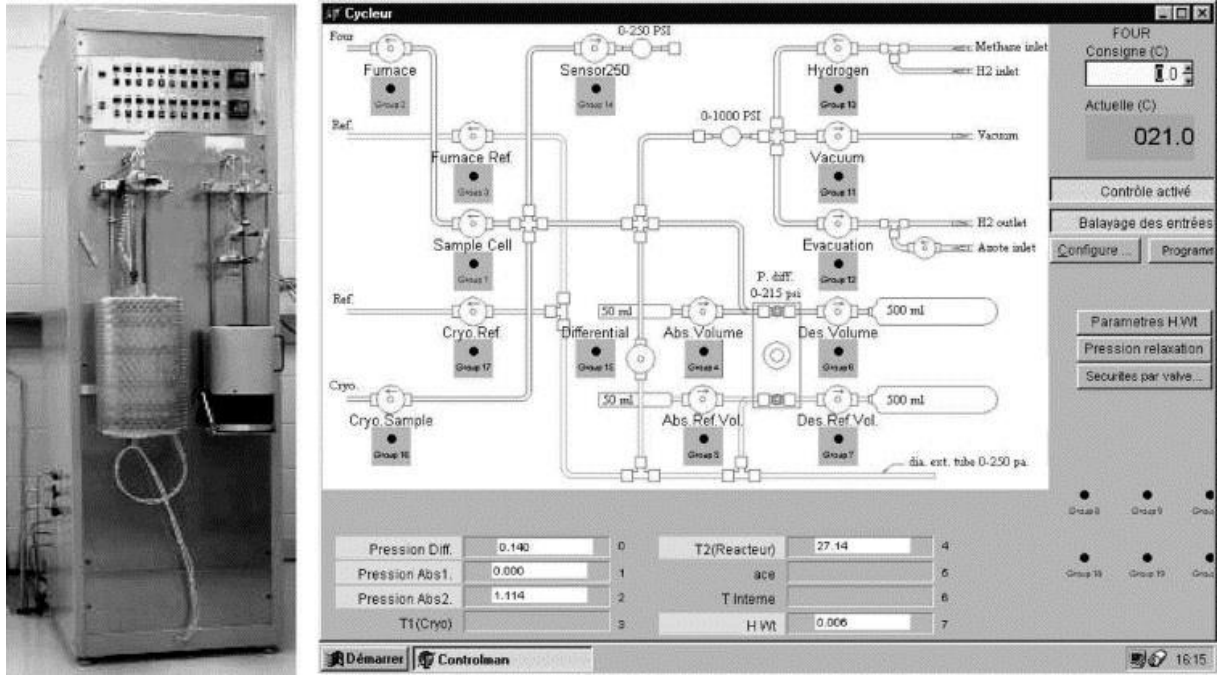
$$C_0 = kp^{1/2} \quad (23)$$

şeklinde açıklanabilir. Burada C_0 , hidrojen gazının P basıncı ile orantılı çözünürlüğüdür. p basınç ve k sievert sabitidir. k büyüklük olarak hidrojenin 1 atm basıncında metal içerisindeki H 'ın çözünürlüğüne eşittir. Basınc üzerindeki karekök ifadesi çözünmüş hidrojenin atomik yapısından kaynaklanır. Bu, şu şekilde açıklanabilir;



Bu reaksiyon için denge sabiti $\frac{C_0^2}{p} = K$ veya $C_0 = K^{1/2}p^{1/2} = kp^{1/2}$ 'dir. Bu yüzden sievert kanunu sabiti, denge sabiti K 'nın kareköküne eşittir. Eğer K deneysel olarak

bilinirse H' ın metaller içerisindeki çözünürlüğünün serbest enerji değişimi $-\Delta G = RT \ln K$ eşitliği ile belirlenebilir (Bockris *et al.* 1981).



Şekil 2.5. Tam Otomatik Hidrojen Titrasyon Aleti (Dehouche *et al.* 2005)

C. TVA (termovolümetrik analiz)

TVA sievert's cihazının (bakır-nikel alaşım için) modifiye edilmiş halidir. Ölçüm yapılırken yüksek basınçlı tanklarda nitrojen atmosferi altında 1 gram hidrit kullanılır. TVA'ya yüklenir. Sıcaklık 300°C'den dakikada 2°C artırılabilecek şekilde yükseltilir. Sıcaklık ve basınç için National Instruments hardware ve LabView yazılımı kullanılarak veriler elde edilir. Veriler zamanın fonksiyonu olarak hidrojenin yüzde ağırlıkça serbest bırakımı olarak çizdirilir (Slattery and Hampton 2003).

D. termal programlı desorpsiyon (TPD) veya termal desorpsiyon spektroskopisi (TDS)

Termal desorpsiyon spektroskopisi ve ya bir başka deyişle termal programlı desorpsiyon yüzey sıcaklığının artırılmasıyla yüzeydeki moleküllerin desorplanmasıdır. Moleküller yüzey ile temas ettiğinde yüzeyden absorplanarak yüzey ile kimyasal bağ yapar ve enerjileri minimize olur. Bağlanma enerjisi yüzey ve yüzeyde tutunan moleküllerin birleşimi ile değişir. Eğer bir noktada yüzey ısıtılırsa adsorbe için transfer edilen enerji desorpsiyona neden olur. Buna desorpsiyon sıcaklığı da denilmektedir. TDS spektrumunun en üst noktasının yoğunluğundan absorbe edilen moleküllerin miktarı elde edilir. TDS'yi ölçmek için QMS (quadrupole mass spectrometer), time-of-flight (TOF) kütle spektroskopisi ve ya ultraviyole altı vakum (under ultrahigh vacuum UHV) şartları gibi bir kütle spektroskopisi gerekmektedir (en.wikipedia.org).

2.1.9. Yakıt pilleri

Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür.

Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi, yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde, az kirlletici ürün açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler, tek yan ürün saf sudur. H_2 ; katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte anotta yükseltgenir. Bunun yanı sıra yakıt hücresinde metanol, su ve CO_2 'ye veya CO ; CO_2 'ye dönüşebilmektedir. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitlere göre sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.3'de yakıt hücre tiplerinin hücre özellikleriyle

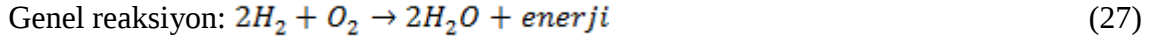
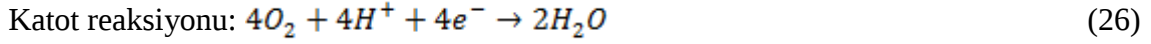
karşılaştırılması verilmiştir. Yakıt hücresi tiplerinden en çok tercih edilen polimer elektrolit membran diğer bir deyişle proton değişimli membran hücresidir.

Çizelge 2.3. Yakıt Hücresi Tipleri (yunus.hacettepe.edu.tr).

Hücre Özellikleri	Yakıt Hücresi Türü			
	Polimer Elektrolit Membran	Fosforik asit	Karbonat	Katı oksit
Elektrolit	İyon değiştirici membran	Fosforik asit	Bazik karbonat karışımı	İtriyum oksit ya da zirkonyum
Çalışma sıcaklığı (°C)	80	200	650	1000
Yük taşıyıcı	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Elektrolit şekli	Katı	İmmobilize sıvı	İmmobilize sıvı	Katı
Hücre donanımı	Karbon-metal	Grafit	Paslanmaz çelik	Seramik
Katalizör	Platinyum	Platinyum		
Yakıt hücresi verimi %	<40	40-45	50-60	50-60

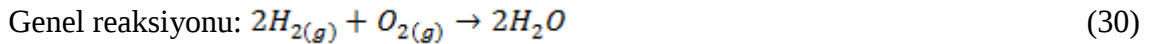
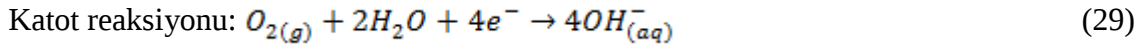
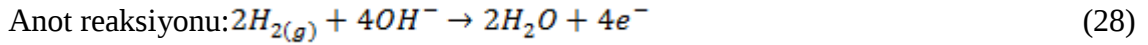
A. proton değişim membran yakıt hücresi

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pili, platin ile kaplanmış iki elektrotun (anot ve katot) arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit, anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Polimer elektrolite gaz, elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarından ulaşır. Aynı zamanda bu kanallar, elektrik akımını toplama görevini yaparlar. Ayrıca her yakıt pili iki gaz akış kanalını ihtiva eden gaz yayılım plakalarına sahiptir. Buna ek olarak, yakıt pillerini bir arada tutmaya yarayan ve yakıt pilini çevreleyen gövde levhaları, gazların ana girişini üzerinde bulundurur (Şenol 2001). Proton değişim membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100°C’dir.



B. bazık yakıt hücreleri

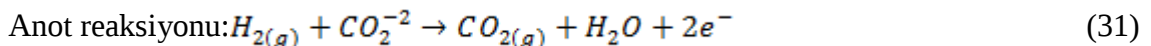
Bazık yakıt hücrelerinde KOH elektrolit olarak kullanılmaktadır (ağırlıkça %30-45). Bu hücreler oda sıcaklığında çalışırlar ve diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek voltaj verimi elde edilir.

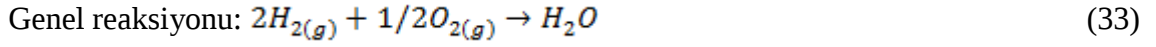
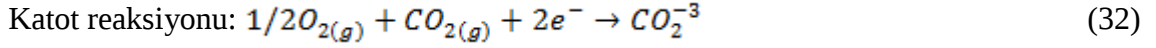


Bazık ortamda karbondioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO₂ bulunmasına izin verilmemektedir. Poroz nikel anot ve katotla kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda Pt katalizör elektrotlar üzerine konularak kullanılmaktadır. Bazı hücreler yaklaşık 200°C'de ve yüksek basınçlarda çalışabilmektedir. AFC sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılarda kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşılabilir. Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

C. erimiş karbonat yakıt hücreleri

MCFC sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO₂ matrisi üzerine tutuklanmış erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır. Sistemde meydana gelen reaksiyonlar:

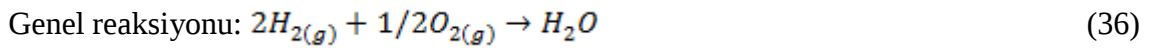
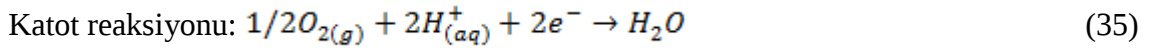




Bu tür yakıt hücre sistemlerinin çalışma sıcaklığı 500-700°C arasındadır. Bu sıcaklıklarda elektrotları aktifleyen Pt gibi katalizörler kullanılmaktadır. Hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldıklarında hücreye direk olarak beslenirler ve burada hidrojen içeren gazlara dönüşürler. Yakıt hücresinin dayanımı önemli bir problemdir. Hücrenin yapımında kullanılacak düşük maliyetli materyallerin bulunması da karşılaşılan önemli bir zorluktur.

D. fosforik asit yakıt hücreleri

Bu hücrelerde ince silikon karbür matris içindeki fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Asidik ortamda meydana gelen reaksiyonlar:

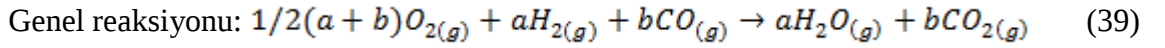
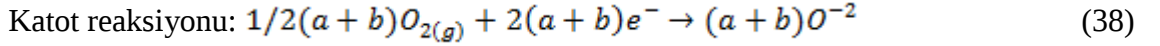
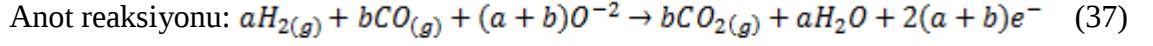


Kullanılan elektrolit kararlıdır ve bu hücreler karbondioksit içeren hava ile de çalışabilirler. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 170-200°C arasındadır. Oldukça yüksek çalışma sıcaklıkları katalizörlerin CO ile zehirlenmesini azaltır. Sistem oldukça düşük maliyetlidir ve yaklaşık olarak 40000 saat çalışma ömrüne ulaşılabilir (yunus.hacettepe.edu.tr).

E. katı oksit yakıt hücreleri

Bu tür yakıt hücrelerinde elektrot ve elektrolit arası kararlı itriyum oksit ya da zirkonyum gibi katı oksit seramik bir materyalden yapılmıştır. Bu materyaller

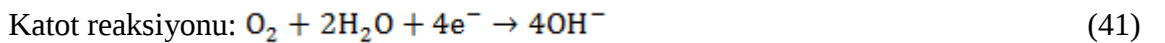
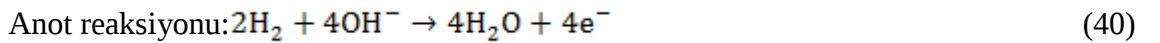
800°C'nin üstünde O^{2-} iyonlarını iletirler. Eğer hücre 900°C civarında çalışıyorsa meydana gelen reaksiyonlar:



F. alkalın yakıt hücresi

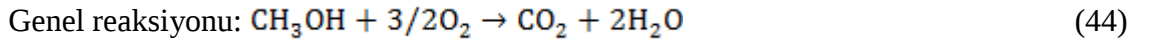
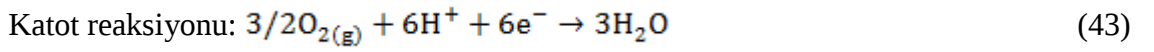
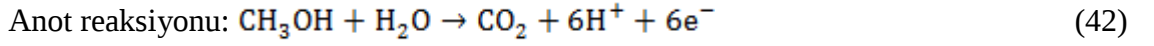
Alkalın yakıt hücreleri ve güç sağlamada ve uzay görevlerinde içme suyunu artırmak için kullanımında en önemli gelişen teknolojilerden biridir. Çalışma prensibi polimer elektrolit membrana benzer fakat elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır.

Uzay mekiklerinde NASA'nın uzun zamandır kullandığı bu tip yakıt pillerinde verim %70'e kadar çıkabilir. Alkalın yakıt hücresinin işletme sıcaklığı 150–200°C'dir. Alkalın yakıt hücresinde alkalın, potasyum hidroksit elektrolit olarak kullanılır. Alkalın elektrolitte katot reaksiyonu hızlı gerçekleşir ve bu performansı artırdığından bu tip yakıt pilleri için avantajdır (dogayayın.com). Fakat alkalın yakıt hücresinin maliyeti endüstriyel uygulamalar için yüksektir. Alkalın yakıt hücresinin gücü 300 Watt'tan 5 KW'a kadar olabilmektedir ve reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Hacker *et al.* 2000; McLean *et al.* 2002; UTC Fuel Cells 2002).



G. direkt metanol hücresi

Pem yakıt hücresinin bir değişiği olarak kullanılır. Metanol anotta karbondioksit ve hidrojene dönüşür. Hidrojende pem yakıt hücresindeki gibi oksijenle reaksiyona girerek su oluşturur.



2.2. Alaşımlar

İki veya birkaç maddenin muhtelif oranlarda beraberce eritilerek meydana getirilen karışıma alaşım denir. Alaşımlar; yapılarına giren az eriyebilen madenlerden daha fazla ve daha kolaylıkla eriyebilir. Bir kısmı bu madenlerden en ziyade eriyebilen madenin erime derecesinden daha aşağı bir derecede erir. Mesele kurşun 335 °C, bizmut 264 °C, kalay 228 °C eridiği halde Bi₈, Pb₅, Sn₃ kısımlardan ibaret olan alaşım 94,5 °C de erir.(Darcet) darse alaşımı (ekimya.com). Alaşımların yapımı hakkında 2.3. bölümünde açıklama yapılmıştır.

Alaşımların Özellikleri

- Alaşımlar, yoğun olup maden parlaklığında, ısı ve elektriği iletirler. Bazıları beyazdır. Fakat bakır ve altın gibi renkli madenler yeteri miktarda bulunursa alaşımlar renklidir.
- Genel olarak alaşımlar, kendini teşkil eden maddelerden daha sert, fakat daha az levha haline gelebilir ve dayanıklıdırlar. Çok fazla levha ve yaprak haline gelebilen altın, antimon veya kurşun ile karıştırıldığı zaman sert ve kırılabilir.
- Bakırda, kalayla birleştiği zaman levha haline gelebilme özeliğini kaybeder.

- Alaşımlarda her iki metal, hem katı hem de sıvı halinde birbiri içerisinde ergimiştir.
- Metaller birbiri içerisinde erimezler. Bu takdirde alelade bir karışım meydana gelmiştir. Bu alaşım mikroskop altında iki çeşit kristal gösterir. Kurşun-Antimon alaşımı buna örnek verilebilir.
- Alaşım kristali, her iki atom sayıları oranında ihtiva eder. Sodyum malgaması, Bakır-Çinko alaşımı, Alüminyum-Bakır alaşımı, Demir-Karbon alaşımı gibi. Fakat bu şekildeki alaşımlar teknik bakımdan kullanılmaya elverişli değildir. Çünkü bunlar çok kırılgandır.
- Alaşımlar genellikle kendilerini meydana getiren metallerden daha az aktiftirler. Örneğin, sodyum malgaması suyu daha yavaş ayrıştırır. Hâlbuki sodyum suya çok kuvvetli etki yapar.

Alaşımların kimyasal özellikleri:

- Uçabilen bir madeni bulunan alaşımları ısı analiz eder. Bundan altın ve gümüş elde etmekte faydalanılır. Altın veya gümüş tozu önce cıva ile karıştırılır. Güderiden süzülerek cıvanın fazlası çıkarılır ve sonra alaşım ısıtılarak uçabilen madde ayırt edilir. Alaşımlar, alaşımları teşkil eden maddelerden daha az oksitlenebilen ve asitlerden daha az etkilenebilen karışımlardır.
- Genel olarak oksijen, alaşımlar üzerine etki eder. Bu halde madenden biri bir asit oksidi, diğeri, bir baz oksidi yapar. İşte bunun içindir ki kalay ve kurşun, antimon ve potasyumdan ibaret alaşımlar alevle yanar. Bazı madenler kimyaca birleşmişler ve birtakım alaşımlar yapmışlardır.
- Mesela; (Sodyum cıva malgaması), (Bakır çinko), (Alüminyum bakır), (Demir karbon) bileşikleridir. Fakat bu alaşımların teknikte kullanılmaları elverişli değildir. Çabuk kırılabilirler. Bu alaşımlar belirli oranlar kanununa göre teşekkül etmişlerdir.
- Alaşımların mikroskopla incelenmelerine gelince; bir alaşımın parlak yüzeyi üstüne

asitler veya bazı kimyasal ayıraçlar dökülürse alaşımda muhtelif renkler görülür. Etkimeler birbirinden farklıdır. Madenin cinsine göre çeşitli irili ufaklı çukurlar meydana gelir eski şekliyle karşılaştırılır. Mikroskopta incelenir ve fotoğrafı alınır.

Önemli Alaşımlar ve Önemli Alaşımları Bulunan Elementler:

Bakır (Cu): Bakır, önemli alaşımların çoğunun bileşimine girer. Değerli madenlerle karışarak, onlara, renk ve parlaklıklarını bozmaksızın sertlik ve ince kısımlarını bile koruma özelliği verir. Bakır, çinko ile pirinci oluşturur. Çinko ve nikel ile de mayekor (taklit gümüşü) yapar.

Bronzlar (tunçlar): Bakır, kalay ile çok önemli olan tunçları teşkil eder. Topların tuncu dayanıklılık bakımından önemlidir. Çanların tuncu, top tuncuna göre kalayın daha çok oranda bulunduğu tunçtur. Bu tunç kırılabilir, fakat çok tınlar. Bakır alüminyum ile çok sert bir tunç meydana getirir. Silisli ve fosforlu tunçlar da vardır.

Çinko (Zn): Çinko, daima alaşımları halinde kullanılır. En önemli alaşımları pirinç, bronz ve beyaz metaldir. Pirinç; çinko ve bakır alaşımı olup, alaşımda bu iki metalin oranları çok değişiktir. Fakat en çok kullanılan tipinde bakır %60, çinko %40 oranında bulunur. Bronz ise; Bakır ve kalay alaşımı olup, bir miktar çinko ilave edilir. Beyaz metal; çinko bakır, alüminyum ve magnezyum metalleri karışımından ibaret bir alaşımdır. Son zamanlarda, otomobil endüstrisinde karbüratör, yakıt pompası, radyatör, kapı kolları v.b. gibi parçaları yapmakta çok kullanılır.

Çinkonun ikinci derecede önemli bir alaşımı Alman gümüşü ve ya diğer adıyla yeni gümüştür. Bileşimi; bakır, nikel ve çinko metallerinden ibarettir. Alaşımın gümüşle ilgisi olmamasına rağmen, gümüşe benzediği için bu isim verilmiştir.

Alüminyum: Alüminyum tunçları, ekonomi bakımından, elektrik fırınında 70 kg bakır ile 40 kg korenden veya boksitle kömür parçalarından oluşan karışım ısıtılarak yapılır; alümin Al_2O_3 indirgenir. Karbon monoksit çıkar ve %14 alüminyum bulunan bir

alaşım elde edilir. Bu alaşım yeter miktarda bakır ile beraber eritilirse, tunçtan daha çok dayanıklı alaşımlar elde edilir.

Demirli alüminyum: işlemdede bakır yerine font konularak, %90 demir ve %10 alüminyumunu bulunan demirli alüminyum (Ferro-Alüminium) elde edilir. Bu alaşım demir veya çeliği arıtmak için kullanılır. 10 kısım alüminyum ve 90 kısım bakırdan ibaret alaşımlar alüminyum tuncunu yapar; bu alaşım altın parlaklığını ve demirin sağlamlığını haizdir. Bu alaşım, 1 kg bakır ve 1 kg çinko ile beraber tekrar edilirse adi pirinçten daha sağlam ve daha sert alüminyum pirinci meydana gelir. Alüminyum pirinci nikel ile beraber tekrar eritilirse, gayet dayanıklı ve kolaylıkla kalıba dökülebilir bir yeni alaşım meydana gelir. 10 kısım kalay ve 100 kısım alüminyumdan ibaret alaşım, alüminyumun renk ve bir dereceye kadar hafifliğini korur. Daha kolay işlenir.

