

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOLVO-TERMAL YOL İLE Ni_2B SENTEZ KOŞULLARININ BELİRLENMESİ
VE ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRESİ ANOT MATERYALİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Erdi BAŞARIR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2017

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Erdi BAŞARIR tarafından hazırlanan “Solvo-Termal Yol ile Ni₂B Sentez Koşullarının Belirlenmesi ve Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi Anot Materyali Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 7/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.



Danışman : Prof. Dr. Gülay ÖZKAN
Ankara Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:



Başkan: Prof. Dr. İrfan AR
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Gülay ÖZKAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim

07 / 12 / 2017



Erdi BAŞARIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOLVO-TERMAL YOL İLE Ni_2B SENTEZ KOŞULLARININ BELİRLENMESİ VE ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRESİ ANOT MATERYALİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Erdi BAŞARIR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Temiz enerji sistemleri olarak dikkat çeken erimiş karbonatlı yakıt hücreleri, hidrojen saflığı gereksinimi olmayan, doğal gaz ve hidrokarbonların yakıt olarak kullanılabilme potansiyeline sahip hücrelerdir. Nikel borür, sıvı faz reaksiyonlar için yüksek mikrosertliğe, kararlılığa, seçimliliğe ve aktiviteye sahip olması nedeniyle özellikle hidrojenasyon tepkimelerinde endüstriyel katalizörler olarak anılmaktadır. Bu tez kapsamında solvo-termal yol ile sentezlenen nikel borürün, erimiş karbonatlı yakıt hücresi anot materyali şartlarına katkı yapılarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Nikel borür sentezi için nikel klorür heksahidrat tuzunun sodyum bor hidrür ile indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucu olarak hem nikel borür elde edilmiştir hem de yakıt hücresinde enerji taşıyıcı olarak kullanılacak hidrojen üretilmiştir. Tepkimede kullanılan reaktör solvo-termal koşulların sağlanması amacıyla 350 °C'de 20 saat bekletilmiştir. Elde edilen nikel borür, erimiş karbonatlı yakıt hücresi için hazırlanan ham şerit reçetesine % 1, % 2 ve % 3 oranlarda eklenmiştir. Ham şeritler sinterlenerek anot şeritler elde edilmiştir. SEM analizleri sonucunda ortalama parçacık boyutunun katkısız anot şeritte, % 1, % 2 ve % 3 nikel borür katkılı anotlar şeritlerde sırasıyla 4,4 µm, 3,4 µm, 3,7 µm ve 4,1 µm olduğu hesaplanmıştır. XPS sonuçlarına göre 0 °C sıcaklıkta stokiometrik oranda sodyum bor hidrür beslemesi yapılan deneyde Ni-B atomik oranı 2:1 bulunmuş ve karşılaştırılan diğer numunelere göre en yüksek bor oranı bu numunede elde edilmiştir. EDAX sonuçlarına göre nikelin yüzde atomik oranı katkısız anot şeritte, % 1, % 2 ve % 3 nikel borür katkılı anotlar şeritlerde sırasıyla % 44,34, % 69,23, % 80,29 ve % 83,13 olarak bulunmuştur.

Aralık 2017, 75 sayfa

Anahtar Kelimeler: Plastik materyal, gözeneklik, metaller, erimiş karbonatlı yakıt hücresi, nikel borür

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF Ni₂B SYNTHESIS CONDITIONS WITH SOLVO-THERMAL PATH AND INVESTIGATION THE AVAILABILITY AS A MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ANODE MATERIAL

Erdi BAŞARIR

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

Supervisor: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Molten carbonated fuel cells are notable as clean energy systems and do not need pure hydrogen as fuel, and can use natural gas and hydrocarbons as fuel. Nickel boride is referred as catalysts for hydrogenation reactions, because of its high micro-hardness, chemical and thermal stability, selectivity and activity for liquid phase reactions. In this thesis, use of nickel boride which was synthesized by solvo-thermal route has been investigated by adding to molten carbonate fuel cell anode strips. Reduction reaction of nickel chloride hexahydrate salt with sodium borohydride was performed for nickel boride synthesis. Result of reaction, both nickel boride and hydrogen were produced. Reactor was kept at 350 °C for 20 hours to provide solvo-thermal conditions. Obtained nickel boride was added to anode raw strips receipt at % 1, % 2 and % 3. Raw strips were subjected to sintering operation and anode strips are obtained. As a result of SEM analysis, average particle size for pure nickel stripe, % 1, % 2 and % 3 nickel boride anode strips was calculated as 4,4 µm, 4,1 µm, 3,7 µm and 3,4 µm respectively. According to XPS results, Ni-B atomic ratio was found as 2:1 in experiment which sodium borohydride was fed at stoichiometric ratio at 0 °C and highest boride ratio was obtained in this sample. According to EDAX results atomic percent of nickel for pure nickel stripe, % 1, % 2 and % 3 nickel boride anode strips was found % 44,34, % 69,23, % 80,29 and % 83,13 respectively.

December 2017, 75 pages

Key Words: Plastic material, porosity, metals, molten carbonate fuel cell, nickel boride

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans süreci boyunca bana rehberlik eden ve yardımcı olan danışman hocam Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a, çalışmalarda emeği geçen ve bana yardımcı olan Sayın Selim GEMİCİ'ye, desteklerinden ve izinlerinden dolayı Knauf A.Ş. ailesine, tüm bu süreç boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen ailem Güllü BAŞARIR, Kemal BAŞARIR, Nimet GÜZELKÜÇÜK, Hasan GÜZELKÜÇÜK, İhsan GÜZELKÜÇÜK, Gülveren GÜZELKÜÇÜK ve Diğdem ÇAM'a içtenlikle teşekkür ederim.

17H0443008 numaralı hızlandırılmış proje ile verdiği tüm desteklerden dolayı Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne teşekkür ederim.

Erdi BAŞARIR
Ankara, Aralık 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi	7
2.2 Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi ile İlgili Türkiye’de Yapılan Çalışmalar	12
2.3 Nikel Borür	13
2.4 Kaynak Araştırması.....	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	21
3.1 Deney Düzenegi	21
3.2 Deney Yöntemi	22
3.2.1 Nikel borür sentezi deneyleri	22
3.2.2 Ham ve sinterlenmiş Ni anotlarının hazırlanması	26
3.2.3 Karakteristik özelliklerin belirlenmesi	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	30
4.1 Ham Şerit ve Ni Anot Şerit Çalışmaları.....	30
4.2 Nikel Borür Sentezi Çalışmaları.....	40
4.3 Nikel Borür Katkılı Anot Şerit Sentezleme Çalışmaları	46
5. SONUÇ	65
5.1 Ham Şerit Sentezi Sonuçları	65
5.2 Nikel Borür Sentezi Sonuçları.....	67
5.3 Nikel Borür Katkılı Anot Şerit Sentezleme Sonuçları	68
5.4 Öneriler	69
KAYNAKLAR	71
EK 1 Gaz Büret Deneyi Hesaplama Sonuçları	74
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER DİZİNİ

°C	Celcius
µm	Mikrometre
µΩ	Mikro ohm
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
B(OH) ₃	Borik Asit
B ₂ O ₃	Bor Trioksit
Cal	Kalori
cm ³	Santimetreküp
Co	Kobalt
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
CO ₃	Karbontrioksit
COS	Karbonil Sülfür
CrB	Krom Borür
CrCl ₃	Krom (III) Klorür
eV	Elektrovolt
g	Gram
H ₂	Hidrojen
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
H ₂ O	Su
HCl	Hidrojen Klorür
He	Helyum
kW	Kilowatt
L	Litre
Li ₂ CO ₃	Lityum Karbonat
LiCoO ₂	Lityum Kobalt Oksit
LiAlO ₂	Lityum Alüminat
LiNO ₃	Lityum Nitrat
LiOH	Lityum Hidroksit
m ²	Metrekare
Mg	Magnezyum
MgB ₂	Magnezyumdiborür
min	Dakika
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
mV	Milivolt
n	Mol
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ni	Nikel
Ni _x B _y	Nikel Borür
NiCl ₂	Nikel Klorür Anhidrat
NiCl ₂ .6H ₂ O	Nikel Klorür Hekzahidrat
NiO	Nikel Oksit

nm	Nanometre
o- ortorombik	Ortorombik
O ₂	Oksijen
P	Basınç
Pt	Platinyum
R	Gaz sabiti
Rpm	Dakikada devir
Ru	Rutenyum
sa	Saat
SiO ₂	Silisyumdioksit
T	Sıcaklık
V	Hacim

Kısaltmalar

AFC	Alkali yakıt hücresi
BET	Yüzey karakterizasyonu
DMFC	Doğrudan metanol yakıt hücresi
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EDAX	Enerji dispersif X-ışınları analizi
EDS	Enerji dağılımı spektroskopisi
ICP	İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma
MCFC	Erimiş karbonatlı yakıt hücresi
PAFC	Fosforik Asit yakıt hücresi
PEFC	Polimer membran yakıt hücresi
PEG	Polietilen Glikol
PEM	Polimer elektrolit membran
PVB	Polivinil Butiral
RF	Radyo Frekanslı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SOFC	Katı oksit yakıt hücresi
SSR	Katı hal reaksiyonu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-Işınları foto elektron spektroskopisi
XRD	X-Işınları kırınım difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 2005 ve 2015 yılları için birincil enerji kaynaklarına göre Türkiye kurulu gücü (teias.gov.tr).....	1
Şekil 2.1 Konvansiyonel sistemler ile yakıt hücresi arasındaki enerji dönüşüm farkı (Özçelik, 2004).....	5
Şekil 2.2 Tipik bir polimer elektrolit yakıt hücresinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.3 Erimiş karbonatlı yakıt hücresinde işletme süresine karşı çıkış voltajı grafiği ve bozunma bölgeleri (Antolini 2011).....	9
Şekil 2.4 Elektrotların polarizasyonu ve hücre direnç kaybının sıcaklıkla değişimi	10
Şekil 2.5 Ni ₂ B XPS anali sonucu (Feng 2004)	16
Şekil 3.1 Şematik Deney Akış Diyagramı	21
Şekil 3.2 Nikel borür sentezinde ortaya çıkacak hidrojen hacmini ölçmek amacıyla kurulan gaz büret sistemi	23
Şekil 3.3 Solvo-Termal yol ile sentez sırasında kullanılan 35 mL hacmindeki reaktör	24
Şekil 4.1 Ham şerit çamurunun doktor bıçağı ile cam yüzeye çekilmesi	32
Şekil 4.2 1. reçete sonrası elde edilen ham şerit	32
Şekil 4.3 2. reçete sonrası elde edilen ham şerit	33
Şekil 4.4 3. reçete sonrası elde edilen ham şerit	34
Şekil 4.5 4. reçete sonrası elde edilen ham şerit	35
Şekil 4.6 200mmx100mmx1,5mm boyutlarındaki şerit döküm kalıbı ve şerit boyutunu ayarlamak amacıyla kullanılan fleksiglas malzeme	35
Şekil 4.7 Sinterleme işlemine ait sıcaklığın zamanla değişimi	37
Şekil 4.8 5. reçete sonrası elde edilen ham şerit	38
Şekil 4.9 6. reçete sonrası elde edilen ham şerit	39
Şekil 4.10 Solvo-Termal yol ile I. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu	43
Şekil 4.11 Solvo-Termal yol ile II. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu	44
Şekil 4.12 Solvo-Termal yol ile III. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu	44
Şekil 4.13 Solvo-Termal yol ile IV. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu	45
Şekil 4.14 Sentezlenen ham şeritler, soldan sağa sırasıyla katkısız ham şerit, % 1 Ni ₂ B katkılı ham şerit, % 2 Ni ₂ B katkılı ham şerit ve % 3 Ni ₂ B katkılı ham şerit	47

Şekil 4.15 Sinterlenmiş anot şeritler, soldan sağa sırasıyla katkısız ham şerit, % 1 Ni ₂ B katkılı ham şerit, % 2 Ni ₂ B katkılı ham şerit ve % 3 Ni ₂ B katkılı ham şerit	48
Şekil 4.16 Katkısız ham şeride uygulanan TGA çıktısı	49
Şekil 4.17 Katkısız ham şeride uygulanan DTA çıktısı	49
Şekil 4.18 % 1 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA çıktısı	51
Şekil 4.19 % 1 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan DTA çıktısı	51
Şekil 4.20 % 2 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA çıktısı	52
Şekil 4.21 % 2 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan DTA çıktısı	52
Şekil 4.22 % 3 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA çıktısı	53
Şekil 4.23 % 3 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan DTA çıktısı	53
Şekil 4.24 Katkısız anot şeridin SEM analizi görüntüleri.....	56
Şekil 4.25 Katkısız anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge	56
Şekil 4.26 Katkısız anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge.....	57
Şekil 4.27 Katkısız anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge	57
Şekil 4.28 % 1 Ni ₂ B katkılı anot şeridin SEM analizi görüntüleri.....	58
Şekil 4.29 % 1 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge	59
Şekil 4.30 % 1 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge.....	59
Şekil 4.31 % 1 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge	59
Şekil 4.32 % 2 Ni ₂ B katkılı anot şeridin SEM analizi görüntüleri.....	60
Şekil 4.33 % 2 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge	60
Şekil 4.34 % 2 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge.....	61
Şekil 4.35 % 2 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge	61
Şekil 4.36 % 3 Ni ₂ B katkılı anot şeridin SEM analizi görüntüleri.....	62
Şekil 4.37 % 3 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge	62
Şekil 4.38 % 3 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge.....	63
Şekil 4.39 % 3 Ni ₂ B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge	63
Şekil 5.1 Solvo-Termal deneyde reaktör için kullanılan ve parçalanmış ısıl conta.....	67

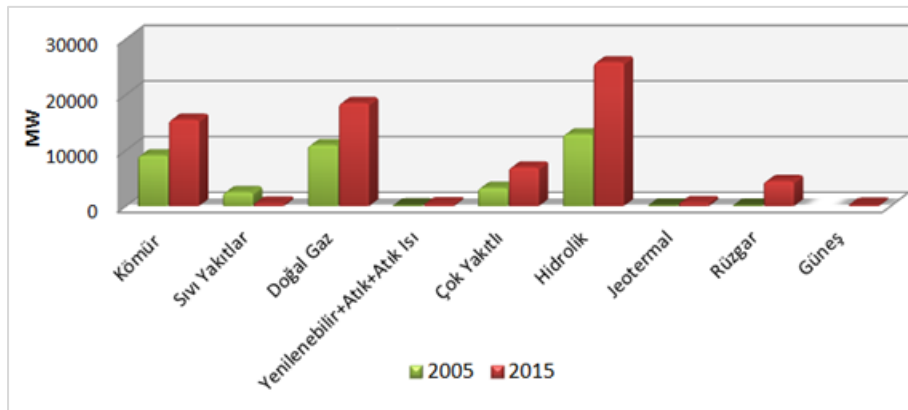
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Ham şerit deneylerinde kullanılan kimyasal miktarları	27
Çizelge 4.1 Sinterleme işleminde sıcaklığa göre kullanılan gaz türü ve hacimsel akış hızı	37
Çizelge 4.2 Ham şerit ve anot şerit reçete denemelerinde kullanılan kimyasalların ağırlıkça yüzde dağılımları (etanol hariç)	39
Çizelge 4.3 Beslemede kullanılan tepkime sonucu oluşması beklenen kimyasalların moleküler ağırlıkları	40
Çizelge 4.4 1 gram nikel borür sentezi için öngörülen tepkime denklemi.....	40
Çizelge 4.5 400 mL hidrojen sentezlenmesi için öngörülen tepkime denklemi	41
Çizelge 4.6 Gaz büret deneyi sonuçları.....	42
Çizelge 4.7 Solvo-Termal deneyleri sonuçları.....	42
Çizelge 4.8 Katkısız ve nikel borür katkılı reçetelerdeki kimyasalların ağırlıkları	46
Çizelge 4.9 Katkısız ve nikel borür katkılı reçetelerdeki kimyasalların ağırlıkça yüzde oranları	46
Çizelge 4.10 Anot şeritlerin EDAX ve SEM analizleri görüntüleri ve sonuçları	55
Çizelge 4.11 Katkısız anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları	57
Çizelge 4.12 % 1 Ni ₂ B katkılı anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları	60
Çizelge 4.13 % 2 Ni ₂ B katkılı anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları	61
Çizelge 4.14 % 3 Ni ₂ B katkılı anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları	63
Çizelge 4.15 SEM analizi görüntülerinden elde edilen anot şeritlerin ortalama parçacık boyutları	64
Çizelge 5.1 Ni ₂ B Katkısı Yapılacak Ham Şerit Reçetesi ve Deney Sonuçları	66