Alüminyum lehimler.

Silimin: %86 alüminyum ve %14 silisyumdan ibarettir. Bunlardan başka duralüminyum, magnalyum ve elektron alaşımları da vardır.

Kurşun (Pb): Kurşun alaşımlarını yapmada maksat, sert, sert olduğu kadar esnek ve kırılmaya karşı dayanıklı, erime noktaları düşük bir metal karışımı elde etmektir. Bunlar arasında en önemlileri;

Lehim: Erime noktası 182°C olan bu alaşım %40 kurşun, %60 kalaydan oluşur.

Kurşun-antimon alaşımı: Bileşimi: %13-25 kurşun, %75-87 antimondur. Çok sert olup kırılmalıkları biraz fazladır. Yüksek basınçlara dayanamazlar. Bu kötü özelliği ortadan kaldırmak için karışımına bir miktar kalay ilave edilir. Örnek; %73 kurşun, %15 antimon ve %12 kalaydan ibaret alaşımdan matbaa harfleri yapılır. Sert ve basınca dayanıklıdır (ekimya.com). En önemli alaşımlar EK 1’de verilmiştir. En çok bulunan metaller, yaptıkları alaşımlar, bileşim yüzdeleri ve kullanım yerleri ise EK 2’de verilmiştir.

2.2.1. Alaşımların yapımı ve alaşım yapımında kullanılan cihazlar

Alaşım, bir metal elementin başka metaller ya da herhangi başka elementler ile homojen karışımıdır. Alaşımlar karışımdaki metallerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Alaşım retiminde çeşitli yöntemler kullanılır. Ergitme sureti ile karıştırma, toz metalurjisi bunlardan bazılarıdır (en.wikipedia.org). Alaşımlar; kendisini meydana getiren madenlerin erime noktalarından daha aşağı derecede eridikleri için teknikte kullanılmaya elverişlidirler. Çok miktarda alaşım yapmak için reverber fırınları kullanılmaktadır (ekimya.com).

A. Elementlerin ergitme suretiyle karıştırma

Elementler gazla ısıtılan potalı fırınlarda ve potalar içinde eritilir (nedir.cc). Madenlerin oksitlenmelerine engel olmak için kömür tozu ile örtülür ve toprak bir pota içerisinde eritilir. Eğer madenlerden biri uçucu ise diğer maden erimekte iken diğeri ile karıştırılır. Umadan meydana gelecek eksikliği tamamlamak için biraz fazla miktar maden konur.

B. Toz metalurjisi

Toz metalurjisi (TM) ok küçük partikülleri ısı ve basınç ile birbirine bağlayarak parça haline getirme işlemidir (Yavuz ve Güner 2002). Daha geniş bir ifade ile toz metalurjisi, toz şeklindeki malzemelerin preslenmesi ve takiben yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile parça imalatını kapsamaktadır. TM ile malzeme üretmek için ilk önce tozlar üretilir. Sonra üretilen tozlar karıştırılır, preslenir, sinterlenir ve isteğe bağlı işlemler (infiltrasyon, yağ emdirme, apak alma, vb.) olmak üzere belirli aşamalardan geçirilir. Kullanılan tozların boyutu 1 mm'den daha küçüktür. Tozlar genel olarak metaliktir. Bunun yanında seramik ve plastik malzemeler de kullanılır. Bir tozun en önemli karakteristiği yüzey alanının hacmine göre daha büyük olmasıdır.

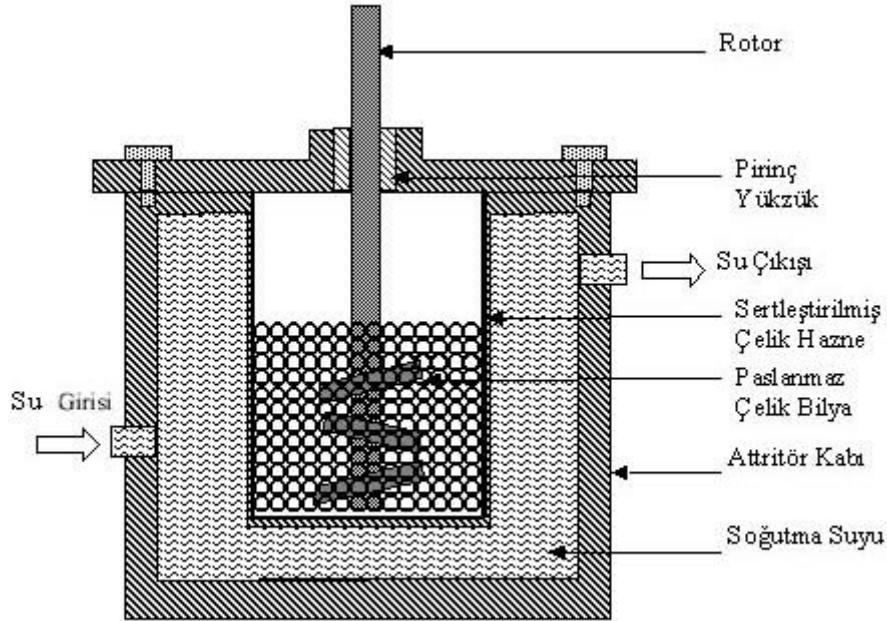
Presleme işlemi oda sıcaklığında ve bazen de yüksek sıcaklıklarda yapılır. Tozların soğuk şekillendirilmesi ve kalıptan çıkarılması sırasında metal tozları ile kalıp yüzeyi arasındaki sürtünmeyi azaltarak kalıp ömrünü artırmak amacıyla yağlayıcılar kullanılır. Malzemeye uygun yağlayıcılar ağırlık olarak %0,5-2 oranlarında ilave edilerek karıştırılırlar. Bu süreçte tozların başarılı bir şekilde sıkıştırılarak şekillendirilmesi birinci basamaktır. Karışımı hazırlanan tozlar istenilen geometrideki kalıplarda preslenir. Presleme işlemi esnasında dağınık halde bulunan tozlar kalıp içerisinde parçanın şeklini alır. Bu aşamada elde edilen parçalar düşük mukavemet değerine sahiptir. Bu mukavemet değerine ham mukavemet (green strength) denir. Ham mukavemet değeri parçanın kalıptan çıkartılıp sinterleme ortamına yerleştirilmesine olanak verecek değerlerde olmalıdır. Ancak, bu değer parça üzerine uygulanacak yüksek değerlerdeki kuvvetleri taşımak için yeterli değildir. Kalıptan çıkartılan parçaların mukavemet değerlerini artırmak için parçalara sinterleme işlemi uygulanır (Kaya 2008).

Sinterleme genellikle atomik ölçekte gerçekleşen, kütle taşınimleri yoluyla katı parçacıkları birbirine yoğun bir yapı oluşturacak şekilde bağlayan ısı işlemi veya süreçtir. Sinterlenecek malzeme tek çeşit saf metal veya seramik gibi bir malzemeden oluşuyorsa tek bileşenli sistem, birden çok malzemeden oluşuyorsa çok bileşenli sistem adını alır. Tek bileşenli sistemlerde sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime sıcaklığının 0,8 katıdır. Çok bileşenli sistemlerde ise sinterleme sıcaklığı bileşimde en düşük ergime sıcaklığına sahip malzemenin ergime sıcaklığının hemen altındadır. Ergime sıcaklığının altında yapılan sinterlemeye katı faz sinterlemesi, çok bileşenli sistemlerde ise bileşenlerden en az birinin ergime sıcaklığının üzerinde yapılan sinterlemeye ise sıvı faz sinterlemesi denir. Sinterleme sonrasında parçalar isteğe bağlı olarak bazı işlemlerden geçerek (infiltrasyon, birleştirme, tekrar sıkıştırma) kullanıma hazır hale getirilirler (<http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm>; <http://www.sintek.net/tozmetal.htm>)

Hemen hemen bütün malzemeler toz haline getirilebilir, fakat tozları üretmek için seçilen metotlar malzeme özelliklerine bağlıdır. Öğütme, elektroliz, kimyasal indirgeme ve atomizasyon dört ana toz üretim metodudur. Bu üretim metodlarına ilave olarak, bazı

seçilmiş malzemeler için özel toz üretim teknikleri de kullanılır. Endüstride kullanılan tozların %60'dan fazlası atomizasyon yöntemi ile üretilmektedir. Öğütmede, metaller arası bileşikler, demir alaşımları, demir-krom, demir-silisyum v.b. gibi kırılgan malzemeler mekanik olarak bilyeli değirmenlerde öğütülürler.

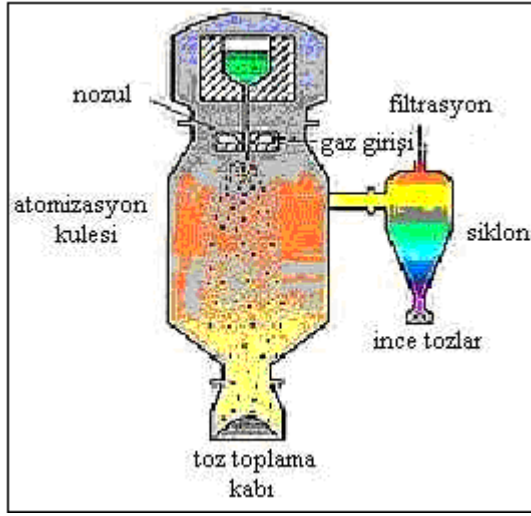
Toz karışımında yapılan alaşımlarda bir başka yöntemde atritör makinesi kullanılmasıdır. Şekil 2.6'de atritör makinesi gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Atritör (Güvendiren vd 2002)

Metaller atritör ile toz hale getirilir. Toz haline gelen metaller sıkıştırılarak biçimlendirilir. En sonunda da ısıtılarak alaşım elde edilmiş olur. Elektrolizde, elektrolitin kimyasal bileşimi ve mukavemeti, sıcaklık, akım yoğunluğu gibi şartları uygunca seçerek, birçok metal sünger veya toz durumunda katot üzerinde biriktirilebilir. Kimyasal indirgenme, demir tozlarının üretiminde çok kullanılmaktadır. Bu yöntemde seçilen cevher öğütülür, kokla karıştırılır, karışım indirgemenin olduğu sürekli fırından geçirilir ve kek şeklinde sünger demir elde edilir. Sünger demir daha sonra öğütülür, metalik olmayan malzemelerden ayrılır ve elenir. Atomizasyonda ise, ergimiş

metal küçük damlacıklara parçalanır ve damlacıklar birbirleri ile veya katı yüzeyle temasa geçmeden hızlıca soğutulur. Ana fikir, ergimiş metali yüksek enerjili gaz veya sıvı çarpmasına maruz bırakarak sıvı metali daha küçük parçalara ayırmaktır. Hava, azot ve argon en çok kullanılan gazlardır. Su ise sıvılar içinde en çok kullanılandır. Şekil 2.7’de düşey bir atomizasyon ünitesi gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Düşey Gaz Atomizasyon ünitesi (Güvendiren vd 2002)

Preslemede, en yaygın sıkıştırma yolu, bir çelik veya sert metal kalıp içerisinde 300–800 MPa basınç altında eksenel preslemedir. Tek bir operasyonla karmaşık parçaları yüksek üretim hızıyla (dakikada 25 parça) üretmek mümkündür. Presleme sonrası parça kalıptan çıkarılabilecek yeterli mukavemete sahiptir ve sinterleme öncesi taşıma işlemleri yapılabilir. Yüksek basılabilme kabiliyetindeki demir tozları 800 MPa basınç altında $7,3 \text{ g/cm}^3$ (veya %93 teorik yoğunluk) yoğunluğa ulaşabilir.

C. Bilyeli değirmen (ball mills and milling)

Bilyeli değirmen 60 rpm’de dönmektedir. Kapları krom kaplı çeliktir ve içerisinde seramik bilyeler bulunmaktadır. Düşük enerjili ve yüksek enerjili olarak iki şekilde

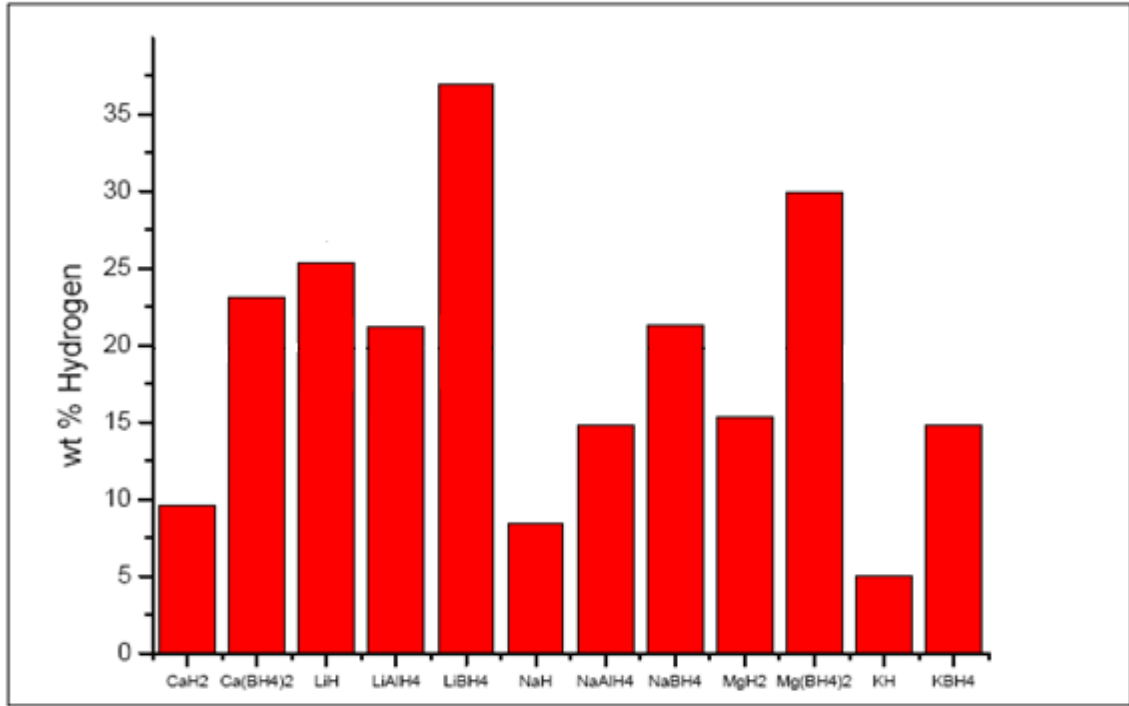
kullanılmaktadır. Bilyeler elementleri öğütür ve ısıtılarak alaşım elde edilir (Slattery and Hampton 2003)

2.2.2. Hidrojen depolayıcı alaşımlar

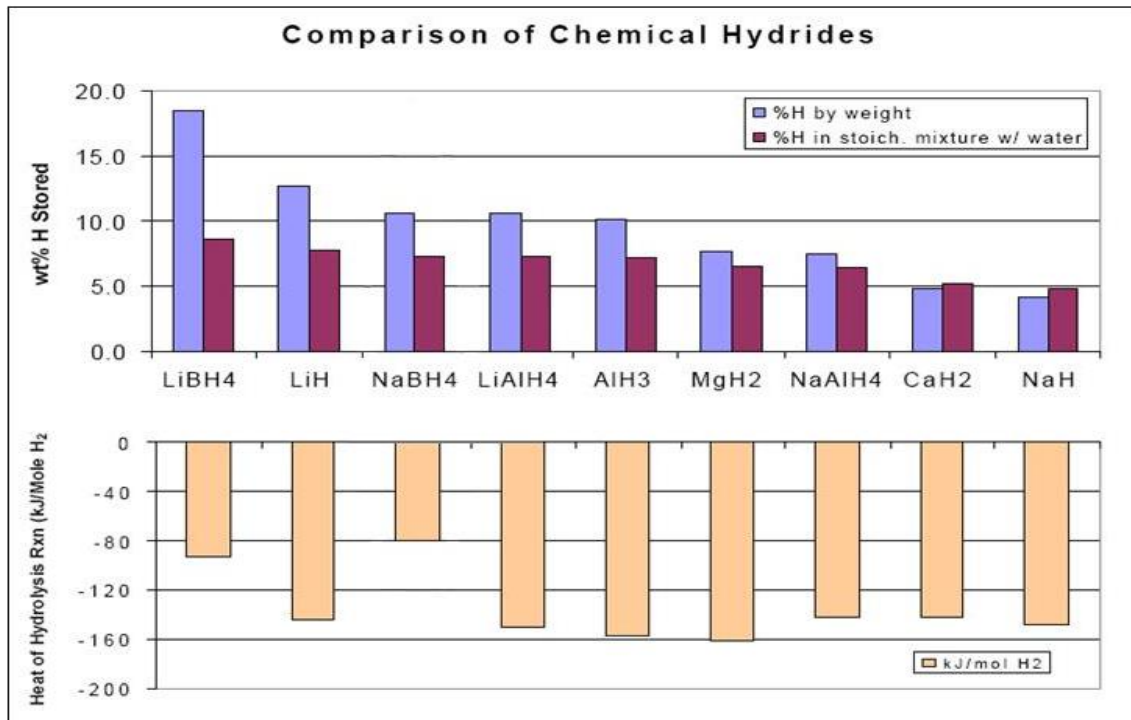
Hidrojen depolayıcı alaşımların hidrojen ile kolaylıkla bileşik yapıp yine aynı kolaylıkta da geri salıvermesi gerekmektedir. Bu yüzden alaşımların hidrojenle zayıf bir bağ yapması gerekmektedir. Hidrojen elementlerle üç şekilde bağ yapmaktadır. Hidrojen, diğer elementlerin pek çoğu ile iki üyeli bileşikler (hidrürler) oluştururlar. Bu hidrürler kovalent, iyonik ve metalik diye üç büyük gruba ayrılırlar. Kovalent hidrürler, hidrojen ile ametaller arasında oluşur. Bunlardan bazıları basit moleküllere sahiptirler ve hidrojen ile diğer elementlerin birleşmesinden meydana gelebilirler. Bu hidrürlerin yapısı oldukça karardır. İyonik hidrürler, hidrojen ile 1A ve 2A grubu elementleri gibi etkin metaller arasında meydana gelir. Bu bileşiklerde hidrojen hidrür iyonu (H^-) şeklindedir. İyonik hidrürler su ile şiddetle tepkirler ve H_2 (g) verirler. Metalik hidrürler ise genellikle geçiş (B grubu) elementleri ile oluşur. Bu hidrürlerin en belirgin özelliği çoğu kez stokiometrik olmamalarıdır. Yani hidrojen atomunun metal atomuna oranı sabit değildir ve değişkendir. Bunun nedeni, hidrojen atomunun metal kristalindeki bazı boşluklara girip bazılarına girememeleridir (Petrucchi *et al.* 2002).

Hidrojen depolayıcı farklı yapıda bir çok alaşım bulunmaktadır. En çok kullanılan alaşımlar aşağıdaki şekilde verilmektedir.

Çizelge 2.4. Teorik Olarak Ağırılığının %20'sinden Az ve Çok Hidrojen Depolayabilen Alaşımlar (Prosini *et al.* 2005)



Çizelge 2.5. Kimyasal Hidritlerin Karşılaştırılması (Wo 2003)



Pratik uygulamalar esas alındığında hidrojen depolamada amaçlanan özellikler belirlidir. Bu özellikleri olabildiğince yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi, olabildiğince düşük geri-bırakım sıcaklığı, zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolum sayısı şeklinde sıralayabiliriz (Güvendir ve Öztürk 2003). Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ve A.B.D. Enerji Bakanlığı otomotiv uygulamaları için hedef değerleri: kapasite $>5-6$, geri bırakım sıcaklığı <150 °C ve kullanım ömrü >1000 dolum olarak tespit etmişlerdir (Schulz *et al.* 1999).

Hidrojeni depolayıcı alaşımlarda olması gereken bazı özellikler vardır. Bunları düşük molekül ağırlığı veya yüksek hidrojen içerme, yüksek yoğunluk, düşük reaksiyon entalpisi (çünkü yüksek entalpide hidrite hidrojenin dolma zamanı artıyor), düşük maliyet ve metalin oksijenle reaksiyona girme kabiliyeti hidrojenden fazla olmasının gerekmesi olarak sıralayabiliriz. (Prosini *et al.* 2005).

Hidrojen depolama açısından değişik türdeki hidrürlerin değerlendirilmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir. Depolama ve geri bırakım rahatlığı açısından oluşturulan hidrürün kararlı olmaması temel bir özelliktir. Dolayısıyla bu alaşımlar, hidrojenin metaller ve geçiş metalleriyle yaptıkları bağlardan meydana gelmektedir. Bu alaşımların bir kısmı Mg esaslı alaşımlardır. Ara metaller ise AB_5 , AB, AB_2 , $AB_3+A_2B_7$ şekilde sınıflandırılmıştır. AB_5 ve AB ara metalleri (örneğin, sırası ile $LaNi_5$ ve Fe-Ti) birkaç barlık basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrojen depolayabilmekte, özellikle AB_5 zehirlenmeye karşı iyi bir direnç göstermekle beraber, depolayabildikleri hidrojen miktarı %1-2'yi geçememektedir. Çizelge 2.6'da farklı sistemlere hidrojen depolama kapasiteleri verilmektedir.