1. GİRİŞ

Son yüzyılda sanayileşmenin ve nüfus artışının bir sonucu olarak enerjiye duyulan ihtiyaç artmış, enerji ülkeler açısından stratejik bir hale gelmiştir. Enerjinin önemi gelecekte, günümüzdekinden çok daha artacaktır. Dünya enerji ihtiyacının % 80’ni birincil enerji kaynaklarından (petrol, kömür ve doğal gazdan) karşılanmaktadır. Bu kaynaklara sahip olan, kaynakları işleten ülkeler dünya siyaset sahnesinde söz sahibidir. Gelişmiş ülkeler, birincil enerji kaynaklarının fiyat dalgalanmalarının sebep olduğu ekonomik etkileri azaltmak için “Milli Enerji Politikaları” ile bilimsel araştırmalara öncelik tanımışlardır. Birincil enerji kaynakları ve rezervleri bakımından ülkemiz yeterli potansiyele sahip olmadığı gibi üretim maliyeti de yüksektir.

Günümüzde temiz enerji kavramı ortaya çıkmış ve gelişmiş ülkelerdeki enerji üretim sistemleri çevre dostu ve yenilenebilir olarak geliştirilmeye başlanmıştır. Her ne kadar temiz enerji kavramı yaygınlaşsa da halen kullanılan enerji kaynaklarının çoğunluğu yenilenemez enerji kaynakları oluşturmaktadır. Çevre, hava ve su kirliliği gibi birçok sorunun kaynağı olarak da bu enerji kaynakları gösterilmektedir. Ülkemizde son yıllarda rüzgar enerjisi, güneş enerjisi gibi temiz enerji kaynaklarına yapılan yatırımlarda Şekil 1.1’de görüldüğü üzere önceki on yıllık döneme göre ciddi artış görülmektedir.



Şekil 1.1 2005 ve 2015 yılları için birincil enerji kaynaklarına göre Türkiye kurulu gücü (teias.gov.tr)

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirirler. Çevreye herhangi bilinen bir zararlarının olmaması nedeniyle geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir. Yakıt pillerinin geliştirilmesi ile temiz enerji kavramı her geçen gün önem kazanmaktadır. Yakıt pilleri havadan elde edilen oksijen ile hidrojenin birleşmesi ile elektriksel akım üretirler. Elektrik akımın yanı sıra su ve ısıda üretirler. Yakıt pillerinin tek dezavantajı ise doğrusal akım üretmeleridir.

Yakıt pilleri genel olarak 6 başlık altında incelenmektedir. Bunlar;

- i. Polimer membran yakıt hücreleri (PEFC)
- ii. Direkt metanol yakıt hücreleri (DMFC)
- iii. Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC)
- iv. Alkali yakıt hücreleri (AFC)
- v. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)
- vi. Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri (MCFC)

PEFC, AFC, PAFC tipli sistemlerin saflık mertebesinde (% 99 ve üzeri) hidrojen ile çalışmaları en önemli dezavantajlarıdır. Hidrojen saflığı önemli olmayan, doğal gaz ve bazı hidrokarbonların yakıt olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olan MCFC ve SOFC'ler gün geçtikçe önem kazanmakta ve yoğun araştırma konularının başında gelmektedir.

Refraktör doğası, sülfür zehirlenmesine karşı direnci ve organik sentezlerde desülfürizasyon yeteneği ve katalitik özellikleri sayesinde metal borürler önemli katalizör olarak dikkat çekmektedir. Metal borürler arasından nikel borür sıvı faz reaksiyonlar için yüksek mikro-sertliğe, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa, üstün seçicilik ve aktiviteye sahip olması nedeniyle özellikle hidrojenasyon tepkimeler için endüstriyel katalizörler olarak anılmaktadır. Yüksek sıcaklık değerlerinde yüzey sertliğini koruma özelliği nikel borürün yakıt hücresi gibi yüksek işletim sıcaklıklarında çalışan sistemlere uygun olduğunu göstermektedir.

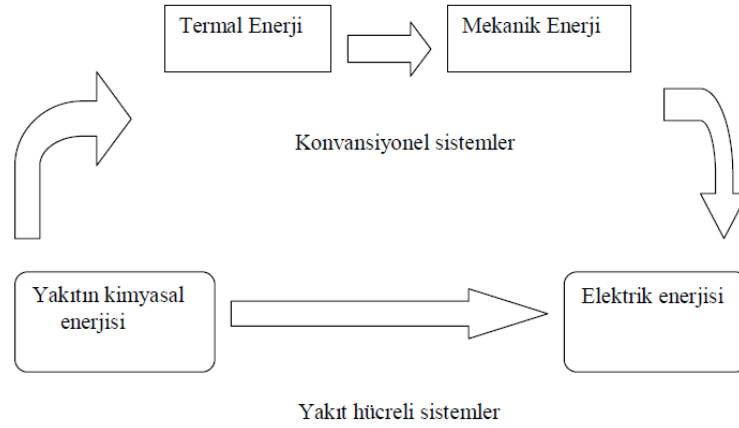
Son yıllarda nikel borürün kaplama bileşeni olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun temel sebebi ise çelik ve krom kaplamalara göre daha yüksek aşınma direncine sahip olması olarak açıklanmaktadır. Yapılan birçok akademik çalışmada nikel, çelik ve krom plaka üzerine yapılan borür kaplamalarının daha yüksek mekanik mukavemet değerlerine sahip olduğu ortaya konmuştur.

Literatür araştırmalarında da görüleceği üzere, erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde özellikle elektrotlarda bozunma ve oksidasyon sebepleriyle hücre ömrünün geliştirilmesi üzere birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmada erimiş karbonatlı yakıt hücresi anot materyaline, solvo-termal yol ile sentezlenecek nikel borür katkısı yapılarak nikel borür katkılı anotların hücrede kullanılabilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Yakıt hücresinin temel ilkesi, 1838 yılında İsviçreli bilim adamı Christian Friedrich Schönbein tarafından keşfedilmiştir. 1839'da Sir William Grove, kazanın elektrolizini tersine çeviren ilk yakıt hücresini geliştirmiştir (Stambouli 2002). 1950'de Cambridge Üniversitesi'nden Francis Bacon ilk 5 kW kapasiteli alkalın yakıt hücresini elde etmiştir. 1970'lerde NASA herhangi bir yedek güç ihtiyacı olmadan güvenilir güç sağlamak amacıyla 12 kW kapasiteli yakıt hücresini geliştirmiş ve uzay mekiklerinde kullanmıştır. ABD, Kanada ve Japonya'da devlet kurumları yakıt hücreleri için yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları fonlarını önemli ölçüde desteklemiştir (Cook 2002). Fakat birçok ülkede, yüksek kurulum maliyeti dezavantajı nedeniyle 50 yıl sonra dikkate alınmıştır. Günümüzde yüksek kurulum maliyetlerini düşürmek ve kullanılan elektrotları güçlendirmek için çok fazla araştırma yapılmaktadır.

Kökünü 1800'lü yıllarında başına dayanan yakıt hücreleri en basit anlamda kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çeviren ve hidrojen içerikli yakıt kullanan hücrelerdir. İkincil bir enerji çevrimi gerektirmediği için enerji kaybına yol açmaz ve yüksek verimle çalışırlar. Konvansiyonel sistemler ile yakıt hücreleri arasındaki enerji dönüşüm farkı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Temel reaksiyon suyun hidroliz reaksiyonunun tersidir. Gerekli olan kimyasal enerji, beslenen yakıtın yanma reaksiyonu sonucu ortaya çıkan enerjidir. Dış kaynaklı olarak yakıt beslendiği sürece hücre elektrik üretmeye devam eder. Yakıt hücreleri motorların ve pillerin en iyi özelliklerini bir araya getirir; yakıt sağlandığı sürece herhangi bir ikincil dönüşüm gerekmeksizin uzun süre boyunca çalışmaya devam eder ve yük koşulları altında bir aküye veya pile benzer. Yakıt hücrelerinin verimliliği diğer enerji üreten sistemler ile karşılaştırıldığında her zaman yüksektir. Yakıt hücresi modülerlik, hareketli parça barındırmaması, sıfır emisyon, ölçeklenebilirlik, hızlı kurulum ve yüksek enerji dönüşümü gibi avantajları sunar (Kirubakaran 2009).

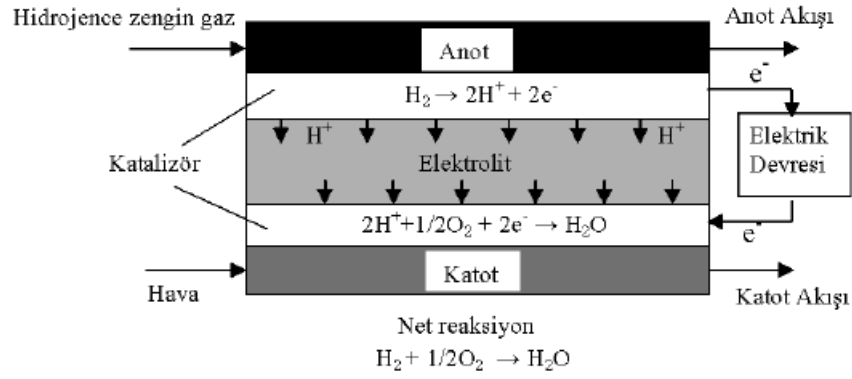


Şekil 2.1 Konvansiyonel sistemler ile yakıt hücresi arasındaki enerji dönüşüm farkı (Özçelik 2004)

Yakıt hücreleri en genel haliyle 3 kısımdan oluşmaktadır. Bunlar anot elektrot, katot elektrot ve elektrolit kısımlarıdır. Anotta hidrojenin katalitik oksidasyonu gerçekleştirilir. Katotta oksijen indirgenerek iki elektrot arasında potansiyel fark oluşturulur. İki elektrot arasında bulunan ve kütle aktarımı sağlayan elektrolit sayesinde dış bir devre bağlanarak ortaya çıkan elektronun bu devreden geçmesi sağlanır. Ürün olarak elektrik, su ve ısı elde edilir.

Anot elektrota sürekli olarak yakıt beslenir, yakıt beslendiği sürece yakıt hücresi aktif olarak çalışabilmektedir. Katot elektrota sürekli olarak hava ya da saf oksijen beslenmektedir. Anotta yakıt ve hidrojen pozitif ve negatif iyonlarına ayrılmaktadır. İki elektrot arasında bulunan elektrolit pozitif iyonların geçişine izin vermektedir, negatif iyonların geçmesine izin vermemektedir. Bu sebeple kurulan bir dış devre ile negatif yüklü elektronların devreden geçişi sağlanır ve elektrik üretimi gerçekleştirilir. Pozitif ve negatif iyonlar katotta tekrar birleşmektedir ve reaksiyon sonucu olarak su oluşmaktadır.

Yakıt hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir. Anot elektrotta gerçekleşen tepkime Eşitlik 2.1’de ve katot elektrotta gerçekleşen tepkime Eşitlik 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Tipik bir polimer elektrolit yakıt hücresinin şematik gösterimi



Yakıt hücrelerinin çevreye olan herhangi bir zararı tespit edilmemiştir. Anota beslenen yakıt olarak hidrojen içeren ve hidrojene dönüştürülebilen yakıtlar kullanılmaktadır. Bunlara saf hidrojen gazı, metan, etanol örnek olarak gösterilebilir. Katota ise oksijen kaynağı olarak saf oksijen veya maliyetinin ucuz olması sebebiyle genellikle hava beslenmektedir. Dönüşüm işlemleri sırasında yakıtın temizlenmesi ve hücrede gerçekleşen tepkimelerde herhangi bir zararlı bileşenin oluşmaması yakıt hücrelerinin temiz enerji kaynağı olarak benimsenmesini sağlamıştır.

Yakıt hücreleri, kullanılan elektrolitin veya yakıtın cinsine göre adlandırılmaktadır. En genel haliyle yakıt hücrelerinin 6 değişik türü bulunmaktadır. Bunlar;

- Alkali yakıt hücresi
- Polimer elektrolit yakıt hücresi
- Fosforik asit yakıt hücresi
- Katı oksit yakıt hücresi
- Direkt metanol yakıt hücresi
- Erimiş karbonatlı yakıt hücresi

Alkali yakıt hücresi, polimer elektrolit yakıt hücresi ve fosforik asit yakıt hücresi düşük işletim sıcaklığı koşullarına (50-250 °C), katı oksit yakıt hücresi ve erimiş karbonatlı yakıt hücresi yüksek işletim sıcaklığına koşullarına (650-1000 °C) sahip hücreler olarak bilinmektedir (Bıyıkoğlu 2003).

2.1 Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi

Erimiş karbonatlı yakıt hücresi sıcaklığa dayanıklı elektrotları sayesinde yüksek işletim sıcaklığında çalışan (600-700 °C) yakıt hücreleridir. Yüksek gözenekliliğe sahip anot ve katot elektrotları ayıran erimiş bir karbonatlı (CO_3) elektrolit bu hücreye ismini vermektedir. Bu hücrenin işletimi için katot elektrotuna CO_2 beslemesinin yapılması gerekmektedir. Erimiş karbonatlı elektrolit daha yüksek sıcaklıklar çalışma imkanı sunmaktadır. Bu sebeple elektrotlar malzemelerinin gözenekli yapılarını bozmadan daha dayanıklı yapılarda olması gerekmektedir. Fosil yakıtlar CO_2 ve CO içermektedir. Hücre içinde nikel anot elektrot ve nikel oksit katot elektrot kullanımı CO bağışıklığı yaratmaktadır. Gaz-su yer değişim reaksiyonu ile CO CO_2 'ye dönüştürülmektedir. Karbon iyonları yakıttan ayrılan hidrojeni oksitlemektedir ve katot elektrotunda bu iyonlar oluşturulmaktadır. Bu nedenle oksitlenecek gaz CO_2 içermelidir. Teorik olarak anot elektrottan çıkan gaz katot elektrota yönlendirilerek CO_2 elde edilir (Bıyıkoğlu 2003).

Anotta hidrojen iyonlarla tepkime vererek su, CO_2 ve elektron üretmektedir. Eriyik elektrolit elektron geçişine izin vermediği için elektron bağlanan bir dış devreden potansiyel fark sebebiyle katota geçiş yapmaktadır. Katotta havadan gelen oksijen ve anot elektrottan çevrime dahil edilen CO_2 gazları, bu elektronlarla tepkime vererek CO_3 oluşturmaktadır. Bu sayede elektrolit beslenmektedir.

Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri yüksek işletim sıcaklığında çalıştıkları için CO zehirlenme olasılıkları düşük işletim sıcaklığında çalışan yakıt hücrelerine kıyasla daha düşüktür. Bu sebeple yakıt olarak kömür kökenli yakıtlar kullanılabilir ve bu durum yakıt yelpazesini oldukça genişletmektedir. Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde anot elektrotu olarak platinden daha ucuz olması ve dayanıklılığının

yüksek olması sebebiyle nikel ve katot elektrotu olarak da nikel oksit katalizörleri kullanılmaktadır (Carrette 2001).