Çizelge 2.6. Değişik Ortamlarda Depolanabilecek Hidrojen Miktarı ve Enerji Yoğunlukları. (Selvam *et al.* 1986)

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (ağ.%)	Hacimce Yoğunluk* (H atomu l ⁻¹) (x10 ²⁵)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ kg ⁻¹	MJ l ⁻¹
Gaz halde H ₂ (150 atm)	100,00	0,5	141,90	1,20
Sıvı H ₂ (-253°C)	100,00	4,2	141,90	9,92
MgH ₂	7,65	6,7	9,92	14,32
VH ₂	2,10	11,4	-	-
Mg ₂ NiH ₄	3,60	5,9	4,48	11,49
TiFeH _{1,95}	1,95	5,5	2,47	13,56
LaNi ₅ H _{6,7}	1,50	7,6	1,94	12,77
NaAlH ₄	7,40	-		8,25
NaBH ₄ (katı)	10,60	6,8	-	-
NaBH ₄ -20 Sol.	4,40	-	44	-
NaBH ₄ -35 Sol.	7,70	-	77	-
Nanotüpler	1-10(?)	-	?	?
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9
* Bu değerlere tank ağırlığı dâhil edilmemiştir.				

Çizelge 2.6’de görüleceği gibi söz konusu olabilecek metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağ.%7,6) ve düşük yoğunluğu ile (1,74 gr/cm³, hidrür halinde 1,45 gr/cm³) ön plana çıkmaktadır. Magnezyumun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun 400-450°C’de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır.

Magnezyum esaslı alaşımlar üzerinde yeni yapılan çalışmalardan Güvendiren vd (2002) yaptıkları bu çalışmada MgH_2 , V, Al_2O_3 ve Grafit (C) tozları kullanılmıştır; kullanılan tozların parça büyüklükleri sırasıyla yaklaşık olarak 20, 13, 5 ve 60 mikrondur. MgH_2 'ye V, Al_2O_3 ve Grafit (C) ilaveleri yapılarak 5'er gramlık toz karışımları elde edilmiştir. Elde edilen karışımlar, daha sonra atritör yardımıyla argon atmosferi altında mekanik olarak alaşımlandırılmıştır ve üretilen toz karışımlarındaki incelme tarama elektron mikroskobu ve X ısınları yöntemi ile incelenmiştir. Daha sonra ise basınç-kompozisyon esisil diyagramı kullanılarak maddelerin hidrojen depolama kapasiteleri ve hidrojen Emilme-serbest bırakma hızları ölçülmüştür. Sonuç olarak alaşımlarına %5 grafit ilave ederek 1 kg'lık alaşıma dakikada yaklaşık 70 L hidrojen depolanabileceğini ve alınabileceğini bulmuşlardır.

Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağıllık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem sırası ile yüksek basınç ve vakum altında bir kaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir.

Bu olumsuzluklara rağmen magnezyum yüksek kapasitesi ile son on yıldır yoğun geliştirme çalışmalarının odağı olmuştur. Kinetiği iyileştirme amacıyla başvurulmuş en yaygın yöntem mekanik öğütmedir (Güvendiren vd 2002).

Magnezyum ve magnezyum esaslı bileşikler katı içerisinde hidrojen depolamak için uygun maddelerdir. Gerçekte magnezyum yer kabuğunda en çok bulunan ve en ucuz olan metallere biridir. Teorik hidrojen depolama kapasitesi ($Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$) ağırlıkça % 8,3'dür ki bu değer ticari uygulamalar için uygundur.

Magnezyumun hidritlenme reaksiyonunun temelde tersinir olmasına rağmen oldukça yavaş kinetiği başlıca problemdir. Genellikle Mg tozlarının tekrarlanır bir absorpsiyon/desorpsiyon davranışının gözlenmesi için düşükten yüksek H_2 basınçlarına yüksek sıcaklıkta (300 °C'den fazla) dönüşümlü olarak birkaç kez getirilerek aktive edilmesi gerekir (Yermekov *et al.* 2006; Manchester and Khatamian 1988).

Magnezyumun geçiş metalleri ile mekanik olarak alaşımlanması ile Mg-esaslı intermetalik bileşikler elde edilir. Bazıları direkt olarak hidrojen ile reaksiyona girerek üçlü Mg-M hidriti oluşturur ki böyle bir faz genellikle MgH_2 'e göre daha az stabildir ve daha düşük desorpsiyon sıcaklığına ve daha hızlı bir dehidrojenasyon kinetiğine sahiptir. Ancak saf Mg'a göre hidrojen kapasitesini de azaltmaktadır.

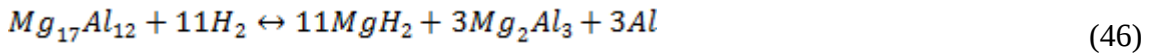
Diğer Mg-M bileşikleri hidritleri oluşturmaz, fakat nano kristalin formdaki mevcut hidrojenle reaksiyon vererek MgH_2 bozunur. Örneğin Mg_2Cu nano tozlarının $300^\circ C$ 'de hidrojen ile reaksiyon verdiği ve MgH_2 ile Mg_2Cu oluştuğu gözlenmiştir (Zaluska *et al.* 2001).

Milasene ve Ark (2008) farklı metaller (Al, Cu, Fe, Mn, Mo, Sn, Ti, Zn, Zr) ve Mg içeren ikili karışımları mekanik alaşımlama ile hazırlayarak hidrojenasyon ve dehidrojenasyon kapasitelerini kıyaslamışlardır. Mg-Al sistemini incelemek için sırasıyla %37, %55, ve %70 Mg içeren karışımların hidrojenasyon reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde vermişlerdir.

%70 Mg %30 Al için;



%55 Mg %45 Al ve %37 Mg %63 Al için;



Mg-Al sistemleri için literatürde genellikle reaksiyon şeması şu şekilde verilmektedir.



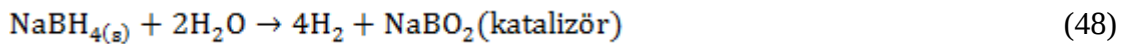
Burada Mg_nAl_m 'deki mevcut Mg'un tamamı H_2 yükleme süresince MgH_2 oluşumuna katılır ve Al açığa çıkar (Zaluska and Ark 2001).

Alanatlarda ise, hidrojen depolama yukarıda belirtilen metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalarda mevcuttur (Huot *et al.* 1999) Sodyum alanatta ağırlıkça toplam %7,4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda Çizelge 2.7’de görüleceği gibi birkaç aşamada gerçekleşmektedir (Meisner *et al.* 2002). İlk aşamada serbest kalan hidrojen 185°C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmekte ancak burada geri dönüşüm kapasitesi %3,7 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum hidrürün ayrılması esaslı son aşama ise yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve pratikte kullanım dışı olarak değerlendirilmektedir. Bu koşullarda sodyum alanatlarda elde edilebilecek en yüksek kapasite ağırlıkça %5,55 düzeyinde kalmaktadır.

Çizelge 2.7. NaAlH_4 ’ün Hidrojen Geri Bırakım Reaksiyonları. (Meisner *et al.* 2002)

No	Reaksiyon	Kapasite (ağ. %)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)
1	$3\text{NaAlH}_4 = \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$	3.7	185
2	$\text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$	1.85	260
3	$\text{NaH} = \text{Na} + 1/2\text{H}_2$	1.85	425

Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Literatürdeki sodyum bor hidrür konulu çalışmalar alanatlar ve yukarıda değinilen katı haldeki çalışmalardan farklı olarak sıvı halde kullanımı esas almaktadır. Çözelti halinde, sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre;



Sodyum bor hidrür hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Görüleceği üzere reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katıdır. NaBH₄'de mevcuda eşit miktarda hidrojen suyun parçalanması ile açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyon ekzotermiktir. Bunun bir sonucu sistemden elde edilen hidrojenin nemli olmasıdır.

Amendola ve diğerleri 2000, bu reaksiyonunun gerçekleşmesinde solüsyonun pH değerinin belirleyici özelliğe sahip olduğunu, solüsyonun nispeten asidik olması durumunda reaksiyonun çok düşük miktarlarda katalizörsüz de gerçekleştiğini, fakat bazik solüsyonlarda gaz çıkışı için katalizör kullanımının şart olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle NaBH₄'lü sıvı sistemlerde gerek çözeltinin raf ömrünü uzatmak ve gerekse hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek amacıyla solüsyona bazikleştirici-tipik olarak NaOH ilavesi-cazip olmaktadır. (Güvendiren ve Öztürk 2003).

2.2.3. Alaşımların yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılması

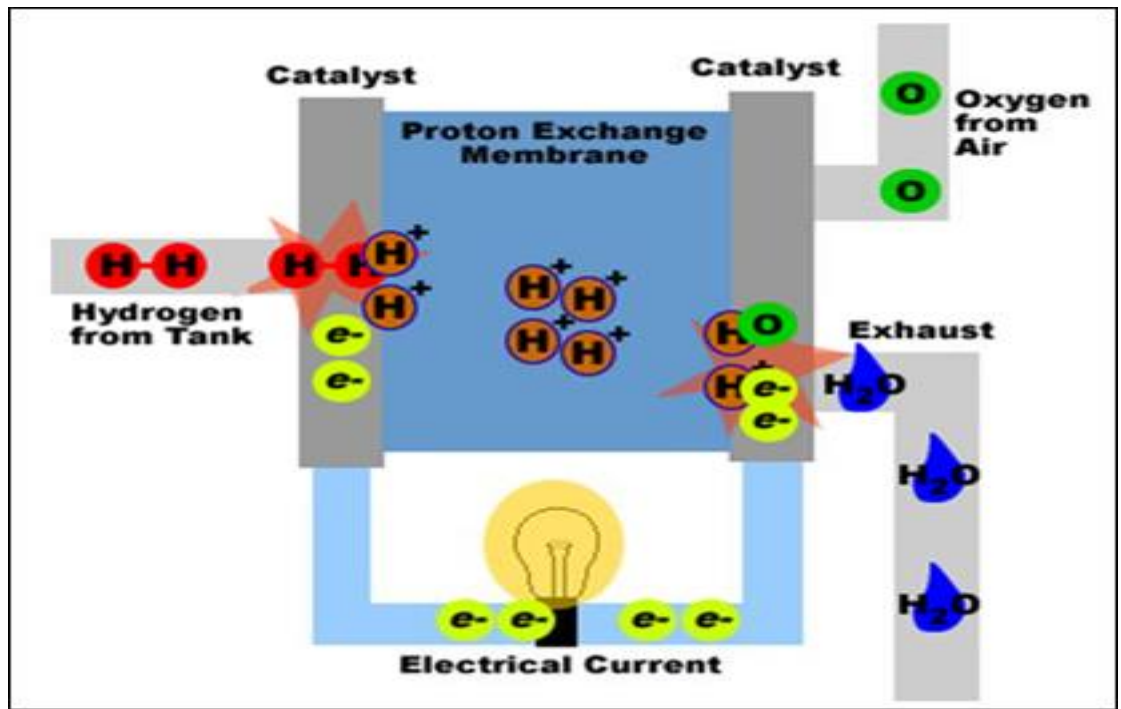
Yakıt hücrelerinde katalizörler kullanılmaktadır. Kullanılan katalizörler anot ve katotta yer almaktadır. Yakıt pillerinde anotta ve katotta oluşan reaksiyonlar Çizelge 2.8 ve 2.9'da verilmiştir (Ünlü vd 2003). Şekil 2.8'de ise PEM (Polimer elektrolit membran) yakıt hücresinde gerçekleşen aşamalar verilmektedir.

Çizelge 2.8. Yakıt Pillerinde anottaki reaksiyonlar (Ünlü vd 2003)

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	PEM ve Fosforik Asit Yakıt Pili
$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Alkali Yakıt Pili
$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili

Çizelge 2.9. Yakıt Pillerinde Katottaki Reaksiyonlar (Ünlü vd 2003)

$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- + 2OH^- \rightarrow 2OH^-$	Alkali Yakıt Pili
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	PEM ve Fosforik Asit Yakıt Pili
$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- + CO \rightarrow CO_3^-$	Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili



Şekil 2.8. PEM Yakıt Hücresinin Çalışma Şeklinin Gösterimi

Şekilde de gösterildiği gibi hidrojenin elektronlarından ayrıldığı ve elektronlar, oksijen ve hidrojenin birleştiği kısımlarda iki adet katalizör bulunmaktadır. Sol taraftaki katalizör hidrojen moleküllerinin atomlarına ayrılarak iyon haline gelmelerini sağlar. Elektronlar başka bir devreden geçirilerek enerji elde edilir. Hidrojen daha sonra tekrar katalizörden geçerek elektron ve oksijenlerle buluşarak su meydana getirir. Katalizörler hidrojen iyonlarının geçmesinden başka hidrojen moleküllerinin elektrolite ve elektrolitinde dışarıya kaçmasını önleme amacıyla kullanılmaktadır.

Reaksiyon sırasında ortaya çıkan elektronlar, yakıt pili devresinden elektrik akımı olarak akmakta ve elektrik şebekesini beslemektedir. Serbest elektronlar, katoda ulaştığında devre tamamlanmaktadır. Bu reaksiyonların oluşması için gerekli şartların oluşturulmasında katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. PEM, FAYP (fosforik asit yakıt pili) ve AYP(alkali yakıt pili)'de platinyum, ergimiş karbonatlı ve katı oksit yakıt pillerinde ise nikel bazlı katalizörler kullanılmaktadır.

Hidrojen depolayıcı alaşımlar ise yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmamaktadır. Katalizörler yakıt hücrelerinde anot ve katodun bir kenarına örtülü şekilde kullanılmaktadır (PEM yakıt hücresinde). Genellikle yakıt hücrelerinde katalizör olarak Platinyum, nano demir tozları veya Paladyum kullanılmaktadır (tr.wikipedia.org).

2.3. Metal Hidrürler ve Uygulamaları

Hidrojen gaz fazında, sıvı fazda ya da metal hidrürler halinde saklanabilir. Bu yöntemler arasında hidrojeni, molekül yapılarına göre depolama yöntemi en uygun olanıdır. Metal hidrür bileşiklerinde depolanabilmesi, güvenlik, nakil ve ekonomik açıdan düşünüldüğünde daha avantajlıdır (Schlobach and Zuttel 2001). Birçok metal, alaşım ve ara metal bileşikler hidrojeni uygun sıcaklık ve basınçta tersinir olarak absorplar. Bu tür bileşiklere metal hidrür ismi verilir. Desorpsiyon basıncı genellikle absorpsiyon basıncından düşüktür. Bir metal hidrür, hidrojen ve metalin kimyasal birleşmesi veya alaşım oluşturması sonucunda da oluşmuş olsa ısı açığa çıkar. Yani metal hidrürlerin oluşumu ekzotermik bir olaydır. Bu olayların tersinin gerçekleştirilmesi durumunda ortama ısı verilmesi gerekir. Bu prosesler aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir.



Burada M hidrürlenen maddeyi yani bir metal, element ya da alaşımı temsil etmektedir. Bu reaksiyonların hızları yüzey alanının artmasıyla artar. Bu yüzden hidrürlenen maddeler toz haline getirilerek reaksiyonlar hızlandırılır.

Doymamış orbitalleri ve suborbitalleri olan elementler veya metaller hidratasyon işlemi için uygun maddelerdir. Metalin doymamış suborbitallerindeki elektronlarla, hidrojenin k orbitalindeki elektronlarını paylaşarak kimyasal bileşik oluştururlar.

2.3.1. Metal hidrür üretim yöntemleri

Metal hidrür sentezi için en yaygın olarak kullanılan yöntem, indüksiyon fırınlarında eritme (arc melting) metodudur. Bunun dışında bilyeli değirmen (ball milling) metodu ve kimyasal sentez metoduyla da üretimi söz konusudur.

Kullanılan bütün yöntemlerde alaşım hazırlandıktan sonra aktifleştirme işlemi yapılır. Alaşıma yüksek basınçta hidrojen verilip ardından desorpsiyon yapılır. Bu işlem defalarca yapılarak metal hidrürün gözeneklerinin genişletilmesi ve hidrojenin film tabakası halinde oluşturacağı bağın oluşumu sağlanır.

A. Eritme metodu (arc melting)

Metal hidrür üretiminde en yaygın kullanılan metottur. Saflaştırma devamlı bir argon akımında suyla soğutulan bakır ya da çelik bir kapta, seçilen elementi stokiometrik miktarlarının indüksiyon fırınlarında eritilmeleri ile hazırlanır. Argon gazının ortamdan geçirilmesinin nedeni oksitleyici ortam oluşumunun engellenmek istenmesidir. Ortamda oksitleyici madde olması, hidrürlerin hidrojen tutma özelliklerinin kaybolmasına neden olur.

Alaşım külçesi, homojenliğini sağlamak için yaklaşık 800-900°C’de bir hafta süreyle vakum altında tutulur. Erime boyunca külçede %0,1-0,2 kadar kütle kaybı olur ki bu ihmal edilebilir. Kimyasal kompozisyon ve bileşiklerin homojenliği elektron mikro analiz aleti ile kontrol edilir. Yapısal özelliklerinin belirlenmesinde ise X-Ray difraksiyon analizi yapılır.

Daha sonra numuneli kamaraya aktivasyon işlemini sağlamak amacıyla belirli basınç ve sıcaklıktaki hidrojen gazı gönderilerek absorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulur. Belirli sıcaklığa ısıtılmış kamaraya yaklaşık bir saat vakum uygulandıktan sonra hidrojen gazı sağlanır. Bu çevirim hidrojenin absorplanan miktarı sabit kalıncaya kadar tekrarlanır. İşlem tamamlandıktan sonra desorpsiyon deney cihazı sayesinde P-C-T izotermiği değişik sıcaklıklarda kaydedilir.

B. Bilyeli değirmen metodu (ball milling)

Seçilen elementlerin tozlarının stokiometrik miktarlarının mekanik olarak hidrojen atmosferinde öğütülmesi yöntemidir. Karışım ferromagnetik çelik kaplarla birlikte, paslanmaz çelik konteynıra yüklenir. Konteynır vakumlandıktan sonra yüksek saflıktaki hidrojene tabi tutulur. Toplam 100 saat değirmende öğütülür. Zaman faktörü bileşiğin yapısına bağlı olarak değişir ve öğütme zamanı (milling time) olarak adlandırılır (Hiroya *et al.* 2003).

Sistematik olarak hidrojen basıncını sabit tutmak için, konteynır her 5 saatte bir hidrojen ile yeniden doldurulur. Sistemde öğütme toplarının oranı 44/1'dir. Öğütme süresi arttıkça ürün eldesi de artar.

C. Kimyasal sentez metodu

İstenilen metal hidrürün elementlerinin farklı bileşiklerinin, istenilen hidrürün stokiometrik oranına uygun olarak karıştırılıp çöktürülmesiyle elde edilir. Metal hidrürler hazırlanırken ilgili malzemenin tuzu veya oksitleri kullanılır. Çöktürülen madde süzülerek çözeltiden ayrılır, kurutulur ve temas yüzeyini arttırmak için toz haline getirilir. Daha sonra yüksek sıcaklıkta hidrojen gazına maruz bırakılır. Genel olarak kimyasal sentez metodu olarak; katalizör geliştirme yöntemlerinden birlikte çöktürme (coprecipitation) yöntemi ya da sol-jel yöntemi kullanılabilir (Guru 2005).

Yapılan araştırmalar kimyasal sentez yoluyla üretilen alaşımın, diğerk metotlarla yapılan üretime nazaran daha küçük özgül yüzey alanına sahip olduğu, hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonu için daha küçük aktivasyon enerjisi ve daha iyi elektrot özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.

2.3.2. Metal hidrürlerin uygulamaları

A. metal hidrür pilleri

Metal hidrür pilleri, metal hidrürlerin negatif elektrot olarak kullanılmasıyla oluşur. Bir metal hidrür elektrotun performansı, metal-elektrolit ara yüzeyinde oluşan prosesin kinetiğı ve alaşımın hidrojen difüzyon hızı ile belirlenir.

B. ısı pompası ve soğutucular

Metal hidrürlerin oluşması ekzotermik, ayrışması ise endotermik bir olaydır. Bu özelliklerinden yararlanılarak yapılan sistemlerde hidrojen ve hidrürlenen maddelerin birlikte kullanımıyla binaların ısıtma ve soğutmasında, ısı pompası olarak açığa çıkan ısınn arttırılmasında ya da azaltılmasında kullanılabilir. Herhangi bir atık ısı, güneş enerjisi, jeotermal enerji bir hidrüre sağlanarak potansiyel hidrürleme ısısı olarak kullanılabilir. Ne zaman ısı gerekirse serbest kalan hidrojen tekrar hidrürlenen maddeye verilerek ortaya çıkan ısı kullanılabilir.

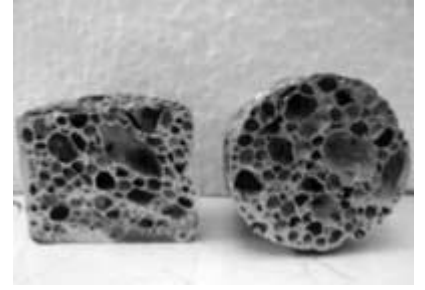
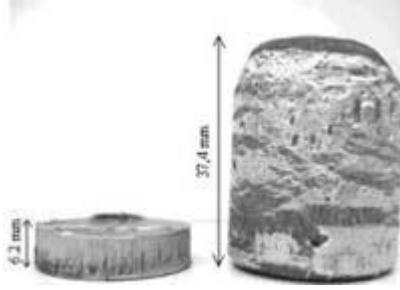
C. saflaştırma ve ayrıştırma

Metal hidrürler saflığı yüksek hidrojen gazı eldesi için kullanılırlar. Metal hidrürler, alaşım oluşturan, elementler ve gözeneklerinde besledikleri hidrojenden oluştuklarından, bünyelerinde hidrojenden başka yabancı madde barındırmazlar. Bu özelliklerinden yararlanılarak geliştirilen sistemlerde saf olmayan hidrojeni metal hidrür üzerine gönderdiğimizizde, metal hidrürün yalnızca hidrojeni absorplamasıyla safsızlık

ortamda kalacak ve absorpsiyon-desorpsiyon olayında ısı faktörünü de kullanarak metal hidrüre tutunan saflaştırılmış hidrojenin geri alınımı sağlanmış olacaktır.