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinin avantajları;

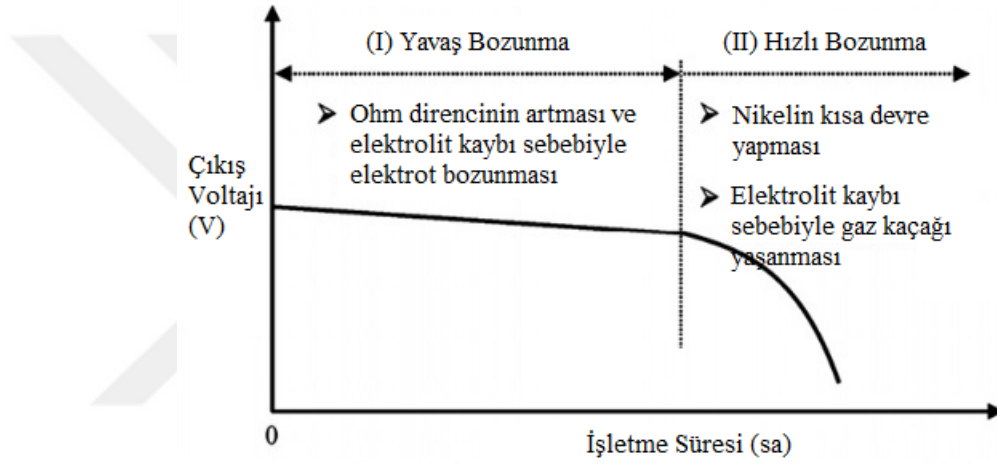
- % 50-60 daha yüksek verim
- Yüksek işletme sıcaklığı (650 °C)
- Metal katalizöre ihtiyaç duymaması (Farooque 2001)

Dezavantajları ise;

- Sülfür toleransının olmaması
- Yavaş işletim başlangıcına sahip olması
- Yüksek maliyet
- Likit elektrolitin korozifliği

Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri endüstride ısı ve güç kombine sistemler olarak kullanılmaktadır. Bu hücrelerdeki elektrotların ve elektrolitin elektrik üretim hedeflerini karşılaması için en az 40000 saat çalışma ömürlerinin olması ve bu süre sonrasında da bozunma sırasında % 10 voltaj çıkışı sağlaması beklenmektedir. Voltaj düşüşü hücrede iki şekilde görülmektedir. İlk düşüş ohm direncinin artması ve elektrot polarizasyonu ile karbonat elektrolitin kaybolması sebebiyle kademeli düşüş, ikinci düşüş ise nikel elektrotun kısa devresi veya uzun süre içinde elektrolit kaybı ile elektrotlar arası gaz kaçağı olması sebebiyle ani düşüştür. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere birinci düşüş bölgesinden ikinci düşüş bölgesine geçiş hücre ömrünü belirlemektedir. Bugüne kadar gelinen durumda hücre ömrünü etkileyen parametreler içerisinde en çok üzerinde durulması gereken konu ise hücreyi oluşturan bileşenlerin hangi kimyasallardan oluştuğudur. Hücre ömrünün arttırılmasında elektrot malzemelerinin kimyasal ve fiziksel dayanıklılıklarının arttırılması anahtar rol oynamaktadır (Antolini 2011). Erimiş karbonatlı yakıt hücresi ömrünü etkileyen durumlar aşağıda sıralanmaktadır;

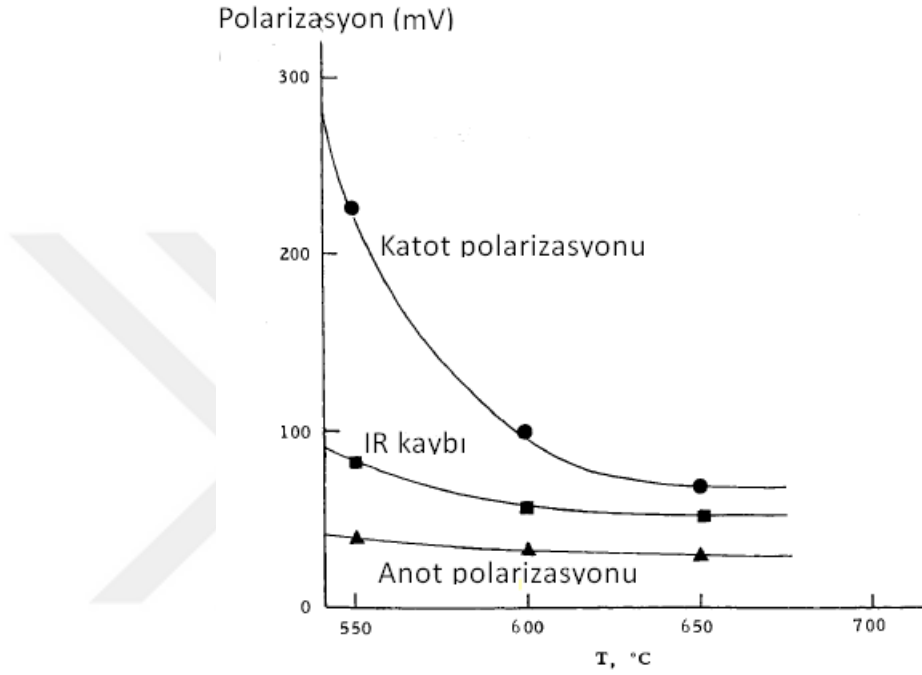
- Nikel oksit katot elektrotun geri çözünmesi
- Elektrolit kaybı
- Ayırıcı plakaların korozyona uğraması
- Elektrolitin tutunma kapasitesi
- Katalizör deaktivasyonu
- Matriks kırılması veya bozunması
- Gözenekli elektrotların yüksek sıcaklık sebebiyle aşınması
- Safsızlıklar ve kirlilik sebepli problemler (Huijsmans 2000)



Şekil 2.3 Erimiş karbonatlı yakıt hücresinde işletme süresine karşı çıkış voltajı grafiği ve bozunma bölgeleri (Antolini 2011)

Anot elektrotu elektrolit ve katoda göre daha az zahmetli bir bileşendir. Katottan farklı olarak indirgen bir ortam içerisinde olması sebebiyle alınacak bazı önlemler ile kendi yapısını koruyabilmektedir. Ayrıca anot polarizasyonu katoda polarizasyonuna göre daha azdır ve sıcaklığa az duyarlıdır. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Anot performansı elektrolitin fazla doldurulmasından etkilenmemektedir ve hatta rezervuar olarak kullanılabilir. Düşük polarizasyon yakıt oksidasyonunun hızlı kinetiğinin sonucu olarak düşünülmektedir. Anot oldukça kararlı ve gözenekli yapıda olduğundan anot operasyonları daha kolay analiz edilebilmektedir. Bu durum yakıt oksidasyonunun bilinmesi durumunda geçerli olmaktadır. Son zamanlardaki analizlerde basit gözenek modeli (düzgün çaplı, kısmen doldurulmuş gözenekli elektrolit) veya yığın modeli (gaz dolu mikro gözenekli, elektrolit dolu bir gözenekli

mikro gözenek) üzerinde durulmaktadır. Her iki durumda da gaz fazı ile oluşan eğri sıvı yüzeyde elektrot-elektrolit arayüzünün aktif olduğu görülmektedir. Bu özellik katodun işletim koşulu ile anotun işletim koşulu arasında önemli bir fark oluşturmaktadır. Anot performansının gözenekli yapıdaki elektrolit seviyesinden etkilenmediği bu şekilde açıklanmaktadır (Penner 1986).



Şekil 2.4 Elektrotların polarizasyonu ve hücre direnç kaybının sıcaklıkla değişimi

Anotta gerçekleşen tepkimeler birincil reaksiyonlardır ve mekanizmaları genel olarak iyi araştırılmış ve anlaşılmıştır. Gözenekli anotlarda sinterleme ve sürünme etkileri sebebiyle oluşan uzun vadeli bozunmalar hücre işletiminde oldukça önem arz etmektedir. Uzun vadede yapısal bozunmayı önleyecek anot malzemeleri için alternatif anot elektrotları üzerinde çalışılmaktadır. Bir başka konu ise sülfür gibi kirleticiler tarafından bozunmayan bir anot malzeme geliştirmektir. Başka bir güncel çalışma konusu ise metan-hidrojen dönüşümünü sağlayan kararlı bir anot yapısının elde edilmesidir (Penner 1986). Nikel, bir anot malzemesi olarak iyi performans göstermektedir. Fakat sinterleme ve sünme dezavantajını en aza indirmek için daha güçlü anot elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Sinterleme işleminin pratikte krom veya diğer önleyici bileşenleri nikel ile oluşturdukları alaşımlarla önüne geçilmiş olsa da

tamamen güçlendirilmiş bir anot elektrotu henüz tamamen geliştirilememiştir ve bu durum hücre performansını doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple nikel-krom alaşımlara alternatif olacak anot elektrotu araştırmaları devam etmektedir.

Erimiş karbonatlı yakıt hücresi anot materyali alternatifleri için uygun olacak malzeme özellikleri aşağıda sıralanmıştır;

- Elektronik açıdan iletken olmalı
- Elektrokimyasal ve katalitik olarak uzun süre etkinliğini korumalı
- Gözenekli yapı oluşturmali
- Dayanıklı olmalı
- Diğer bileşenler ile termal uyumluluk göstermeli
- Sünme sebepli yorgunluğa karşı dirençli olmalı
- İşletim ve işletim dışı koşullarda elektrolit ve yakıt akışı ortamlarında kimyasal olarak kararlı ve uyumlu olmalı

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin performansı yakıt gazında az miktarda bulunan H₂S veya COS gibi kirleticiler sebebiyle düşmektedir. HCl gibi klor kirleticiler akım toplayıcılarda korozyona sebep vermektedir. Düşük sıcaklıkta gaz temizleyici kullanılması halinde HCl su ile kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Büyük bir kirletici olan kükürt ise seleksol sıvı-adsorpsiyon sistemleri sayesinde hücre içerisine girmeden yakıt gazından uzaklaştırılabilmektedir (Anderson 1984). Yakıt gazından neredeyse tamamen uzaklaştırılan kükürtün sebep olduğu hücre bozunmasının önüne geçilmiş olunmaktadır. Fakat kullanılan anot elektrotu materyallerinin performansı yakıt içerisinde bulunan kükürt miktarından oldukça etkilenmektedir. Hücreyi yüksek sıcaklıklarda çalıştırmak bu performans kaybını tolere edebilse de bu durum hücrenin dayanıklılığını azaltmaktadır ve uzun süreli bir çözüm olarak kabul görmemektedir (Sammels 1980).

2.2 Erimiş Karbonatı Yakıt Hücresi ile İlgili Türkiye’de Yapılan Çalışmalar

Özçelik (2004) yaptığı çalışmada LiCoO_2 ve NiO katot malzemelerinin sentezini, karakterizasyonunu ve NiO üzerinde yaptığı adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Sol-jel yöntemi ile uygun kristal yapıda LiCoO_3 sentezini $750\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirmiş ve NiO sentezini ise şerit döküm yöntemi ile gerçekleştirmiştir. NiO sentezi sonucu olarak gözenekliliği 0,44 ve yüzey alanı $2,87\text{ m}^2/\text{g}$ olan katot elektrot elde etmiştir. Çalışmanın diğer kısmında ise katot besleme gazının (O_2 ve CO_2) NiO katot elektrot üzerinde adsorpsiyonunu araştırmıştır. CO_2 için denge sabitini $0,009\text{-}0,070\text{ cm}^3\text{ CO}_2/\text{g NiO}$ ve adsorpsiyon ısısını -1642 cal/mol , O_2 için denge sabitini $0,005\text{-}0,569\text{ cm}^3\text{ O}_2/\text{g NiO}$ olarak belirlemiştir.

İyidir (2007) gerçekleştirdiği çalışmada, katot ve anot elektrot sentezleri gerçekleştirmiş ve karakterizasyon çalışmalarını yürütmüştür. Çalışma parametresi olarak şerit döküm yöntemi ile hazırlanan ham şeritlerde nikel, % 5 krom katkılı nikel ve % 10 krom katkılı nikel şeritler seçilmiştir. Ham şeritler $650\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta atmosfer ortamında kalsinasyona uğratılmıştır ve katot elektrot için nikel oksit yapıları elde edilmiştir. Anot şerit sentezi için $650\text{ }^\circ\text{C}$ ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda hidrojen-azot gazı karışımı kullanarak hidrojenasyon işlemi gerçekleştirmiştir. İşlem sonucunda yapılan BET (Yüzey karakterizasyonu) analizinde nikel anot elektrotun $2,83\text{ m}^2/\text{g}$, % 5 krom katkılı nikel anot elektrotun $5,28\text{ m}^2/\text{g}$ ve % 10 krom katkılı anot elektrotun $3,05\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğunu bulmuştur. Yüzey alanını arttırılması amacıyla sol-jel tekniği kullanarak hazırlanan alümina çözeltisine anot şeritleri daldırılmış ve yüzey kaplama gerçekleştirmiştir. Kaplama sonrası nikel anot elektrotun yüzey alanını $3,71\text{ m}^2/\text{g}$, % 5 krom katkılı nikel anot elektrotun yüzey alanını $7,27\text{ m}^2/\text{g}$ ve % 10 krom katkılı nikel anot elektrotun yüzey alanını $4,07\text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlemiştir. Nikel elektrot gözenekliliğini 0,48, % 5 krom katkılı nikel anot elektrotun gözenekliliğini 0,51 ve % 10 krom katkılı nikel anot elektrotun gözenekliliğini 0,50 olarak tayin etmiştir.

Ergenç (2008) yaptığı çalışmada, elektrolit matriksini ve matriks ana malzemesi olan LiAlO_2 'nin sentez koşullarını araştırmıştır. LiOH , Li_2CO_3 ve LiNO_3 olmak üzere üç

farklı lityum bileşiği ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve Al_2O_3 olmak üzere 2 farklı alüminyum bileşiği kullanarak sentez çalışmalarını yürütmüştür. Çalışmalar sırasında dört farklı pH değeri (12, 9,5, 4, 1,5) ve üç farklı kalsinasyon sıcaklığı kullanılmıştır. Sentezlenen LiAlO_2 malzemesi organik bileşenler ile birlikte elektrolit çamurunu oluşturmuş ve şerit döküm tekniği kullanılarak matriksler oluşturulmuştur. Sentezlenen LiAlO_2 matrikslerinin yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığına bağlılığı araştırılmış ve orta sıcaklık bölgesinde (650 °C) yüzey alanının 50-55 m^2/g olduğu, yüksek sıcaklıklarda (800-950 °C) yapısal değişim gözlemlendiğini ve yüzey alanının 55-80 m^2/g 'a yükseldiğini belirtmiştir. Elde edilen sonuçları matrikslere uygulanan TGA (Termogravimetrik analiz), DSC (Diferansiyel tarama kalorimetrisi), BET ve XRD (X-Işınları kırınım difraktometresi) analizleri ile desteklemiştir.

Erkay (2014) yaptığı çalışmada, erimiş karbonatlı yakıt hücresi için anot ve katot elektrot reçeteleri için uygun koşulları araştırmıştır. Elektrotlar şerit döküm tekniği kullanılarak ham şerit olarak sentezlenmiştir. Anot ham şeritlerinde ana malzeme olarak anot, çözücü olarak etil hegzanol ve bütanol karışımı, plastikleştirici olarak PEG (Polietilen Glikol), bağlayıcı olarak PVB (Polivinil Butiral) ve seyreltici olarak gliserol kullanmıştır. Katot ham şeritlerin sentezinde ise ana malzeme olarak nikel oksit kullanmıştır ve reçetenin kalan kısmı anot reçetesi ile aynı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan reçetelere viskozite, kayma gerilimi, tiksotropi, kayma hızı gibi reolojik testler ve iletkenlik, çekme dayanımı ve gözeneklilik gibi fiziksel testler uygulanmıştır. Optimum akış özellikleri ve fiziksel özellikleri gösteren anot şerit için % 35 nikel, % 3,5 plastikleştirici ve % 3,5 bağlayıcı reçetesinin, katot şerit için % 23 nikel oksit, % 3 plastikleştirici ve % 3 bağlayıcı reçetesinin uygun olduğunu ortaya çıkarmıştır.