2.4. Metal Köpükler

Genellikle metal köpük üretiminde alüminyum kullanılmakla beraber nikel ve özellikle biyomedikal uygulamalar için titanyum ve tantal da kullanılmaktadır.



Şekil 2.9. Silindir bir boru içinde üretilen bir köpük (solda), alüminyum köpüğün kesiti, boşluklu yapı (solda) (www.tanitim.boun.edu.tr).

Metal köpüklerin hacminin sadece yüzde 5 ile yüzde 30'u metal, geri kalan kısmı havadır. Özellikle alüminyum köpüklerin yüksek enerji sönümleme yetenekleri ve göreceli uygun maliyetleri ile otomotiv sektöründe uygulama alanı bulabilecek malzemelerin başında olduğu söylenebilir.

Metal köpüklerin içyapılarının köpük şeklinde olması darbe yönünü dikkate almadan yüksek darbe enerjisini sönümlemesini ve aynı zamanda hafifliği sağlamaktadır. Ayrıca metalik köpük malzemelerin çeşitli mekanik özellikleri polimerik köpük malzemelere kıyasla çok üstündür (www.tanitim.boun.edu.tr).

2.4.1. metal köpük yapılarının özellikleri

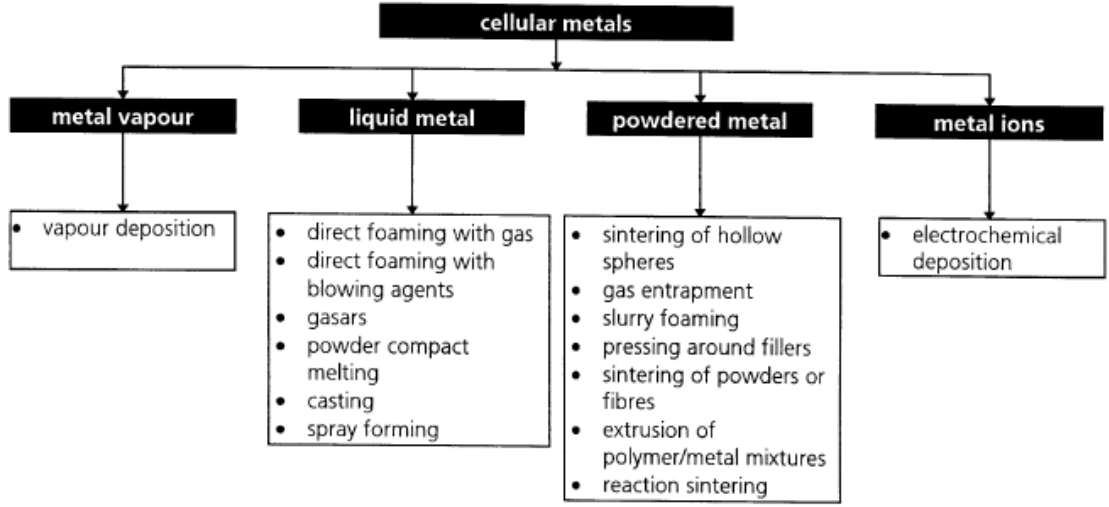
Metalik köpük yapılar polimerik olanlarına kıyasla daha katı bir yapıya sahip, yüksek sıcaklıklarda içyapısını daha iyi koruyabilen, sıcaklık direnci yüksek olan ve yüksek

sıcaklıklarda toksit gaz oluşturmeyen yapılardır. Tamamen geri çevrilebilen malzemeler olup çevreye herhangi bir zarar vermezler. En önemli avantajları ise ağırlıklarının düşük olmasıdır. Bunun yanında yönden bağımsız olarak darbe ve titreşim sönümleyebilmesi, elektromanyetik kalkan özelliği olumlu özellikleridir. Önemli termal özelliklerinden bahsederek, sırasıyla: ergime noktaları, özgül ısıları, ısıl genişleme katsayıları, ısıl iletimi ve yüzey geçirgenliği, ateş ve ısıl şok dayanımlarıdır. Ergime noktaları aşağı yukarı o alaşımınkiyle aynıdır. Bununla birlikte malzeme yüzeyi çoğunlukla bir oksit tabaka ile kaplıdır. Bu tabaka sayesinde ergime noktası oldukça yüksektir. Bu tabaka yüzeydeki gözenek boyutlarını (çaplarını) düşürmesine rağmen gözenek sayısının artmasına sebep olur. Tabakanın kalınlaşması gözenekli yapıyı destekler ve ergime sıcaklığını üst değerlere çeker. Eğer malzeme yeterli bir zaman süresince havada ya da bir oksit banyosu içerisinde ısıtılırsa tabaka daha fazla kalınlaşır ve daha kararlı bir hal alır (Feng *et al.* 2002).

Özgül ısıları önemli ölçüde düşüktür. Bu, özellikleri düşük ısıl kapasitenin istendiği uygulamalarda en önemli malzeme olmalarını sağlar. Isıtma ve soğutma sistemleri buna iyi birer örnektirler. Isıl şok dayanımları normal bir içyapıya sahip malzemeye kıyasla yüksek, ısı iletimi ise düşüktür (Avarisli ve Uğuz 2003).

2.4.2. metal köpüklerin üretim yöntemleri

Hücrel malzeme üretiminde birçok farklı yol bulunmaktadır. Bazı yöntemler polimer sıvılar veya sulu köpükler için kullanılan tekniğe benzer. Farklı yöntemler prosesteki metalin haline göre sınıflandırılabilir. Şekil 2.10'de hücrel metalik maddeler için üretim yöntemleri verilmiştir.



Şekil 2.10. Hücresel metalik maddeler için farklı üretim yöntemleri (Banhart 2001)

A. metal köpüklerin sıvı haldeki prosesi

Sıvı metalden hücresel yapıyı oluşturan prosesin birinci grubudur. Eritilmiş metal bir gözenekli maddenin içerisine hem direkt köpükleme hem de bir polimer köpük yoluyla veya katı yüzey tutucu maddelerin etrafına sıvı metalin ilavesiyle kalıba dökülmesiyle gözenekli veya hücresel yapılar oluşturulur.

Bu grubu farklı yöntemlere ayırabiliriz. Bunlardan birincisi metallerin direkt olarak köpüklenmesidir. Bu yöntem alüminyum ve alüminyum alaşımlarının içerisine hava, nitrojen, argon gazlarının enjekte edilmesiyle veya bir köpürtme aracı kullanarak yapılmaktadır. İkinci yöntem ise katı-gaz ötektik katılaştırmadır. Bu yöntem hidrojen atmosferi altında yüksek basınçta (50 atmosferin üstü) ötektik bir sistemde yapılmaktadır. Yaklaşık yirmi yıl önce geliştirilen bir yöntemdir. Üçüncü yöntem olarak tozların sıkıştırılarak eritilmesi yöntemidir. Bu yöntem, Bremende Fraunhofer-Institute (Almanya) tarafından geliştirilmiştir. Bu grubun bir diğer yöntemi kalıplama yöntemidir. Bu yöntemde metal oluşturma tekniklerinin en eskilerinden biri olan ve genellikle küçük dökümler için kullanılan “investment casting” tekniği ve bu teknik

kullanılarak kafes blok maddelerle, sıvı metal etrafına organik veya inorganik granüller veya yoğunluğu düşürülen oyuk kürelerin dökülmesiyle üretim yapılmaktadır. Bu grubun son yöntemi ise spreyci köpüklemedir. Bu yöntemde metalik eriyik sürekli olarak atomize edilir. Bir spreyci ile küçük metal zerreciler oluşturulur ve zerreciler reaksiyona girer. Spreyci formu maddeler içerisinde düşük miktarda oksit içerirler.

B. metal köpüklerin katı haldeki prosesi

Bu grup prosesinde eritilmiş metalin yerine katı metalik hücresel yapılar kullanılmaktadır. Katı, toz haldedir. Bu gruptaki yöntemlerden birincisi lif ve metal tozların sinterlenmesidir. Bu yöntemde sinterleme sıcaklığı 820°C civarındadır. Gözeneklilik ise %20-50 arasındadır. İkinci yöntem, gaz sıkıştırma tekniğidir. Bu teknik toz-sıkıştırma-eritme yöntemine benzemektedir. Fakat bir köpüklenme aracı ve metal eritimi bulunmamaktadır. Bu teknikte toz yoğun bir şekilde sıkıştırılır. Daha sonra madde ısıtılır ve genişlemeye başlar. Böylece köpüklenme yapılmış olur. Üçüncü yöntem bulamaç halinde köpüklemedir. Bu yöntemde metal tozların bir bulamacı hazırlanır. Bu bulamaç bir köpüklenme aracı ile ve bazı reaktiflerin eklenmesiyle metal köpük oluşturulur. Dördüncü yöntem yüzey tutucu madde bazlı metal köpüklenme yöntemidir. Beşinci yöntem ise, metal içi boş küre yapılarıdır. İçi boş kürelerin yapımında bakır, nikel, çelik veya titanyum kullanılır. Küreler sinterlenme tarafından kimyasal bağlar ile bağlanır ve içi gözenekli yapılar oluştururlar. Diğer bir yöntem metal toz yöntemidir. Bu yöntemde metal tozların karışımı ve polimer bağlayıcılar preslenerek veya extrude ve ısı muamele ile gözenekli yapılar ve bileşikler üretilir. Bu grubun son yöntemi ise sinterleme reaksiyonudur. Ti-Al, Fe-Al veya Ti-Si gibi toz karışımlarının sinterleşme reaksiyonu sonucunda gözenekli yapılar oluşmaktadır.

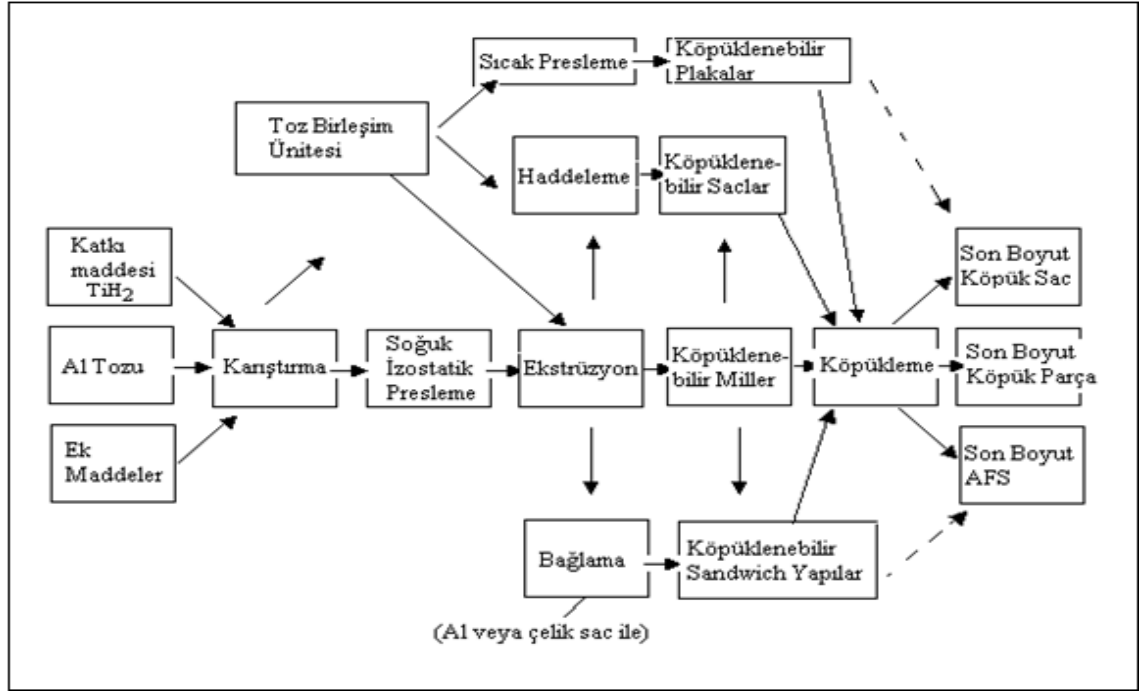
C. elektro-çökme tekniği

Çökme tekniği metallerin iyonik halinde başlar, bir elektrolitteki iyonların çözeltisi gibi (Cohen 1968). Metal, açık hücreler ile bir polimerik köpük üzerine elektriksel olarak çöktürülür ve daha sonra temizlenir. Böylece metal köpükler oluşur.

D. buhar çöktürme

Bu yöntemde metal köpükler gaz metallere veya gaz metalik bileşiklerden yapılır. Katı bir öncü madde yapısı için üretilen hücresel maddenin veya köpüğün geometrisinin tanımlanması gerekir. Örnek olarak; gözenekli poliüretan köpük veya kafes blok polimerleri döküm yönteminde kullanılabilir. Metal buhar bir vakum odasında üretilir ve buhar soğutularak yoğunlaştırılır. Yoğunlaştırılan metal öncü metalin yüzeyini örter ve köpük belirli bir film kalınlığında ortaya çıkma zamanı ve buhar yoğunluğu tarafından karakterize edilir (Pinkhasov 1991).

Geçmiş yıllardan beri popülaritesi artan ve şu anda da kullanılmakta olan bir yöntem mevcuttur. Bu yöntem "Toz Metalürjisi Tekniğı" diye tanımlansa da, "Sıkıştırılmış-Toz Köpikleme Tekniğı" ismi daha uygundur. Bu teknik alüminyumun veya alüminyum alaşım tozlarının uygun katkı maddesi (foaming agents) ile karıştırılmasını içermektedir. Toz karışımı sıcak presleme (HIP), ekstrüzyon ya da haddeleme yöntemleri ile sıkı bir yapı haline getirilir. Şekil 2.11'de sıkıştırılmış toz köpikleme tekniğı ile metalik köpük malzeme üretimi verilmiştir. Daha iyi haddeleme ve ekstrüzyon elde etmek amacıyla alternatif olarak toz karışımı soğuk da sıkıştırılabilir (Avarisli ve Uğuz 2003).



Şekil 2.11. Sıkılaştırılmış-Toz Köpükleme Tekniği ile Metalik Köpük Malzeme Üretimi

Alüminyum köpük üretimi için birçok yöntem mevcuttur. Bunlardan biri toz metalurjisi ile alüminyum köpük üretmektir. Yöntem, alüminyum tozlarının köpürtücü metal hidrit (TiH_2 vb.) tozlarıyla karıştırılıp, sıkıştırılması ile elde edilen ara ürünün, metalin erime sıcaklığı üzerinde ısıtılması ile kapalı hücre yapısına sahip köpük üretimine dayanır.

Çizelge 2.10. Ticari Metalik Köpük Malzemelerin Bazı Özellikleri (Avarisli ve Uğuz 2003)

Özellikler	Cymat	Alulight	Alporas	ERG	Inco
Malzeme	Al – SiC	Al	Al	Al	Ni
İzafi yoğunluk, ρ / ρ_0	0,02 – 0,2	0,1 – 0,35	0,08 – 0,1	0,05 - 0,1	0,03 – 0,04
Yapı	Kapalı Hücre	Kapalı Hücre	Kapalı Hücre	Açık Hücre	Açık Hücre
Young Modülü $E[MPa]$	0,02 – 2,0	1,7 – 12	0,4 – 1,0	0,06 – 0,3	0,4 – 1
Poisson Oranı, ν	0,31 – 0,34	0,31 – 0,35	0,31 – 0,36	0,31 – 0,37	0,31 – 0,38
Basma Mukavemeti $\sigma_c[MPa]$	0,04 - 7,0	1,9 - 14,0	1,3 - 1,7	0,9 - 3,0	0,6 - 1,1
Çekme Mukavemeti $\sigma_t[MPa]$	0,05 - 8,5	2,2 - 30	1,6 - 1,9	1,9 - 3,5	1,0 - 2,4
Kırılma Tokluğu $K_{IC}[MPa.m^{1/2}]$	0,03 - 0,5	0,3 - 1,6	0,1 - 0,9	0,1 - 0,2	0,6 - 1,0
Isıl İletkenliği $q[W / m.K]$	0,3 - 10	3,0 - 35	3,5 - 4,5	6,0 - 11	0,2 - 0,3

Hücresel malzemeler genellikle sünektir. Grafiğe bakıldığında köpük yapı, katı metalik yapıda açık bir şekilde karşılaşılmayan bir lineer elastik bir davranış göstermektedir. Sertleşme kısmından sonra çekme gerilmesi tarafında maksimum gerilme küçük uzamalara karşılık gelir (genellikle %1-4). Katı metallerle kıyasla çok küçük miktarlardır (Avarisli ve Uğuz 2003).

Bundan başka metal köpüklerin, sabit şekilli köpükleme yapılabilmesi, kompozitler üretilenmesi ve parçaların bir metal yüzey ile kaplanabilmesi gibi avantajları; ve toz

maliyetinin yüksek olması, çok geniş hacme sahip parçalarda uygulanmasında zorluk olması ve kaplama süreci sonunda sızdırmazlık gerektirmesi gibi dezavantajları; gözenek yapısının düzensiz olması, süreç kontrol işlemini geliştirme zorunluluğunun olması ve (geçirgenliği olan) deliklerin oluşumu gibi sorunları bulunmaktadır.

Çizelge 2.11. Uygulanabilir Al Köpük Malzeme Örnekleri (Avarisli ve Uğuz 2003)

Prototip Parça (Al köpük malzeme)	Uygulama Alanı	Mekanik Özellik
Plakalar	Talaşlı imalat, mimari yapılar,	Ağırlık, tasarım
Silindirler, küpler	Yedek araba parçası	Darbe enerjisi absorpsiyonu
Tüp	Fiziksel araştırmalar	Fiziksel özellikler: iletkenlik, gözeneklilik
Maçalar, küpler ve conta	Dökümhanelerde, maça dökümlerinde	Döküm koşulları, ağırlık, enerji absorpsiyonu
Sıkı yapısal parçalar	Otomotiv endüstrisi, elektriksel uygulamalar, koruyucu kaplamalar	Rijitlik, Sönümlleme, ağırlık
Yapısal parçalar	Plakalar (otomotiv parçalarında) (DaimlerChrysler, Opel)	Rijitlik, Sönümlleme davranışı
Yapısal parçalar	Otomotiv parçaları (sunroof)	Rijitlik, ağırlık
Yapısal parçalar	Gemiler, sandallar, yatlar	Ağırlık
Sandviç yapılar	Taşımacılık, raylı taşıtlar	Rijitlik
Sıkı yapısal parçalar	Silahlar (kabza)	Ağırlık
Köpük malzeme ile doldurulmuş profiller	Motor bağlantıları (CRFiat), yapısal araba parçaları, raylı taşıtlar, uçaklar, yel değirmenleri	Çarpışma davranışı
Köpük malzeme ile doldurulmuş profiller	Takım tezgâhlarında, inşaat endüstrisinde, robotlardaki destek elemanlarında	Sönümlleme özellikleri
Sıkı yapısal parçalar	Sanatsal uygulamalar, tasarım	Görünüm

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini

Yapılan deneysel çalışmalarda magnezyum ve alüminyum elementleri kullanılmıştır. Mg-Al alaşımlarını oluşturmak için elementel magnezyum (Alfa Aesar 10233) ve elementel alüminyum (Alfa Aesar 000010) alınmıştır. Alınan elementler toz halinde olup %99,8 saflıktadır.

Hidrojen absorpsiyonu için HABAŞ firmasından %99,9 saflıkta hidrojen temin edilmiştir.

3.2. Materyallerin Hazırlanması

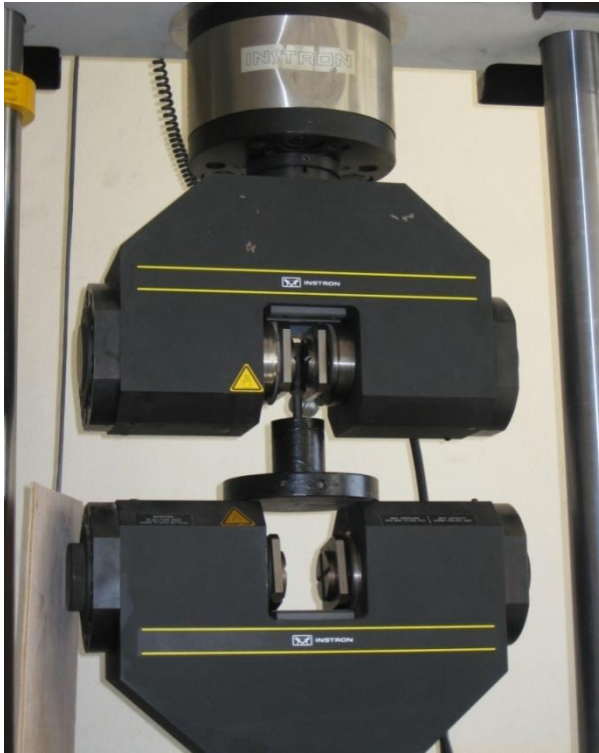
Materyallerin hazırlanması iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi elementlerin karıştırılarak preslenip pelet haline getirilmesidir. İkincisi ise pelet halinde bulunan tozların sinterleme işlemine tabi tutulmasıyla bileşik oluşturulmasıdır.

Materyaller Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Burada karıştırma, peletleme ve sinterleme işlemleri yapılmıştır. Hidrojen depolama özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili deneyler ise Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

Peletleme işlerinde kullanılan kalıbın çapı 10 mm'dir. Kalıp özel bir çelikten imal edilmiş ve 1200 MPa'a kadar dayanabilmektedir. Numunelerin peletlenmesinde maksimum 600 MPa'a kadar çıkılmış ve daha yüksek basınçlara çıkılmamıştır. Bunun nedeni basınç arttıkça gözenek miktarı azalmasıdır. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Peletlenen numunelerin çapı 10 mm'dir. Boyu ise 10-20 mm arasında değişmektedir.