2.3 Nikel Borür

Günümüzde artan malzeme çeşitliliği ile birlikte aşınmaya ve korozyona karşı koruma oldukça önemli bir hale gelmiştir. Bu talepleri karşılayan inşaat malzemelerinin yanı sıra birçok alanda bileşen yüzeyinin aşınma ve aşınma direncini artıran süreçler

geliştirilmiştir. 1900'lü yılların başında çeliklere yapılan bor difüzyonu ile hem oldukça sert hem de aşınmaya dirençli malzemeler üretilmiştir (Campos-Silva 2015).

Borür genellikle bir metalin bor ile oluşturduğu ikili bileşikler veya metalin borun yanında başka bir bileşik ile de oluşturduğu üçlü bileşikler olarak bilinmektedir. Teknoloji ve sanayinin gelişmesinin yansıması olarak daha ucuz, daha sağlam ve daha dirençli malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Bunun birlikte borürler üzerine yapılan araştırmalar da teknolojinin gelişmesi ile aynı hızda ilerlemektedir.

Metal borürler çok yüksek sertlikleri, yüksek elektrik iletkenlikleri, buharlaşmaları ve kimyasal dayanıklılıkları gibi özellikleri nedeni ile endüstride kullanılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında borürlerin çelik, nikel ve kobalt plakalara göre daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu bilinmektedir. Borürler hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır.

Nikel borürler genel olarak Ni_2B formu ile bilinirler. İnert ortam koşullarında yüksek sıcaklık uygulamaları sonrası kristal formda elde edilebilirler. Herhangi bir çözücü ile çözünmezler ve kararlı yapıdadırlar (Geng 2007). Anti bakteriyel özelliğe, yüzeylerde uniform dağılıma, aşınma ve korozyon direncine sahip kaplama ürünü olarak dikkat çekmektedir (Bülbül 2014). Nikel borürler, alkali metal bor hidrürlerin indirgenmesi yani hidrojen üretimi proseslerinde yan ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Tepkime sonucunda oluşan hem yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılacak hidrojen ortaya çıkmaktadır hem de anot ve katot elektrotlarını güçlendirmede kullanılacak nikel borür sentezi yapılabilmektedir. Yan ürün olarak uzaklaştırılması basit yöntemlerle mümkün olabilen tuz ve borik asit oluşmaktadır. Nikel borür için birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Araştırılan yöntemler 2.4 başlığı altında verilmiştir.

Nikel borür ayrıca olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerinde de kullanılmaktadır. Tepkime sırasında oluşan istenmeyen ürün trans-izomer oluşum oranını geleneksel kullanılan nikel (Raney Nikel) katalizörlere oranla çok daha düşük oranlarda tutmaktadır. Benzer olarak bitkisel yağların hidrojenasyon tepkimeleri sırasında yine istenmeyen ürün olan trans yağların oluşumunun azaltılmasında nikel borür alaşım

katalizörler kullanılmaktadır ve geleneksel Ni/SiO₂ katalizöre kıyasla daha verimlidir (Li 2009).

2.4 Kaynak Araştırması

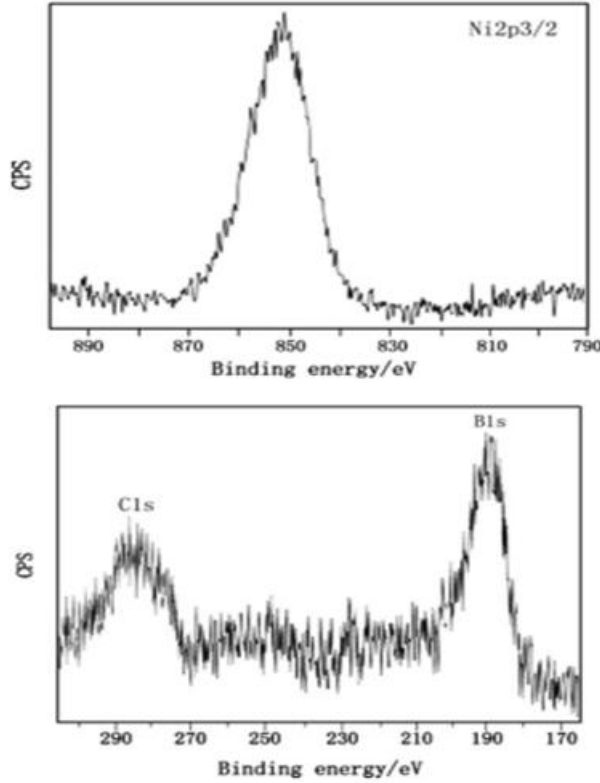
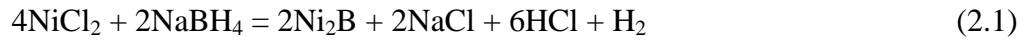
Erimiş karbonatlı yakıt hücresi ve nikel borür sentezi hakkında yapılan literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Corrias vd. (1995) kristalik Ni₂B sentezini mekanik alaşımlama ile gerçekleştirmiştir. Elementel tozların bilyalı değirmende öğütülmesi katı-hal-tepkimesine (SSR, *solid state reaction*) neden olmaktadır. SSR başlangıç elementlerin kimyasal ve fiziksel karakteristiğine ve öğütme koşullarına bağlı olarak kristallenmeye ya da amorf faz (ya da ikisinin karışımı) oluşmasına neden olur. Malzemelerinin bilyalı değirmen hareketiyle sürekli olarak parçalanması sebebiyle oluşan son ürün nanoamorf tur ya da nanokristal tozlardır. Çalışmada SSR'ın amorf faz, daha fazla öğütme sonunda ise kristal faz t-Ni₂B oluşturduğu görüşmüştür. SSR hızı ve kristal faz oluşum miktarı hem karışımın bileşenine hem de öğütme koşullarına bağlı olduğu vurgulanmıştır.

Hua vd. (2003), Ni borür katalizörler ile çalışmışlardır. Ni(II)Cl₂'nin sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile oluşan siyah çökeltilerin katalitik aktivitelerinin, uygulanan ısı işleme bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. 80 °C'de hava bulunan bir ortamda ısı işleme tabi tutulan Nikel borür ve taze hazırlanmış ve hiçbir ısı işleme tabi tutulmamış olan Nikel borür benzer bir kompozisyona sahip olmuştur. 150 °C'de vakum altında ısı işlem uygulandığında ise kompozisyon Ni₄-5B olacak şekilde elementel nikel içeren kristal faza sahip bulunmuştur.

Ma vd. (2003) yapmış oldukları çalışmada, CrB nanorodları 650 °C sıcaklıkta eriyik susuz AlCl₃ tuzunun bulunduğu bir otoklav içerisinde indirgeme boronasyon yöntemiyle sentezlemiştir. Elde ettikleri ürün, 10-30 nm çapı ve maksimum 1,5 mikrometre uzunluğunda tek kristalli nanorodlardan oluştuğu tespit edilmiştir.

Feng vd. (2004) yaptıkları çalışmada, Solvo-termal yol ile nanokristal Ni₂B sentezlemeyi amaçlamışlardır. Reaksiyon girdileri olarak NiCl₂ ve NaBH₄, çözücü olarak benzen kullanmışlardır. Otoklav içerisinde 420 °C’de 20 saat süren deney sonucunda elde ettikleri siyah toz ürünü XRD, XPS (X-Işınları foto elektron spektroskopisi) ve TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizleri karakterize etmişlerdir. Yapılan reaksiyon için oluşum mekanizma önerilmiş ve tepkime Eşitlik 2.1’deki gibi verilmiştir. Elde edilen XPS analizi sonucu Şekil 2.5’te verilmiştir. Çalışma sonucunda 2.1 gram ortalama 19 nm parçacık boyutunda Ni₂B elde edilmiştir.



Şekil 2.5 Ni₂B XPS anali sonucu (Feng 2004)

Dervos vd. (2005) yaptıkları çalışmada, Ni-B alaşımlarının sertliği çok yüksek olduğunu ve ısı ile işlem uygulanarak sert kromdan daha yüksek seviyeye ulaşabildiğini vurgulamıştır. Ni-B karakteristiği bor içeriği ile değişmektedir. Amorf faz miktarı bor içeriği ile birlikte artmaktadır. % 5 B içeren bir malzemenin erime sıcaklığının oldukça

yüksek (1080 °C), elektriksel direnci Ni-P'a benzer olarak depozit halde 89 $\mu\Omega$ 'dan 1100 °C'de ısıtılma sonrası 43 $\mu\Omega$ aralığında olduğunu bulmuştur. Ni-B alaşımlarının öncelikli avantajlarının yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve mekanik direnci olduğunu belirtmiştir.