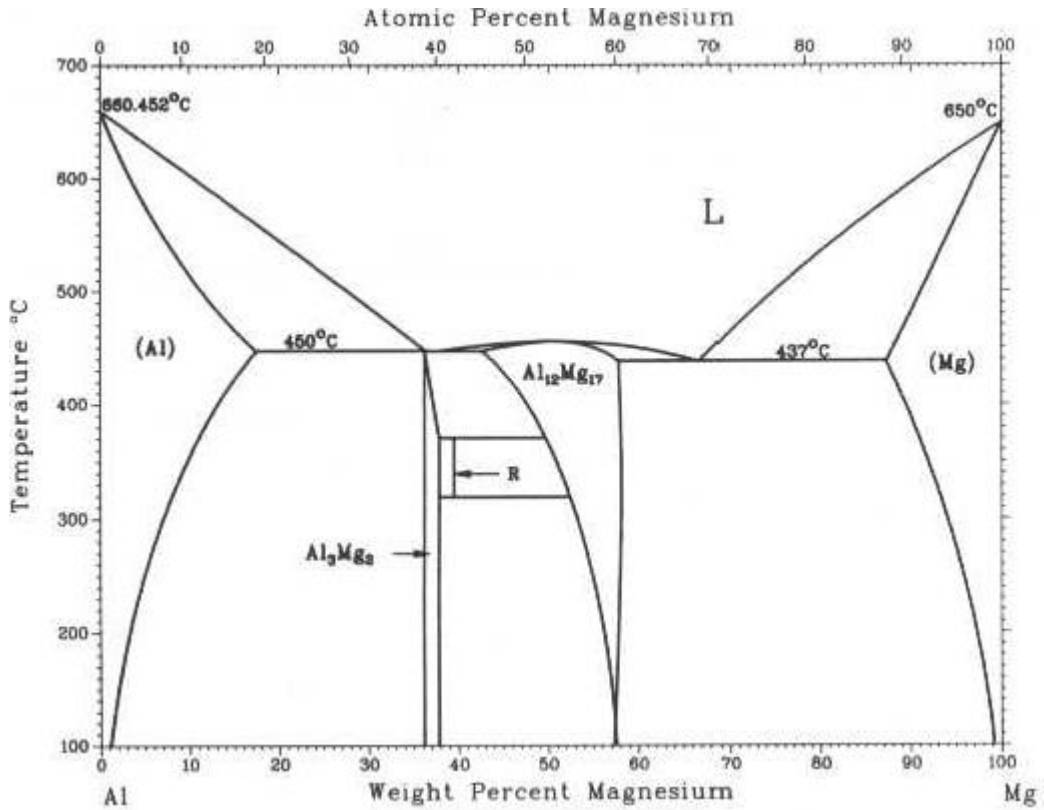
Şekil 3.1. Peletleme Kalıbı



Şekil 3.2. Peletlemede Kullanılan Cihaz (solda), sinterleme cihazı (sağda)

Mg-Al tozları için ilk aşamada karıştırma işlemi bir torna makinesinde 16 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi karışımın miktarına bağlı olarak 3-6 saat arasında yapılmıştır. Karıştırma sonucunda homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra bu karışım belli miktarlarda peletleme cihazına yerleştirilerek sırasıyla 200 MPa, 400 MPa ve 600 MPa basınç altında peletleme işlemi yapılmıştır. Peletlemede kullanılan cihazlar Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

Mg-Al tozları ASM handbook kitabındaki faz diyagramı bilgilerinden yararlanarak 3 ayrı fazda peletleme işlemi yapılmıştır. Faz diyagramı Şekil 3.3’de verilmektedir. Bunlardan birincisi Mg_2Al_3 alaşımı, ikincisi $Mg_{17}Al_{12}$ alaşımı ve üçüncüsü %90 Mg-%10 Al alaşımıdır. Bu üç alaşımın seçilmesindeki amaç magnezyum ve alüminyum oranlarının hidrojen depolamasına etkisinin öğrenilmesidir. Mg_2Al_3 alaşımında magnezyum ile alüminyum ağırlıkça oranı sırasıyla %37’ye %63’dür. $Mg_{17}Al_{12}$ alaşımında bu oran ise %47’ye %53’dür.



Şekil 3.3. Mg-Al Faz Diyagramı (Asm Handbook)

Sinterleme işlemi, peletlerin mukavemetinin, gözenek yapısının artması ve tozların alaşım oluşturup farklı bir yapı meydana getirerek istenilen özelliklerin artırılmasını sağlamak amacıyla yapılmıştır. Sinterleme işlemi numunelerin erime sıcaklığının yaklaşık 3/2 sıcaklığında yapılmıştır. Numunelerin sinterlenmiş fotoğrafları Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Sinterlenmiş Numunelerin Fotoğrafları (soldaki 200 MPa, ortadaki 400 MPa ve sağdaki 600 MPa basınç ile preslenmiş peletler)

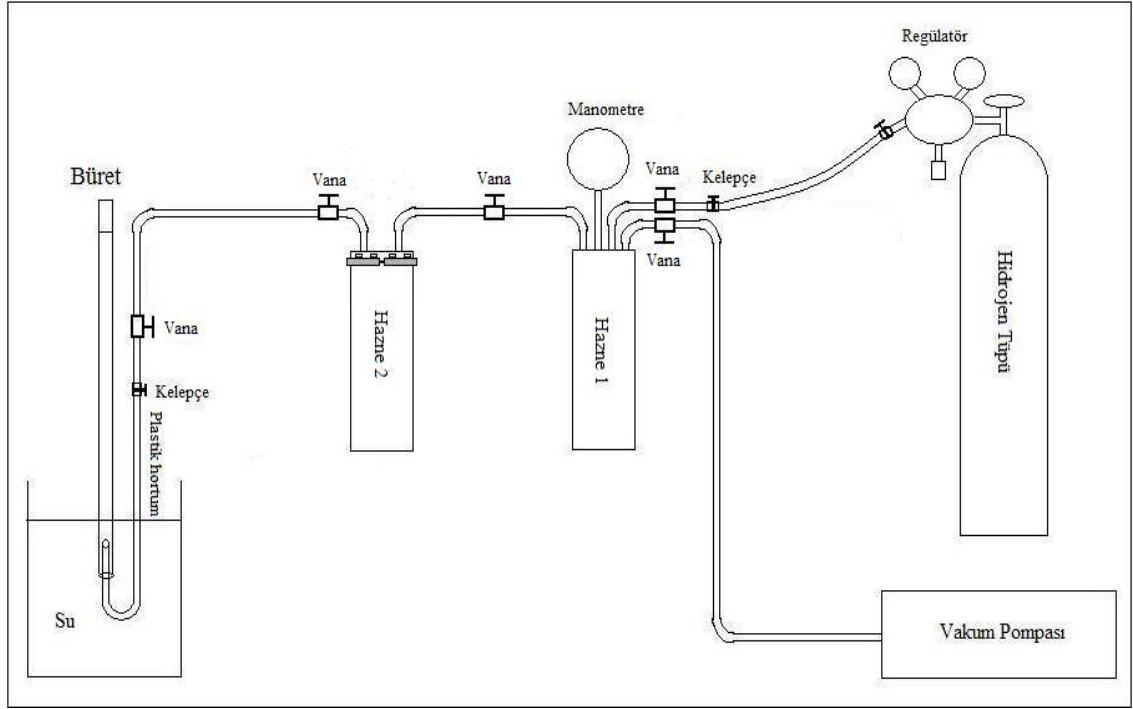
Mg-Al peletleri için sinterleme işlemi argon gazı altında yapılmıştır. Argon gazı 5L/dak. hız ile fırının içerisine gönderilmiştir. Sinterleme süresi, numunenin sıcaklığı sinterleme sıcaklığına geldikten sonra 4 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süresince sıcaklık oda sıcaklığından 400°C’ye kadar 15-20°C/dak. hız ile artırılmış ve 400°C’ye geldiğinde sabit tutulmuştur. Numunelerin sinterleme ile ilgili verileri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Numunelerin Sinterleme Verileri

Numune	Peletleme basıncı (MPa)	Sinterleme sıc. (°C)	Sinterleme süresi (h)
Mg ₂ Al ₃	200	470	4
Mg ₂ Al ₃	400	470	4
Mg ₂ Al ₃	600	470	4
Mg ₁₇ Al ₁₂	200	420	4
Mg ₁₇ Al ₁₂	400	420	4
Mg ₁₇ Al ₁₂	600	420	4
%90 Mg %10 Al	200	400	4
%90 Mg %10 Al	400	400	4
%90 Mg %10 Al	600	400	4

3.3. Hidrojenin Depolanması ve Depolanan Hidrojenin Ölçümü

Hidrojen Mg-Al alaşımlarına, özel olarak imal ettirilmiş basınca dayanıklı paslanmaz çelik kaplarda basıncın ve sıcaklığın artırılmasıyla depolanmıştır. Depolanan hidrojenin ölçümü volümetrik olarak yapılmıştır. Ayrıca absorpsiyon süresince değişen basınç miktarından da yararlanılarak absorplanan hidrojenin hesaplanması mümkündür. Deney düzeneğinin çizimi Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Metal Alaşımlar için Kullanılan Hidrojen Absorpsiyon-Desorpsiyon Düzeneği.

Bu yöntemde hidrojenin absorpsiyon ve desorpsiyonu ölçülmektedir. Şekildeki düzenek hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon miktarını hacimsel olarak vermektedir. Düzenekteki hazneler yaklaşık 100 ml hacmindedir. Düzenekteki boruların çapı ise 6 mm'dir

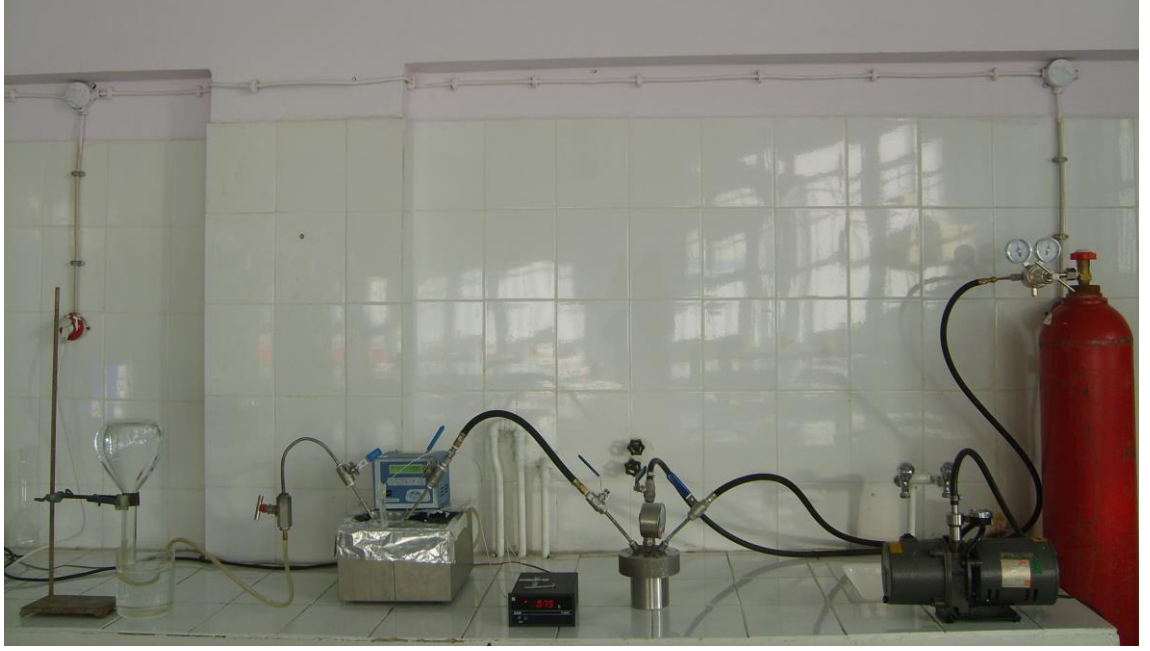
Deneylerin yapılışını iki aşamaya ayırabiliriz. Birinci aşama numunenin hidrojen absorpsiyonu, ikinci aşama ise hidrojenin desorpsiyonudur.

Hidrojen absorpsiyon çalışmalarının yapıldığı deney sisteminin fotoğrafı Şekil 3.6'de verilmiştir. Absorpsiyon yapılmadan önce numuneler aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler 5 kez 24 saat boyunca 35 bar basınç altında bırakılmıştır. Bu şekilde numunelerin hidrojen absorplama kabiliyeti arttırılmıştır. Böyle bir uygulama Milanese *et al.* (2007) tarafından da yapılmıştır. Yapılan uygulamada 4 kez periyodik olarak 400 °C'de ve 1 bar'dan 20 bar'a kadar adım adım hidrojen basıncını arttırmış ve

düşürülmüştür. İlk aktivasyon işlemini 6 saat sürdürmüşler ve daha sonraki işlemleri 2 saate düşürmüşlerdir.

Absorpsiyon işlemi, basınç ve sıcaklığın artırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Mg-Al alaşımlarının absorpsiyon deneyleri üç ayrı basınçta incelenmiştir. Bu basınçlar referans hücresine göre 10, 20 ve 30 bar'dır. İlk önce sisteme 15 dak. süre ile -0,8 bar kadar vakum uygulanmıştır. Vakum yapıldıktan sonra iki hazne arasındaki ve vakum hattındaki vanalar kapatılmıştır. Hidrojen referans hücresine (1. hazne) gönderildikten sonra aradaki vana açılmış ve 2. haznedeki numune ile hidrojenin teması sağlanmıştır. Daha sonra 2. hazne bir ısıtıcı vasıtasıyla 80 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Isıtma işlemi 5 saat olarak belirlenmiştir. Isıtma 2 °C/dak.'lık bir hızda gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının daha yüksek seçilmemesinin nedeni hidrojenin yüksek ısıtma hızıyla aniden genişleyip patlama riskini oluşturmastır. Isıtma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Numunenin ne kadar hidrojen absorpladığını öğrenmek için diğer vanalar kapalıyken büret tarafındaki vanalar açılır. Bu vana ile beraber iğne uçlu diğer vanada yavaşça açılarak içi su dolu ters çevrilmiş büretteki hacim değişimi okunur. Aynı işlemler bir kez de haznenin içerisinde numune olmadan yapılmış ve tekrar ölçümler alınmıştır. Hazne içerisinde numune varken ve hazne boşken ölçülen değerler arasındaki fark, numunenin hacimsel olarak absorpladığı hidrojen miktarını vermektedir.

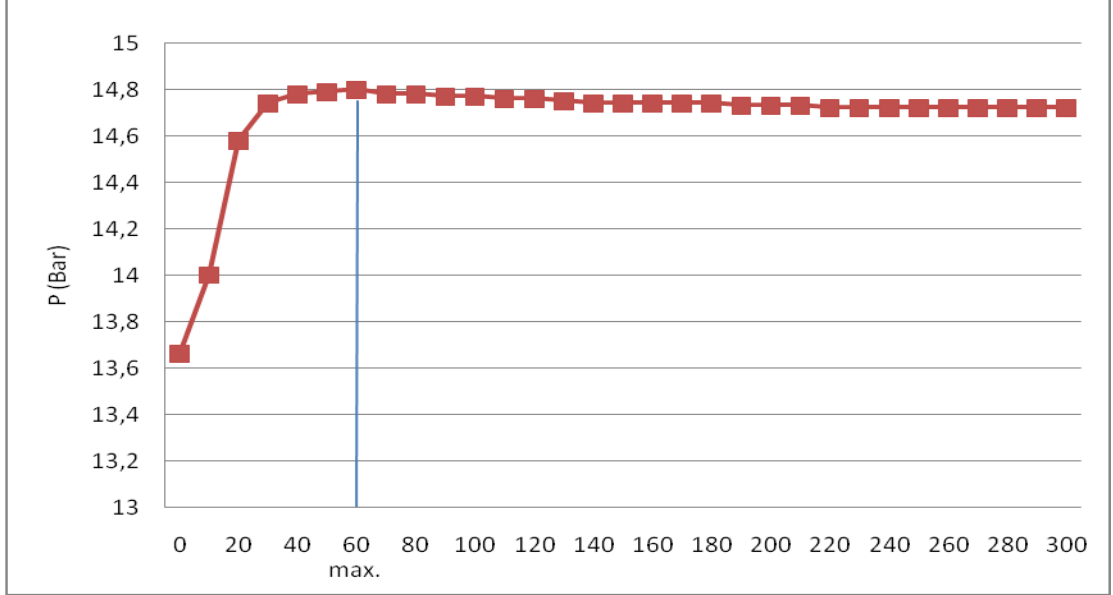
Deneyler yüksek basınçta gerçekleştirildiği için ideallikten sapmanın olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla çalışma sıcaklığı ve basıncındaki sıkıştırılabilirlik faktörleri CRC (Handbook of tables for applied engineering science) kitabından interpolasyon yöntemi ile bulunmuştur. Bulunan değerler 10 bar için 1,0053, 20 bar için 1,0104 ve 30 bar için 1,0159'dur. Bulunan değerler 1 değerine çok yakın olduğundan dolayı ihmal edilmiş ve hesaplamalar ideal gaz denkleminde göre yapılmıştır.



Şekil 3.6. Hidrojen Absorpsiyon Deney Sistemi

Isıtma sonucu hazne basıncı artmıştır. Hazne basıncı 60. dakikada maksimum seviyeye çıkmıştır. Bu dakikadan itibaren basınç düşüşü olmaya başlamış ve ortalama 240. dakikadan sonra basınç düşüşü gözlemlenmemiştir. Basıncın sıcaklıkla beraber artarken 60. dakikadan sonra düşmeye başlaması numunenin bu dakikada absorplama sıcaklığına (80 °C) ulaştığını ve hidrojen absorplamaya başladığını, ortalama 240. dakikada gelindiğinde ise basıncın sabit kalması, numunenin hidrojen absorpsiyonunu tamamladığını göstermektedir. Basıncın sıcaklıkla değişimi Çizelge 3.2’de 200 MPa’da preslenmiş $Mg_{17}Al_{12}$ numunesi için örnek verilmiştir. Çizelge 4.1’de her bir numune için absorpsiyon sonucu elde edilen hidrojen miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.2. 200 MPa’da Preslenmiş $Mg_{17}Al_{12}$ Numunesinin Zaman-Basınç Grafiği



Hidrojen absorpsiyonu fiziksel olarak gerçekleştirilmiştir. Çünkü hidrür oluşumunun ekzotermik bir reaksiyon olduğu bilinmektedir. Oysa basıncın düşüşü ile sıcaklığın değişimi gözlenmemektedir. Numune, hidrojeni zayıf bağ olan Van der Waals bağlarıyla bağlamıştır. Dışarıdan enerji (ısı) verildiğinde hidrojen numuneden kolaylıkla ayrılarak hidrojen desorbe olmaktadır. Hidrojenin daha çok absorbe ve desorbe olabilmesi için absorpsiyon ve desorpsiyon sıcaklıklarının yükseltilmesi gerekmektedir.

Desorpsiyon çalışmaları, hidrojen absorplama işlemi gerçekleştikten sonra ikinci haznenin ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi basit bir ısıtıcı vasıtasıyla yapılmıştır. Isıtma ile numunenin hidrojeni geri bırakması sağlanmış ve hazne içerisindeki basınç artmıştır. Serbest hale gelen hidrojen ve oluşan basınç, içi su dolu ters çevrilmiş bürette bir hacim değişimini meydana getirmiş ve bu değişim kaydedilmiştir. Aynı işlemler hazne içerisinde numune olmadan tekrarlanmış ve değişen hacim miktarı ölçülmüştür. Bu iki hacim değişimi arasındaki fark desorplanan hidrojen miktarını hacimsel olarak vermiştir. Şekil 3.7’de numunelerin desorpsiyonunda kullanılan deney sistemi verilmiştir.



Şekil 3.7. Numunelerin Desorpsiyonunda Kullanılan Deney Sistemi

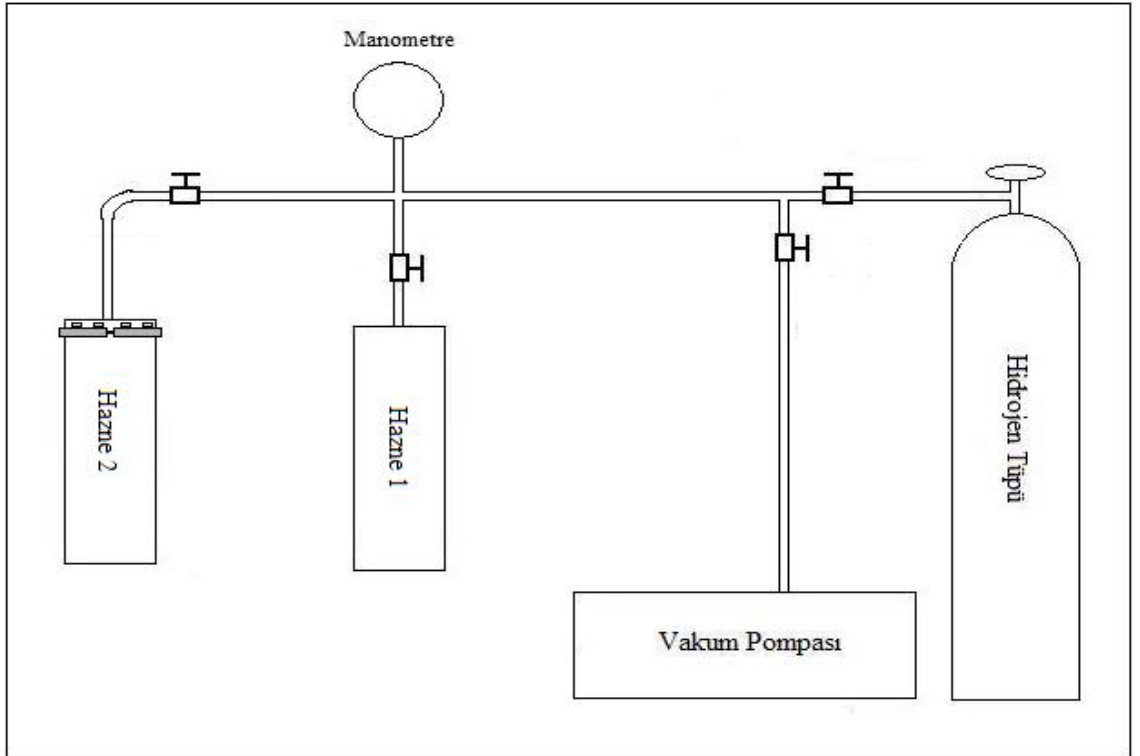
Deneysel çalışmalarda desorpsiyon sıcaklığı 100 °C olarak seçilmiştir. Desorpsiyon süresi ise 75 dakika olarak belirlenmiştir. Çünkü desorpsiyon sonucu büretteki hacim değişimi 65. dakikada maksimum seviyeye gelmiş bu süreden sonra hacim değişimi gözlemlenmemiştir. Isıtma hızı 2 °C/dak'dır. Desorpsiyon sonucu hacim değişimi Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Hazne içerisinde numune olmadığında yapılan ısıtma sonucu haznenin içerisindeki hava genişlemiş ve büretteki su seviyesi azalmıştır. Yapılan deneylerde hazne içerisinde numune olmadığı durumlarda oluşan hacim değişimi 35,3 ml olarak gözlemlenmiştir.

Metal alaşım içerisindeki absorbe olan hidrojen miktarını ölçmek için kullanılabilmesi muhtemel diğer bir düzenek Şekil 3.8'de verilmiştir. Bu düzende ise absorplanan hidrojen miktarı ağırlık olarak ölçülmektedir. Düzenekte sadece absorpsiyon işlemi

yapılabilmekte, desorpsiyon ise yapılamamaktadır. Düzenek oldukça basittir. Düzenekteki haznelerin ve boruların ebatları yukarıdaki düzenek ile aynıdır.

İlk olarak içerisindeki havayı almak için vakum yapılır. Vakum yapıldıktan sonra 1. Haznenin vanası hariç diğer vanalar kapalıyken 1. hazneye absorpsiyon basıncının iki katı kadar basınçta hidrojen gönderilir. Burada 1. hazne referans hacim olarak kullanılmaktadır. 2. hazne ise açılıp kapanabilen ve içerisine numunelerin koyulduğu haznedir. Daha sonra 2. haznenin vanası açılır ve sistem basıncı dengeye gelene kadar beklenir. Bu arada basınç ve sıcaklıkta değişen değerler kaydedilir. Sistemin dengedeki halinde basıncın, sıcaklığın, hacmin ve ideal gaz denklemi için gerekli olan diğer parametrelerin bilmesinden yola çıkılarak haznedeki hidrojenin madde miktarı bulunur. Daha sonra bu işlemler 2. hazneye hidrojen depolama kapasitesini ölçülecek olan numune konularak tekrarlanır. Tekrar hidrojenin haznedeki madde miktarı hesaplanır. Hesaplanan iki miktar arasındaki fark absorplanan hidrojenin ağırlıkça miktarını verir.



Şekil 3.8. Metal Alaşımlar için Kullanılan Hidrojen Absorpsiyon Düzeneği.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

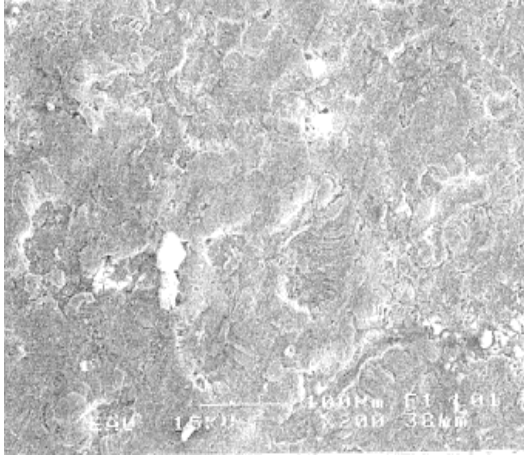
Deneyisel çalışmaları iki bölüme ayırabiliriz. Bunlardan birincisi tozların peletlenerek sinterlenmesi yani alaşımın oluşturulması, ikinci bölüm ise yapılan alaşımların hidrojen depolama özelliklerini ölçülmesidir.

4.1. Gözeneklerin İncelenmesi ve Gözenek Miktarının Hesaplanması

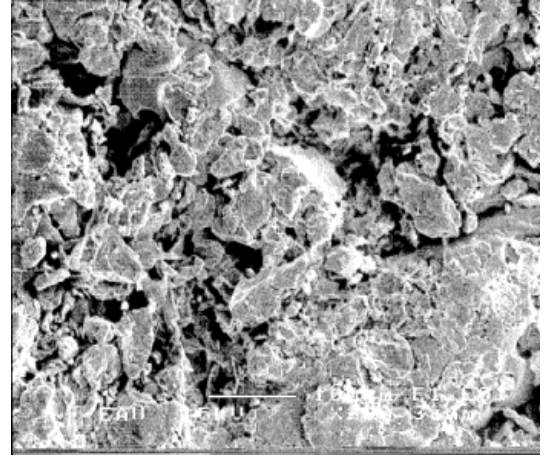
Metal tozları ilk önce sıkıştırılarak pelet haline getirilmiştir. Burada uygulanan pres basıncının gözeneklilik üzerine etkisi olmaktadır. Oluşan bu etki Çizelge 4.3’de porozite değerleri ve Şekil 4.1’de sunulan SEM fotoğrafları ile açıkça görülebilir.

Gözenekler yapıya homojen bir şekilde dağılmıştır. Gözeneklerin çapları küçük ve sayıları fazladır. Gözenek miktarı %76 ila %82 arasında değişmiştir. Gözenek miktarının Mg-Al oranı ile de değiştiği gözlemlenmiştir. Mg oranı arttıkça gözenek miktarı azalmıştır. Gözenekler kapalı hücre şeklindedir ve aralarında bağlantıları yoktur. Gözenek yapılarının küçük ve çok fazla olması hidrojen absorpsiyonunda istenilen bir durumdur ve numunelerin hidrojen absorpsiyon miktarını artırmıştır.

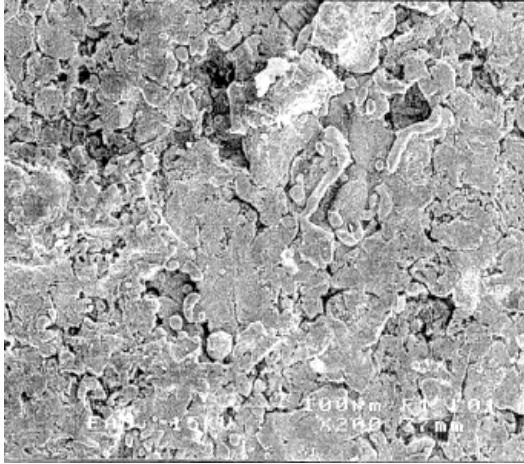
Peletlerin mukavemetinin artırılması ve daha kullanışlı olması için sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme işlemi tozların alaşım oluşturarak gözenek yapısını değiştirmiştir.



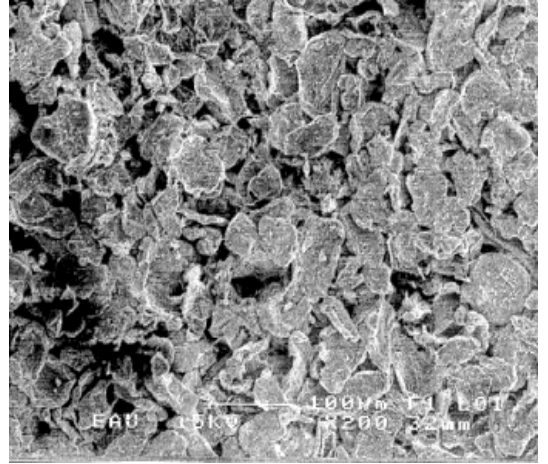
a) Mg_2Al_3 600 MPa



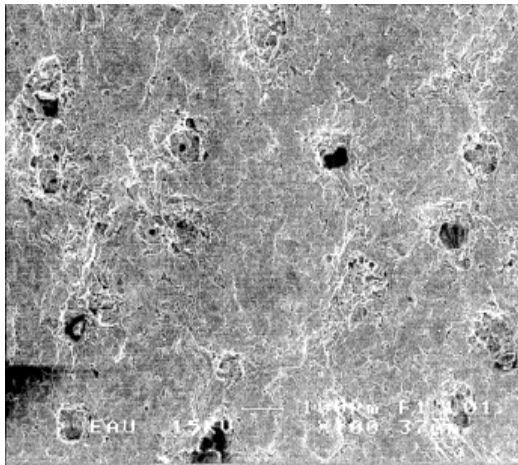
b) Mg_2Al_3 200 MPa



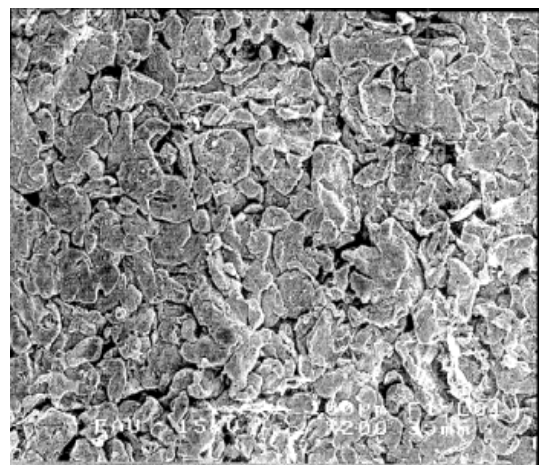
c) $Mg_{17}Al_{12}$ 600 MPa



d) $Mg_{17}Al_{12}$ 200 MPa



e) %90Mg %10Al 600 MPa



f) %90Mg %10 Al 200 MPa

Şekil 4.1. Numunelerin SEM Görüntüleri

Numunelere ait SEM çekimleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. Fotoğraflar 100 kez büyütülerek çekilmiş ve malzemenin yapıda olduğu belirlenmiştir. Görüntülerden numunelerin içerisinde irili ufaklı birçok gözenek olduğu görülmektedir. Hidrojen küçük molekül yapısına sahip olduğundan dolayı metal yapıların gözeneklerine kolaylıkla sızabilmektedir. Malzemenin tanecik yapıda olması hidrojenin gözenekler arasına sızmasını kolaylaştıran bir durumdur. Ayrıca, hidrojen depolanması açısından avantaj sağlayan bir durumdur.

Görüntülerden de anlaşılacağı gibi en çok gözeneğe sahip olan alaşımlar 200 MPa basınçta preslenen $Mg_{17}Al_{12}$ ve Mg_2Al_3 alaşımlarıdır. Bu da presleme basıncını artmasıyla gözenek miktarının azaldığını göstermektedir.

Yapılan alaşımlarda gözenek miktarı hedeflenen miktara (%90) ulaşılmasa da oldukça iyidir. Gözenek oranı porozite olarak adlandırılmaktadır. Deneysel çalışmalarda üretilen alaşımların poroziteleri eşitlik 51'deki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (51)$$

Burada; ε porozite, ρ ölçülen yoğunluk (ağırlık ve boyutsal olarak hesaplanır), ρ_0 ise yoğun Mg-Al tozlarının yoğunluğudur (Tosun 2007). Elementler, atomik ağırlıklarına göre preslenip sinterlendiği için numunelerin teorik yoğunlukları atomik olarak hesaplanmıştır. Numunelerin ölçülen yoğunlukları ise numunelerin ağırlık ve boyutlarının ölçülerek hesaplanmasıyla elde edilmiştir.

$$\rho = \frac{m_{ölçülen}}{V_{ölçülen}} \quad (52)$$

$$\rho_0 = \frac{m_{Mg} + m_{Al}}{V_{Mg} + V_{Al}} \quad (53)$$

$$V_{Mg,Al} = \frac{m_{Mg,Al}}{\rho_{Mg,Al}} \quad (54)$$

Mg-Al numuneleri için teorik yoğunluk hesabı eşitlik 43'e göre yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda Mg_2Al_3 için teorik yoğunluk 2,309 gr/ml, $Mg_{17}Al_{12}$ için teorik yoğunluk 2,1578 gr/ml ve %90 Mg %10 Al için teorik yoğunluk 1,8087 gr/ml olarak bulunmuştur.

Bulunan bu sonuçlardan yola çıkarak 41. Eşitlik kullanılmış ve numunelerin poroziteleri hesaplanmıştır. Hesaplanan gözenek oranları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Mg_2Al_3 , $Mg_{17}Al_{12}$ ve %90 Mg %10 Al Alaşımlarının 200, 400 ve 600 MPa Basınçlarındaki Teorik Yoğunlukları, Ölçülen Yoğunlukları ve Poroziteleri.

Alaşım	Presleme basıncı (MPa)	Teorik yoğunluk (g/cm ³)	Ölçülen yoğunluk (g/cm ³)	Porozite
Mg_2Al_3	200	2,3090	0,4092	82,2156
	400	2,3090	0,5014	78,2085
	600	2,3090	0,4928	78,5822
$Mg_{17}Al_{12}$	200	2,1578	0,4600	78,6819
	400	2,1578	0,4877	77,3982
	600	2,1578	0,5072	76,4945
%90 Mg %10 Al	200	1,8087	0,3604	80,074
	400	1,8087	0,4277	76,3531
	600	1,8087	0,4335	76,0325

4.2. Absorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Çizelge 4.2. Numunelerin 10, 20 ve 30 Bar Absorpsiyon Basınçlarındaki Hacim Değişimleri

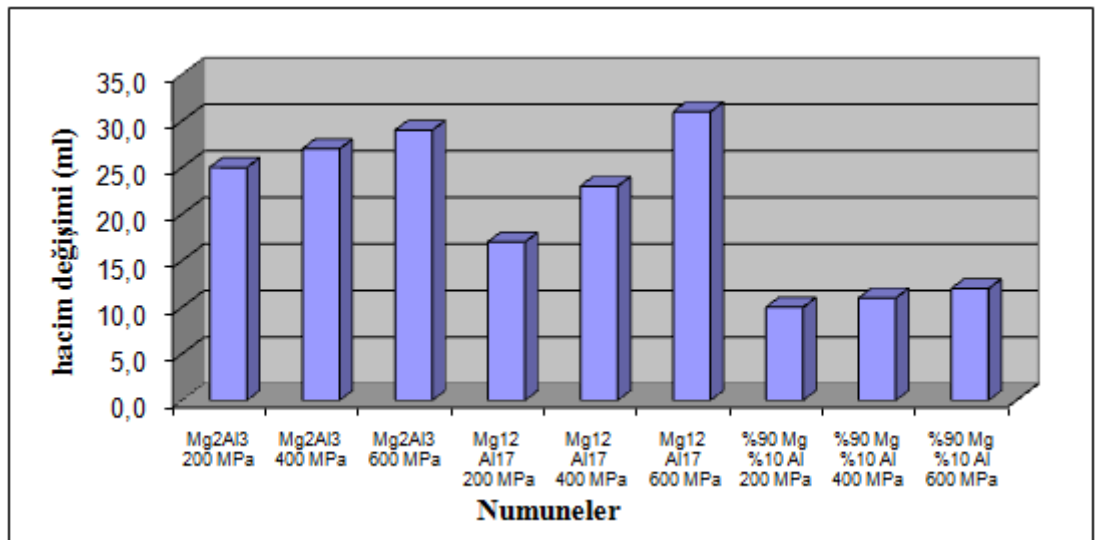
Absorpsiyon basıncı (Bar)	Numune	Peletleme basıncı (MPa)	Absorbe edilen H ₂ Hacmi (ml)	Absorbe Edilen H ₂ Ağırlığı (g.10 ²)
10	Mg ₂ Al ₃	200	25	2,090
		400	27	2,257
		600	29	2,383
	Mg ₁₇ Al ₁₂	200	17	1,421
		400	23	1,923
		600	31	2,592
	%90 Mg %10 Al	200	10	0,836
		400	11	0,920
		600	12	1,003
20	Mg ₂ Al ₃	200	25	4,096
		400	41	6,772
		600	56	9,280
	Mg ₁₇ Al ₁₂	200	26	4,226
		400	47	7,775
		600	68	11,286
	%90 Mg %10 Al	200	48	7,942
		400	59	9,781
		600	70	11,620
30	Mg ₂ Al ₃	200	41	11,562
		400	48	12,089
		600	6	1,555
	Mg ₁₇ Al ₁₂	200	38	9,581
		400	31	7,825
		600	52	13,092
	%90 Mg %10 Al	200	14	3,561
		400	49	12,339
		600	39	9,831

Çizelgede görüleceği gibi en çok hidrojen absorpsiyonu referans hücre basıncı 30 bar olan ve 200 MPa'da preslenmiş olan Mg_2Al_3 alaşımıdır. En az hidrojen absorpsiyonu ise 600 MPa'da preslenmiş Mg_2Al_3 alaşımıdır. Hidrojen absorpsiyonunun neden bu şekilde gerçekleştiği SEM çekimlerinden anlaşılmaktadır. 200 MPa'da preslenmiş olan Mg_2Al_3 alaşımının gözenek çapı büyük ve gözenekleri oldukça fazlayken, 600 MPa'da preslenmiş Mg_2Al_3 alaşımının gözenek çapları küçük ve gözenek sayısı azdır.

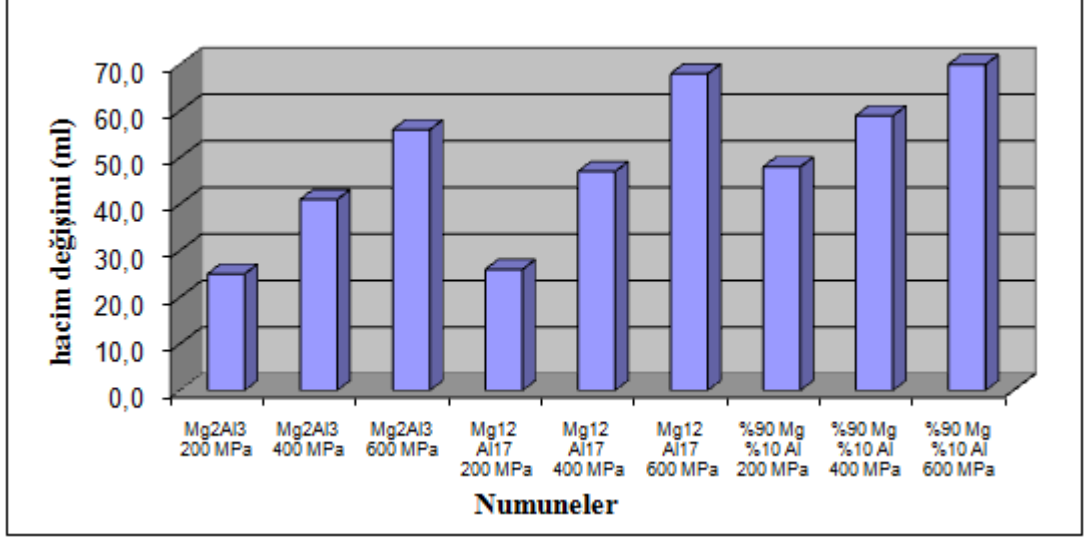
Hidrojen absorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları volümetrik olarak yapılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında basınç (hazne içerisindeki basınç) sabit kaldığı için basınçtan yola çıkılarak hesaplama yapılamamıştır. Bu yüzden absorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları hacimce verilmiştir.

Numunelerin referans hücre basıncına (1. hazne basıncı) göre absorpladıkları hidrojen hacimleri Çizelge 4.3-4.5'de verilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği gibi basıncın artması ile hidrojen absorpsiyon miktarı da artmıştır. Ayrıca, numunelerin peletleme basıncının artması ile absorplanan hidrojen miktarında arttığı görülmektedir.

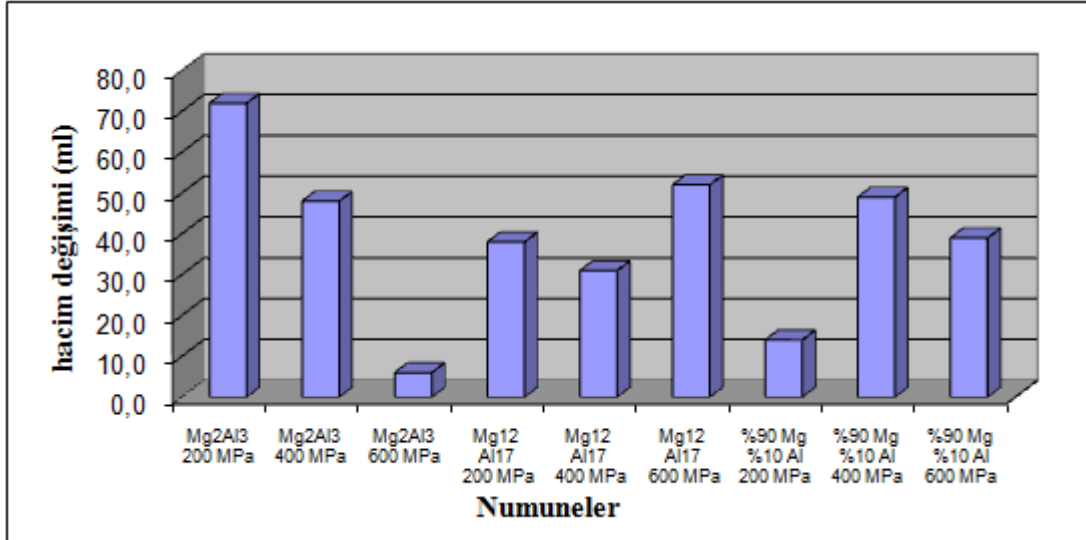
Çizelge 4.3. Referans Hücre Basıncı 10 Bar Olan Numunelerin Absorpladığı Hidrojen Hacimleri



Çizelge 4.4. Referans Hücre Basıncı 20 Bar Olan Numunelerin Absorpladığı Hidrojen Hacimleri



Çizelge 4.5. Referans Hücre Basıncı 30 Bar Olan Numunelerin Absorpladığı Hidrojen Hacimleri



Numunelerin desorpsiyon sonucu hidrojen miktarları Çizelge 4.6’de verilmiştir. Numunelerin desorpsiyon verimi oldukça azdır. Absorplanan hidrojenin ancak 1/100’ü kadar hidrojen desorpsiyonu yapılabilmektedir. Bu sonuç ise hidrojen desorpsiyonunu artırabilmek için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektirdiğini göstermektedir.

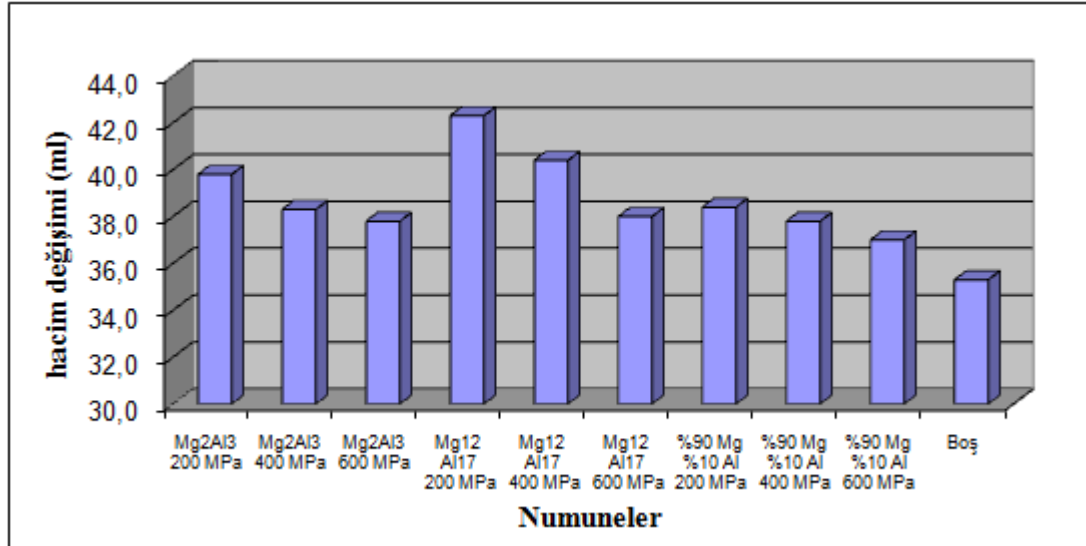
Desorpsiyon verimi en yüksek olan numune 200 MPa basınçta preslenmiş $Mg_{17}Al_{12}$ alaşımıdır. Bu alaşımın desorpsiyon veriminin en yüksek olmasının nedeni $Mg_{17}Al_{12}$ alaşımının hidrojen desorpsiyonu için daha uygun olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda desorpsiyondaki düşük verimlerin 600 MPa'da preslenmiş olan numunelerde olması, desorpsiyonun gözenek yapısı ile de alakalı olduğunu göstermektedir.

Numunelerin absorpsiyon çalışmalarındaki referans basınçlarına göre desorpsiyon sonucu oluşan hacim miktarları ml olarak Çizelge 4.7-4.9'de verilmiştir. Bu çizelgelerde hazne içerisinde numune olmadan yapılan desorpsiyon sonucu hacim miktarları da verilerek kıyaslama yapılması sağlanmıştır.

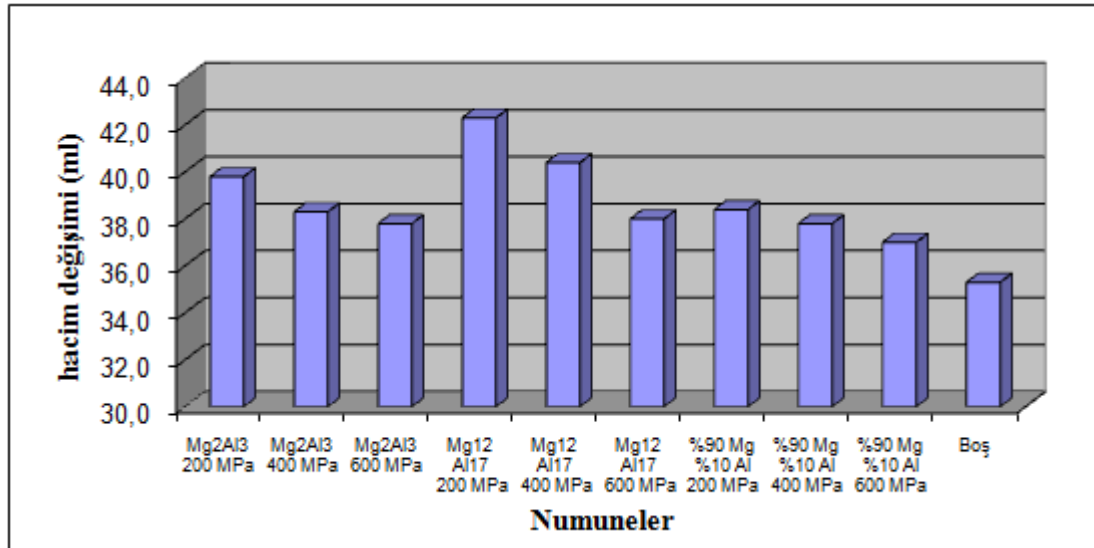
Çizelge 4.6. Numunelerin 10, 20 ve 30 Bar Absorpsiyon Basınçlarındaki Desorpsiyon Sonucu Oluşan Hacim Değişimleri

Absorpsiyon basıncı (Bar)	Numune	Peletleme basıncı (MPa)	Desorbe edilen H ₂ hacmi (ml)	Desorbe edilen H ₂ ağırlığı (g. 10 ⁴)
10	Mg ₂ Al ₃	200	7,2	7,166
		400	4,5	4,545
		600	3,9	3,879
	Mg ₁₇ Al ₁₂	200	6,3	6,276
		400	4,5	4,535
		600	3,2	3,156
	%90 Mg %10 Al	200	4,8	4,825
		400	4,2	4,156
		600	3,8	3,756
20	Mg ₂ Al ₃	200	5,7	5,666
		400	4,3	4,345
		600	3,4	3,379
	Mg ₁₇ Al ₁₂	200	8,1	8,076
		400	6,5	6,535
		600	4,0	3,956
	%90 Mg %10 Al	200	4,6	4,625
		400	3,8	3,756
		600	3,0	2,956
30	Mg ₂ Al ₃	200	6,2	6,166
		400	4,2	4,245
		600	0,8	1,079
	Mg ₁₇ Al ₁₂	200	4,2	4,176
		400	2,5	2,535
		600	0,1	1,156
	%90 Mg %10 Al	200	4,9	4,925
		400	4,4	4,356
		600	3,6	3,556

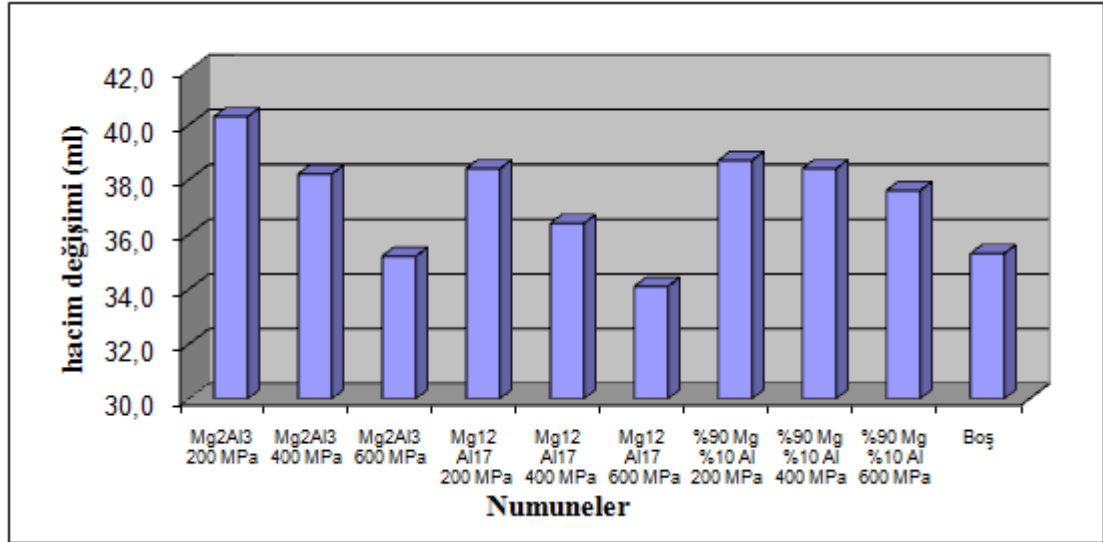
Çizelge 4.7. Referans Hücre Basıncı 10 Bar Olan Numunelerin Desorpsiyon Sonucu Elde Edilen Hidrojen Hacimleri



Çizelge 4.8. Referans Hücre Basıncı 20 Bar Olan Numunelerin Desorpsiyon Sonucu Elde Edilen Hidrojen Hacimleri



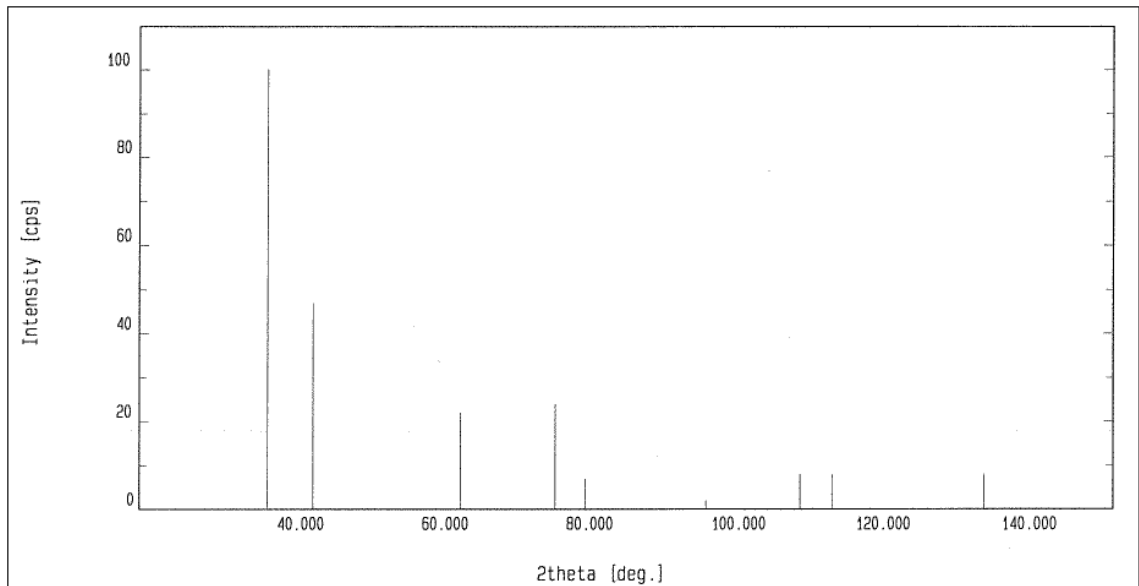
Çizelge 4.9. Referans Hücre Basıncı 30 Bar Olan Numunelerin Desorpsiyon Sonucu Elde Edilen Hidrojen Hacimleri



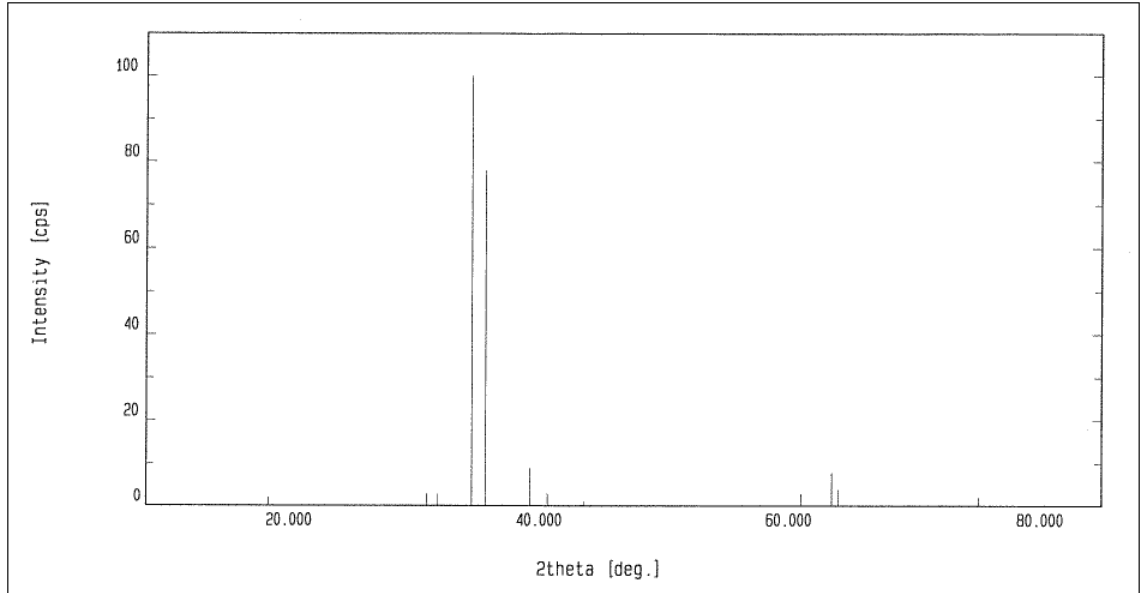
4.3. Sinterlenen Numunelerin Karakterizasyonu

Numunelerin karakterizasyonunu belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Alüminyum ve magnezyum kart listeleri ve numunelerin XRD çekimleri aşağıda verilmiştir.

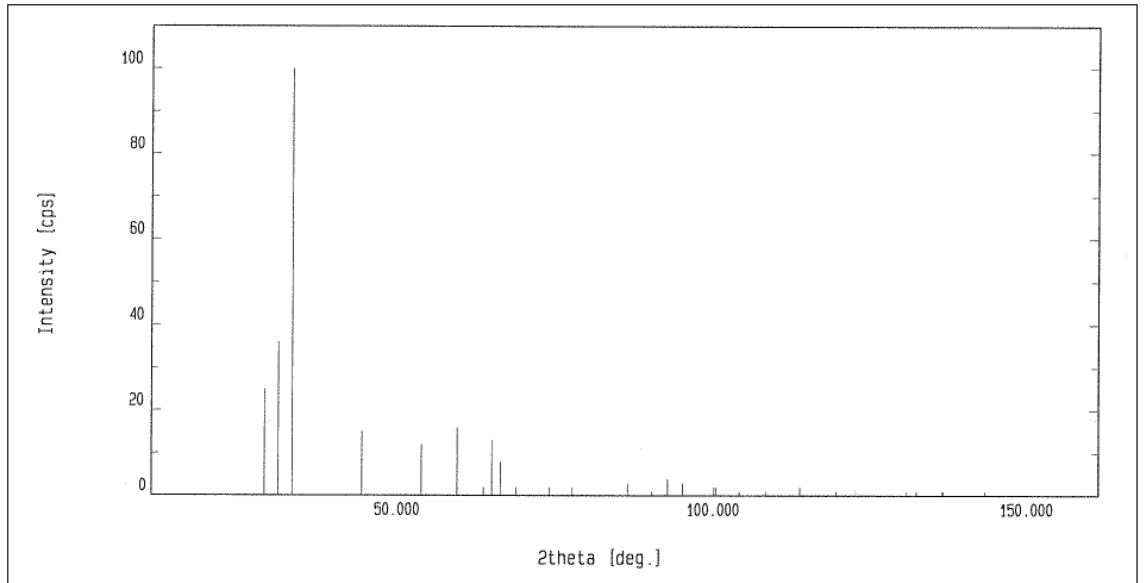
Çizelge 4.10. XRD Alüminyum Kart Listesi



Çizelge 4.11. XRD Magnezyum Kart Listesi



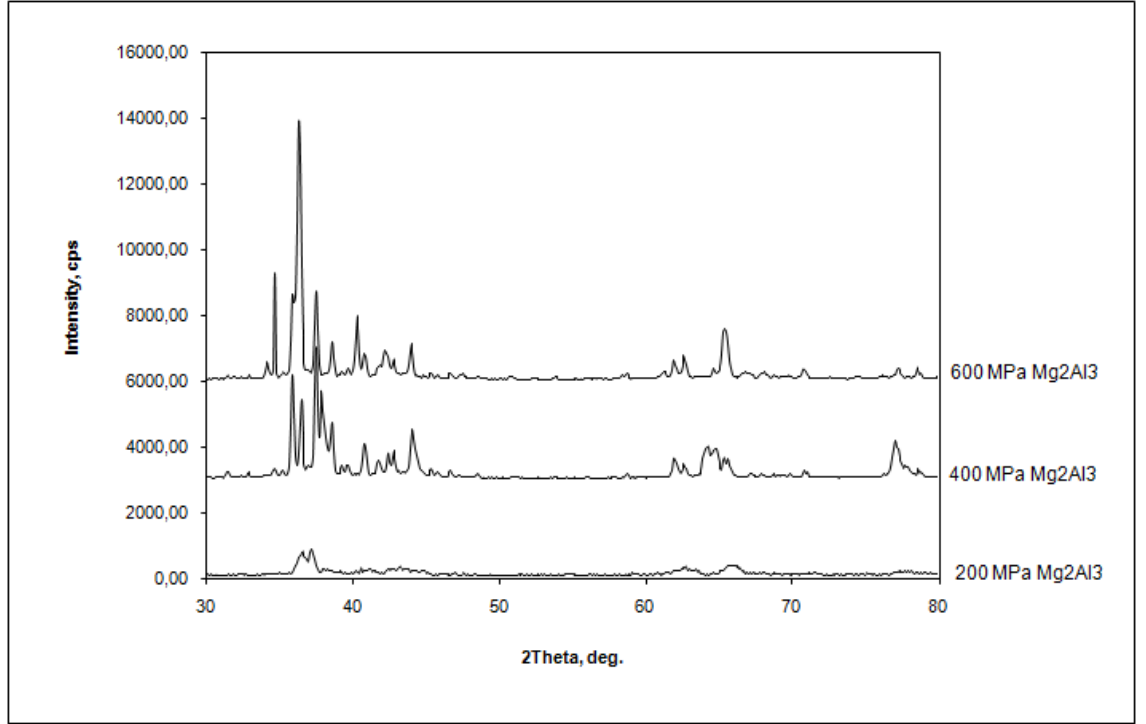
Çizelge 4.12. XRD Mg_2Al_3 Kart Listesi



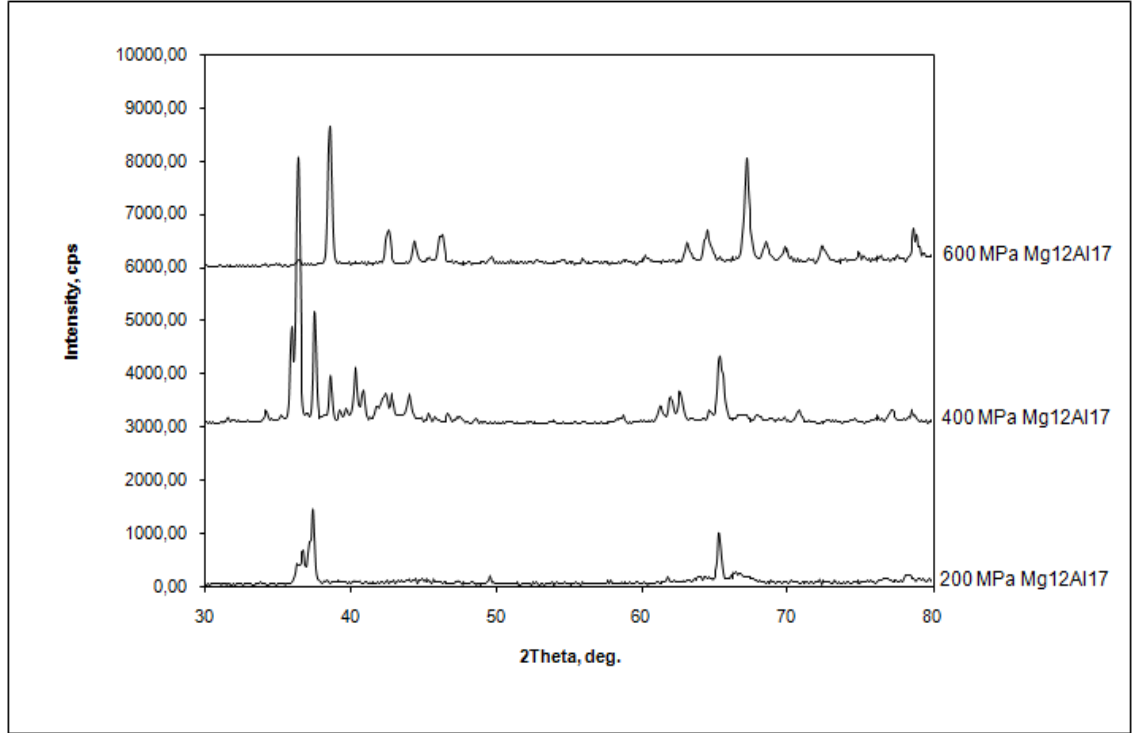
Çizelge 4.13-15’de numunelerin teta açısına göre elektron yoğunlukları görülmektedir. Çizelgelerden de anlaşılacağı gibi numunelerin peletleme basıncı arttıkça serbest halde kalan Mg ve Al azalmaktadır ve alaşım oranı yükselmektedir. Basınç azaldıkça alaşım

oluşturmadan saf halde bulunan Mg ve Al oranı artmış ve numunelerin alaşım özelliği azalmıştır.

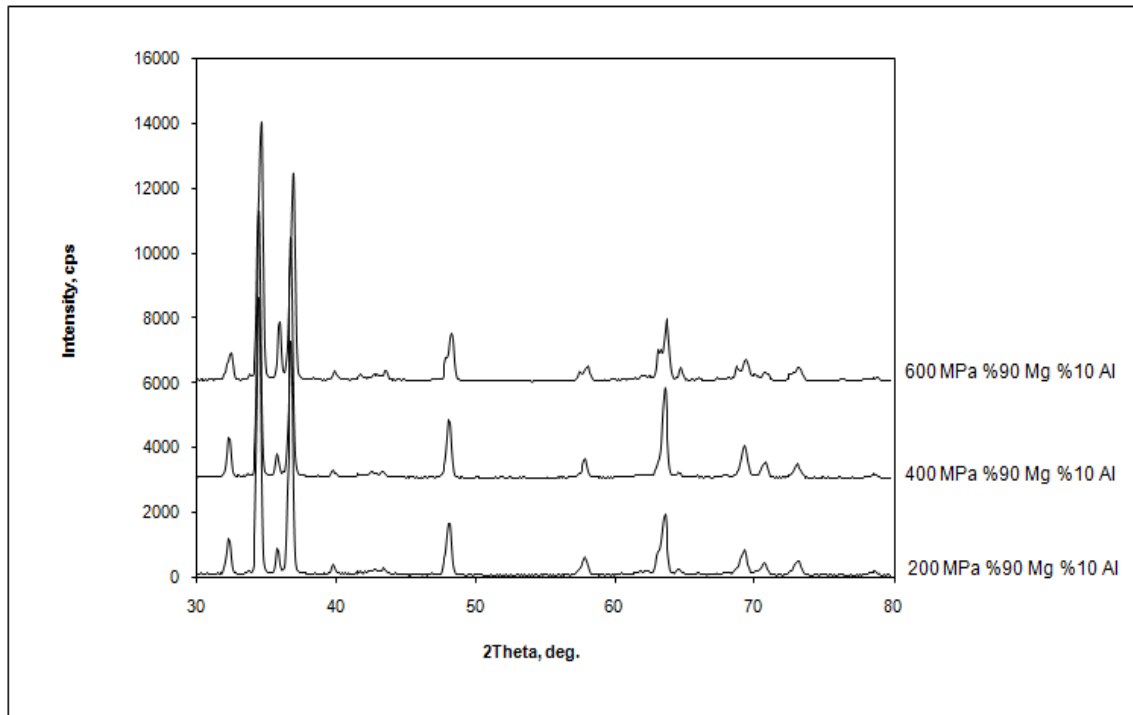
Çizelge 4.13. Mg_2Al_3 Numunelerinin XRD Sonuçları



Çizelge 4.14. $Mg_{17}Al_{12}$ Numunelerinin XRD Sonuçları



Çizelge 4.15. %90 Mg %10 Al Numunelerinin XRD Sonuçları



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Mg ve Al'un farklı basınçlardaki hidrojen depolama kapasiteleri incelendi. İnceleme metal tozların 200 MPa, 400 MPa ve 600 MPa basınçlarında preslenerek toz metalurjisi alaşım oluşturulmasıyla yapıldı.

Mg-Al tozları kolay bir şekilde (100 MPa'da bile) pelet haline gelebilmektedir. Bunun nedeni alüminyumun yapısal olarak sünek olmasıdır. Böylece Al alaşımlara süneklik kazandırmış ve daha kolay preslenmesini sağlamıştır. Alüminyumun sünek olması preslenmenin kolay olmasını sağlarken aynı zamanda da alaşımın mukavemetini düşürmüş ve daha kolay kırılabilir hale getirmiştir. Bu nedenden dolayı alüminyum oranı alaşımlarda düşük miktarda tutulmaya çalışılmıştır. Ayrıca magnezyum tozlarının çok küçük değerde (-325 mesh) olması yine bu alaşımın kolay preslenmesini sağlamıştır.

Metal tozların kullanılıp peletlenerek alaşım yapımında tozları seçerken partikül çaplarının iyi ayarlanması gerekmektedir. Partikül çapları -325 mesh ve bu boyuta yakın aralıkta olması peletleme işini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, peletleme işlemlerinde yağlayıcı kullanmak numunelerin kalıptan kolay çıkmasını sağlamaktadır. Yağlayıcı olarak genellikle çinko esaslı yağlayıcılar kullanılmaktadır.

Peletleme işleminde bazı tozların preslenmesi için yüksek basınç gerekmektedir. Böyle bir durumda daha düşük basınçta ve daha kolay presleme işlemi yapmak için bağlayıcılar kullanılmaktadır. Kullanılan bağlayıcılar genellikle karbonatlardır. NaCO_3 ve CaCO_3 bu alanda iyi bağlayıcılardır. Preslemede karbonatlı bağlayıcıların kullanılması köpük oluşmasına yardımcı olmakta ve bu oranı artırmaktadır.

Yapılan incelemelerde aynı deney şartlarında üretilen numunelerin gözenek oranlarının soğuk presleme basıncının artmasıyla birlikte gözenek oranlarının azaldığı ve yoğunluklarının arttığı görülmüştür. Gözenek miktarı %76 ila %82 arasında

değişmektedir. Bu değişimin basınç farkının yanında Mg-Al oranı ile de değiştiği görülmüştür. Mg oranı arttıkça gözenek miktarı azalmıştır. Fakat bu azalmanın çok düşük miktarda olduğu görülmüştür. Gözenekler kapalı hücre şeklindedir ve aralarında bağlantı yoktur. Gözeneklerin kapalı hücre şeklinde, küçük ve çok miktarda olması numunelerin hidrojen absorpsiyonunu artırdığı düşünülmektedir.

Numunelerin hidrojen depolama kapasiteleri incelemelerinde absorpsiyon basıncının yükselmesiyle hidrojen absorplama miktarının da arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda absorpsiyon süresi 5 saat, absorpsiyon sıcaklığı ise 80 °C olarak belirlenmiştir. Deney sisteminin yüksek sıcaklıklar (300 °C gibi) için uygun olmamasından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda çalışılamamıştır. 300-350 °C civarı absorpsiyon sıcaklığında çalışıldığında absorpsiyon miktarının oldukça artacağı düşünülmektedir.

Hidrojenin desorpsiyon çalışmalarında ise hidrojen termal olarak desorbe edilmeye çalışılmış ve hidrojenin absorpsiyon miktarının altındaki bir seviyede (1/100) desorpsiyon sonuçları alınmıştır. Desorpsiyon sıcaklığı olarak 100 °C seçilmiştir. Desorpsiyon süresi ise 75 dak. olarak belirlenmiştir. Çünkü 65. dakikadan sonra desorpsiyon gerçekleşmemiştir. Sıcaklığın 400-450 °C'ye çıkarılmasıyla desorpsiyon miktarının oldukça artacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alloy Phase Diagrams, 1993, Asm Handbook Volume 3, 2.48, 81p.
- Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., 2000. An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst, Journal of Power Sources, 85, 186-189
- Avarisli, O., Uğuz, A., 2003. Metalik Köpük Malzemelerin Otomotiv Endüstrisinde Kullanılması. Mühendis ve Makine, Ekim 2003 - Sayı 525
- Baker, H., 1993. Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook Volume 9, 359. USA
- Banhart J., 2001. Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal Foams. Progress in Materials Science, 46, 559–632
- Baranowski, B., Majchrzak, S., Flanagan, T., B., 1971. J. Phys. F. Metal Phys. 1 258
- Blackburn, J.L., Parilla P.A., Gennett T., Hurst K.E., Dillon A.C., Heben M.J., 2007. Measurement Of The Reversible Hydrogen Storage Capacity Of Miligram Ti-6Al-4V Alloy Samples With Temperature Programmed Desorption And Volumetric Techniques. National Renewable Energy Laboratory, USA
- Bockris, J., O'M., Conway, B., E., Yeager, E., White, R., E., 1981. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Plenum Press, 412-425, New York.
- Bolz R. E., Tuve G. L., 1970, Handbook of Tables For Applied Engineering Science, The Chemical Rubber Co. (45) Ohio
- Buxbaum R. E., Smith D. L., and J. -H. 5 December 2002. Hydrogen solubility in V–4Cr–4Ti alloy, Park REB Research, 3259 Hilton Road, Ferndale, MI 48220, USA Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA
- Chou., C. K. Xu., K. 2007. A New Model For Hydriding and Dehydriding Reactions in Intermetallics, Intermetallics 15, 767-777.
- Cohen LA, Power WH, Fabel DA. Mater Eng 1968;67:44.
- Communication with UTC Fuel Cells, July, 2002.
- Dehouche, Z., Savard, M., Laurencelle, F., Goyette, J., 2005. Ti–V–Mn based alloys for hydrogen compression system. Institut de Recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500, Trois-Rivières, Qué., Canada G9A 5H7, Received 23 March 2005; Accepted 6 April 2005. Available online 31 May 2005
- Douglas G.I., Derek O.N., 1983. Storing Energy in Metal Hydrides: a Review of the Physical Metallurgy, J Materials Science, 18, pp.321-347
- Eral.M. (koordinatör), 1998. Tübitak-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Feng, Y., Zheng, H., Zhu, Z., Zu, F., 2002. The Microstructure and electrical conductivity of aluminium alloy foams. Material Chemistry and Physics, 78 196-201
- Franklin, T., C., Beyerlein, A., W., 1973. Denki Kagaku. 41,181
- Franzky, S., 2002. High-pressure 825 bar hydrogen storage. Dynetec Industries Ltd, www.dynetec.com, Calgary, Canada.
- Guru, M., 2005. Synthesis and characterization of Mg₂B₂O₅. Materials Research Bulletin, 40:4,583-589

- Güvendir M., Baybörü E., Öztürk T., 2002. Taşınabilir Enerji Kaynağı Olarak Hidrojenin Metal Tozlarda Depolanması, Savunma Teknolojileri Kongresi, 24-25 Ekim, ODTÜ, Ankara
- Güvendir M., Öztürk T., 2003. Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Ve Hidrojen Depolama, Mühendis ve Makina, 523-Ağustos
- Hacker V., Enzinger P., Muhr M., Kordesh K., Gsellman J., Cifrain M., Prenninger P., Meitz K., Aronsson R., 2000. Advantages of Alkaline Fuel Cell Systems for Mobile Applications. V. Hacker 2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Portland, OR; sponsored by the Fuel Cell Seminar Organizing Committee, October 30 – November 2,
- Haşimoğlu C., Ciniviz M., Uçar G., 2000. Günümüzde İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Yakıtının Kullanılması, Selçuk Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü, Konya
- Hiroya, A., Makio, N., Motohide, M., Mchihiro, M., Satoshi, O., Akira, K., Takehisa, F., 2003. Low temperature formation of superconducting MgB_2 phase from elements by mechanical milling. *Physica C*, 391: 211-216
- Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y. M., Dettlaff-Weglikowska U., Roth S., Stepanek I., Bernier P., Leonhardt A., Fink J., 2002. Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, 654-658, Germany
- Huot J., Boily S., Grütner V., Schulz R., 1999. Synthesis of Na_3AlH_6 and Na_2LiAlH_6 by Mechanical Milling. *J. Alloys Comp.*, 383, 304-306,
- Huston, E.L., 1980. Engineering Properties of Metal Hydrides. *Journal of the Less-Common Metals*, 74: 435-443
- Kaya, S., Yüksek Lisans Tezi, 2005. Magnezyum Bor Hidrür Sentezi ve Hidrojen Çeviriminde Kullanımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kaya, M., 2008. Toz Metalurjisi ile Üretilen NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımların Metalurjik ve Mekanik Karakteristiklerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kawamura, Y., Onishi, Y., Okuno, K., Yamanishi, T., 2008. Adsorption Capacity of Hydrogen Isotopes on Mordenite. Japan Atomic Energy Agency, Japan
- Kim, C., D., Wilde, B., E., 1972. *Electrochem. Soc.* 118-202
- Manchester, F. D., Khatamian, D., *Mater. Sci. Forum* 31. (1988) 261.
- McLean, G.F, Niet, T., Prince-Richard, S., Djilali, N., 2002. An Assessment of Alkaline Fuel Cell Technology. University of Victoria, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 507 –526, 27
- Meisner G.P., Tibbetts G.G., Pinkerton F.E., Olk C.H., Balogh M.P., J., 2002. *Alloy. Comps.*, 337, 254-263
- Milanese, C., Girella, A., Bruni, G., Berbenni, V., Cofrancesco, P., Marini, A., Villa, M., Matteazi, P., 2008. Hydrogen Storage in Magnesium-Metal Mixtures; Reversibility, Kinetic, Aspect and Phase Analysis, Article in Press, *Journal of Alloys and Compounds*.
- Petrucci R.H., Harwood W.S., Herring F.G., 2002. Genel kimya 1. palmiye yayıncılık. (286-289) Ankara
- Pinkhasov E. US Patent 5,011,638, 1991.
- Prosini P.P., Cento C., Conte M., Gislon P., Brocco M., 2005. International Hydrogen Storage Conference, Lucca, June 20

- Pohleny J.G. and Scott N.H., 1966. Method for Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of a Gaseous Hydrocarbon Stream, U.S. Patent 3,284,161
- Schlobach, L., Zuttel, A., 2001. Hydrogen storage materials for mobile applications. *Nature*, 414: 353
- Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S., Lalande G., Denis M.C., Dodelet J.P., 1999. Recent Developments in the Application of Nanocrystalline Materials to Hydrogen Technologies. *Materials Science and Engineering*, A267, 240-245
- Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V., 1986. Magnesium and Magnesium alloy hydrides. *Int. J Hydrogen Energy*, Vol.11, No.3,169–192
- Slattery D.K. and Hampton M.D., March 10 2003. Complex Hydrides For Hydrogen Storage. Florida Solar Energy Center University of Central Florida Cocoa, FL 32922
- Steinberg, M. and Cheng, H.C., 1988. Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production From Fossil Fuels. in T.N. Veziroğlu and A.N. Protsenko (eds.) *Hydrogen Energy Progress VII*, Vol. 2, pp. 699-740, Pergamon Press, Oxford
- Şenol, O.İ., 2001. Polimer Elektrolit Mebran Yakıt Hücresi İçin Dowex Reçinesinin ve H-ZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara
- Taylor J.T., Alderson J.E.A., Kalyanam K.M., Lyle A.B., and Phillips L.A., 1986. Technical and Economic Assessment of Methods for the Storage of Large Quantities of Hydrogen. *Int. J. Hydrogen energy*, Vol. 11, No. 1, pp. 5-22
- Tosun, G., 2007. Ni-Ti Alaşımı Bir İmplant Üretimi ve İn Vivo Koşullarında Biyouyumluluğunun İncelenmesi-Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Ünlü N., Karahan Ş., Tür O., Uçarol H., Özsu E., Yazar A., Turhan L., Akgün F., Tırıs M., Eylül 2003. Elektrikli Araçlar, Tübitak – Marmara Araştırma Merkezi Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırma Enstitüsü, Kocaeli
- Ün, T., 2003. hidrojen enerjisi : depolanması, güvenliği, çevresel etkisi ve dünyadaki durumu. *Mühendis ve Makine*, Cilt:44, Sayı:525, Ekim 2003.
- Veziroğlu T.J., Barbir F., 1998. *Hydrogen Energy Technologies*. United National Industrial Development Organization, Vienna, Austria.
- Veziroğlu T.N., 2000. Quarter Century of Hydrogen Movement 1974-2000. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25:1143-1150
- Yavuz, N., Güner, R., 2002, Demir esaslı toz metal parçaların elektrik direnç kaynağında optimum kaynak şartlarının belirlenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 221-227.
- Yermakov, Y. A., Mushnikov, N. V., Uimin, M. A., Gaviko, V. S., Tankeev, A. P., Skripov, A. V., Soloninin, A. V., Buzlov, A. L., 2006. *J. Alloys Compd.* 425, 372
- Wu Y., 2003. Hydrogen Storage via Sodium Borohydride, Stanford University, April 14–15
- Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J. O., 2001. Sodium Alanates for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds*. Canada. 125-134
- http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_desorption_spectroscopy (17.10.2007)
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/Ala%C5%9F%C4%B1m> (23.12.2007)
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/Al%C3%BCminyum> (12.03.2008)

http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor_%28element%29 (13.03.2008)
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen> (07.04.2008)
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Magnezyum> (12.03.2008)
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum> (07.04.2008)
http://www.dogayayin.com/dergi_detay.asp?dergiID=202&yaziID=1511 (08.04.2008)
<http://www.ekimya.com/article.php?artid=132&action=part1> (09.05.2007)
<http://www.nedir.cc/kimya/alasim.html> (21.04.2007)
<http://www.obitet.gazi.edu.tr/teknoloji/hidrojen.htm> (22.11.2007)
<http://www.sintek.net/tozmetal.htm> (09.08.2007)
http://www.tanitim.boun.edu.tr/pages/akademik/lab/mm_mzmbmlm.php (27.12.2007)
<http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm> (14.11.2007)
<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> (08.04.2008)

EKLER

EK 1: En Önemli Alaşımlar

Bakır alaşımları

Bakır + Kalay ® Tunç

Bakır + Çinko ® Pirinç

Bakır + Çinko + Nikel ® Mayekor

Bakır + Çinko + Kalay ® Teknik eserler tuncu

Bakır + Alüminyum ® Fen aygıtlarında, deniz valfları, pervaneler, dümenler.

Altın-gümüş ve altın-bakır alaşımları

Altın + Gümüş ® Yeşil altın

Altın + Gümüş ® Solmuş yaprak altını

Altın + Gümüş ® Su yeşili altını

Altın + Gümüş + Bakır ® Roz altını

Altın + Gümüş + Bakır ® Sarı, çok beyaz, değerli İngiliz altını

Kurşun alaşımları

Kurşun + Kalay ® Lehim

Kurşun + Arsenik ® Saçma ve mermi

Kurşun + Antimon + Kalay ® Matbaa harfleri

Demir alaşımları

Krom + Demir ® Tel-silindir yatakları

Demir + Nikel ® Fen aletleri

Demir + Nikel ® Ampul teli

Demir + Molibden ® Yüksek hızlı dökümde

Demir + Volfram ® Parça dökümünde (tungsten çeliği)

Demirin fosforlu, karbonlu, silisyumlu, çelikleri de önemli alaşımlardandır.

EK 2: En çok bulunan metaller, yaptıkları alaşımlar, bileşim yüzdeleri ve kullanım yerleri (ekimya.com).

En Çok Bulunan Metal	Adı	Bileşim yüzdesi	Bazı kullanım yeri
ALÜMİNYUM	Duralumin	Al-95, Cu-4, Mg-1	Uçak endüstrisinde
	Mağnalyum	Al-90, Mg-10	Uçak ends.ve terazilerde
BİZMUT	Wood metali	Bi-50, Pb-25 Sn-12,5, Cd-12,5	Elektrik sigortalarında
	Alüminyum bronz	Cu-90, Al-10	Fen aletlerinde
	Çan metali	Cu-75, Sn-25	Çan imalinde
BAKIR	Pirinç	Cu-65, Zn-35	Elektrik malzemesi imalinde
	Bronz	Cu-82, Sn-16, Zn-2	Madalya ve heykelde
	Alman gümüşü	Cu-50 Ni-25 Zn25	Elektrik reostalarında
	Top metali	Cu-90, Sn-10	Top imalinde
	Nikel para	Cu-75, Ni-25	Para basmada
ALTIN	Altın para	Au-90, Cu-10	Altın para basmada
	18 ayar altın	Au-75, Cu-25	Mücevhercilikte
	Beyaz altın	Au-65, Ni-35	Mücevhercilikte
	Krom çeliği	Fe-97, Gr-3	Silindir yatağı, tel
	Sert demir	Fe-86, Si-14	Asit tankı
DEMİR	İnvar	Fe-64, Ni-36	Fen aletleri
	Manganez çeliği	Fe-86, Mn-14	Kasa, dolap, taşkırcı
	Molibden çeliği	Fe-95, Mo-5	Yüksek hızlı dökümde
	Nikel çeliği	Fe-94, Ni-6	Asma köprü yapmakta
	Platinit	Fe-85, Ni-15	Ampul teli

DEMİR (devamı)	Silisyum çeliği	Fe-97, Si, 3	Otomobil yayı
	Krom çeliği	Fe-85, Si-3	Mutfak malzemesi
	Tungsten çeliği	Fe-92, W-8	Parça dökümünde
KURŞUN	Saçma, mermi	Pb-99,5, As-0,5	Saçma ve mermi yapımı
	Matbaa metali	Pb-82 Sb-15 Sn-3	Harf dökümünde
CİVA	Malgamalar	Hg+SnCu, Ag, Au	Metal elde etmek ve diş dolgusunda
	Monelmetal	Ni-66, Cu-34, Fe-6	Asit tankları
NİKEL	Nikrom	Ni-60, Cr-15, Fe-25	Elektrik demiri ve elektrik ızgarası
	Perm alaşımı	Ni-80, Fe-20	Elektrik transformatörleri
PLATİN	Platinum	Pt-95, Ir-5	Mücevhercilikte
	Gümüş para	Ag-90, Cu-10	Gümüş para basmakta
GÜMÜŞ	Sterlin	Ag-62,5, Cu-37,5	İngiliz gümüş parası ve gümüş eşya yapımı
	Babbitt metal	Sn-45, Pb-40, Sb-13,Cu-2	Makine yatağı
KALAY	Britanya metali	Sn-90, Sb-8, Gu-2	Süs eşyasında
	Lehim	Sn-60, Pb-40	Metalleri birleştirmekte