Liu vd. (2006) yaptıkları çalışmada, Ni ve Co bazlı katalizörlerin performanslarını incelemişlerdir. Ni katalizörler için dört farklı Ni kaynağı ile denemeler yapmışlar ve en yüksek hidrojen üretim hızına Raney Ni ile yapılan çalışmada ulaşmışlardır.

Qin vd. (2006) 600 °C de katı –katı reaksiyon yöntemi ile CrCl_3 , MgB_2 ve reaktif olarak Mg kullanarak nanokristal CrB elde etmişlerdir.

Koyuncu vd. (2009) bazı metal borürlerin sentezi konulu yüksek lisans çalışmasında CrB sentezini Cr^{+3} iyonlarının NaBH_4 ile sentezlemiştir. Reaksiyon susuz ortamda metanol ve tetrahidrofuran çözücülerinde -15 ile -20 °C aralığında sentezlemiştir. Literatürde genellikle geçiş metalleri ile metal borür sentezlemek amacıyla buz ile soğutulmuş sulu çözeltide (yaklaşık -5 °C – 0 °C) indirgeme reaksiyonu gerçekleştirildiğini ve sentezlenen birçok metal borürün bu şekilde amorf olduğu nadiren kristalin madde sentezlenebildiği bir kez daha vurgulamıştır.

Nazarian-Samari vd. (2010) yaptıkları çalışmada, Ni-% 15ağ. B'un mekanik alaşımlama sırasındaki faz değişimlerini incelemişlerdir. Bilyalı değirmenle yaptıkları çalışmada öğütmenin ilk safhalarında katı NiB çözeltisi oluştuğu görülmüş ve 25 saatlik öğütme sonrası Ni_3B yapısının ortaya çıktığını görmüşlerdir. Öğütmeyi daha da uzun tuttuklarında yapının Ni_2B ve o- Ni_4B_3 (ortorombik) yapı oluşturduğunu keşfetmişlerdir. Ni(B) katı çözeltisini 800 °C'ye ısıttıklarındaki bileşikte faz değişimini Ni(B) \rightarrow Ni_3B \rightarrow Ni_2B olarak göstermişlerdir.

Öz (2010) yaptığı doktora çalışmasında, sulu sodyum borhidrür çözeltilerinden hidrojen elde edilmesine yönelik katalizör geliştirmiş ve sentezlenen katalizörler ile hidrojen elde edilmesine etki eden çeşitli parametreler incelemiştir. Ayrıca, fiziksel sorpsiyon, X ışını,

SEM (Taramalı elektron mikroskobu), ICP (İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma) ve EDS (Enerji dağılımı spektroskopisi) analizi ile katalizörlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada; Co, Ni, Ni/Co, Pt ve Ru bazlı katalizörler sentezlenmiştir.

Vitry vd. (2010) yaptıkları çalışmada, yumuşak çelik üzerinde nikel borür sentezlemişleridir. Kaplamaların mekanik performanslarının arttırılması amacıyla 400 °C'da inert ortamda 1 saat boyunca ısıl işlem uygulamışlardır. Isıl işlem uygulanan ve uygulanmayan numunelere aşınma testi uygulayarak nikel borür kaplamaların çeliklerin aşınma gücünü arttırdığını ve ısıl işlemlerin bu gücü daha da geliştirebileceğini belirtmişlerdir.

Nazarian-Samari vd. (2012) yaptıkları başka bir çalışma, mekanik olarak alaşımlanmış Ni-B tozlarının faz değişimi sırasındaki termokinetiği ile ilgilidir. Elde ettikleri sonuçta Ni-B faz diagramı içinde en kararlı bileşiğin Ni_2B olduğunu bulmuşlardır. Erime sıcaklığına yaklaştıkları halde Ni_2B 'un kristal yapısında bozulma görmemişlerdir.

Baydaroğlu (2013) yaptığı yüksek lisans çalışmasında, hidrojen taşıyıcısı olarak sodyum borhidrür ele almıştır. Alkali sodyum borhidrür çözeltilerinden elde edilen hidrojen gazının PEM (polimer elektrolit membran) tipi yakıt hücreleri gibi mobil sistemlerde kullanılabilmesini mümkün kılmak amacıyla sodyum bor hidrürün katalitik hidroliz reaksiyonunu hızlandıracak destekli katalizörlerin (karbon, metal oksit ve zeolit destekli) ve desteksiz katalizörlerin (metal borür katalizörler) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirmiştir. Geliştirilen katalizörlerin aktiviteleri laboratuvar ortamında test edilerek, hidrojen üretim hızları belirlenmiş, reaksiyon hızı ve verimine katkıları araştırılmıştır. Son olarak seçilmiş aktif katalizörler kullanılarak sodyum borhidrürün hidrolizi üzerine sıcaklık, NaOH derişimi gibi farklı reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, ülkeler hem yenilenebilir hem ucuz hem de daha temiz kaynak arayışında olduğunu bu nedenle hidrojen üretimi önemini ve hidrojen üretiminde kullanılan etkin katalizör olan nikelborürün sentezinin önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Bülbül vd. (2014) yaptıkları çalışmada aşınma direnci, düşük sertlik, yüksek sıcaklıklarda korozyon direncinin zayıf olması ve maliyetinin fazla olması sebebiyle saf titanyumun akımsız Ni-B ile kaplanması çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Akımsız kaplamaları sırasıyla 450 °C, 650 °C ve 850 °C sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmaları XRD ve SEM analizleri ile karakterize etmişlerdir. Çalışmalar sonucunda saf titanyum üzerine yapılan kaplamaların üzüm salkımı şeklinde küresel taneciklerin bir araya gelmesi ile bir mikroyapı oluşturduğunu ve yapının amorf olduğunu belirtmişlerdir. Isıl işlem sonuçları olarak 450 °C'de mikroyapının değiştiğini, amorf yapının bu sıcaklıktan sonra kristalin yapıya dönüştüğünü, akımsız Ni-B yapının önce tetragonal Ni₂B, sonra ortorombik Ni₃B kristalin yapılarına geçiş yaptığını, 850 °C sıcaklıkta taneciklerin birleşme eğiliminde olduğunu ortaya koymuşlardır. Saf titanyuma Ni-B kaplama yapılmasının titanyumun aşınma direncini ve sertliğini artırdığı sonucuna varmışlardır.

Cheng vd. (2014) yayınladıkları makalede RF termal plazma ile nikel borür nanoparçacık sentezinde deney parametrelerini incelemiştir. Parametre olarak toz besleme hızı, besleme tozundaki bor içeriği ve söndürme gazı akış hızı kullanmışlardır. Nikel ve bor tozlarının kullanıldığı deneyde Ni₂B sentezi için söndürme gazının gerekli olduğu ve Ni₂B kütle kesrinin söndürme gazı akışı hızı toz besleme hızı ile doğru orantılı olarak arttığını bulmuşlardır.

Hu vd. (2014) yaptıkları çalışmada modern erimiş karbonatlı yakıt hücresi bileşenlerini birleşik erimiş karbonatlı yakıt hücresi işletimi için kullanmışlardır. Hücrenin elektrokimyasal performansı hem erimiş karbonatlı yakıt hücresi hem de erimiş karbonatlı elektroliz hücresi modlarında karşılaştırılmıştır. Hücrelerdeki polarizasyon kaybı ve nikel hidrojen elektrotun direnci nikel oksit-oksijen elektrot işletim sıcaklığını ve gaz bileşimini de içine alan değişken işletim koşullarında incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda modern bileşenli erimiş karbonatlı hücrenin hem yakıt hücresi hem de elektroliz hücresi olarak kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Hücre elektroliz modda yakıt hücresine moduna göre daha iyi elektrokimyasal performans ortaya koymuştur. Tüm işletim sıcaklıklarında ve su içeriğinde nikel hidrojen elektrotlu elektroliz hücresinde yakıt hücresine kıyasla daha yüksek

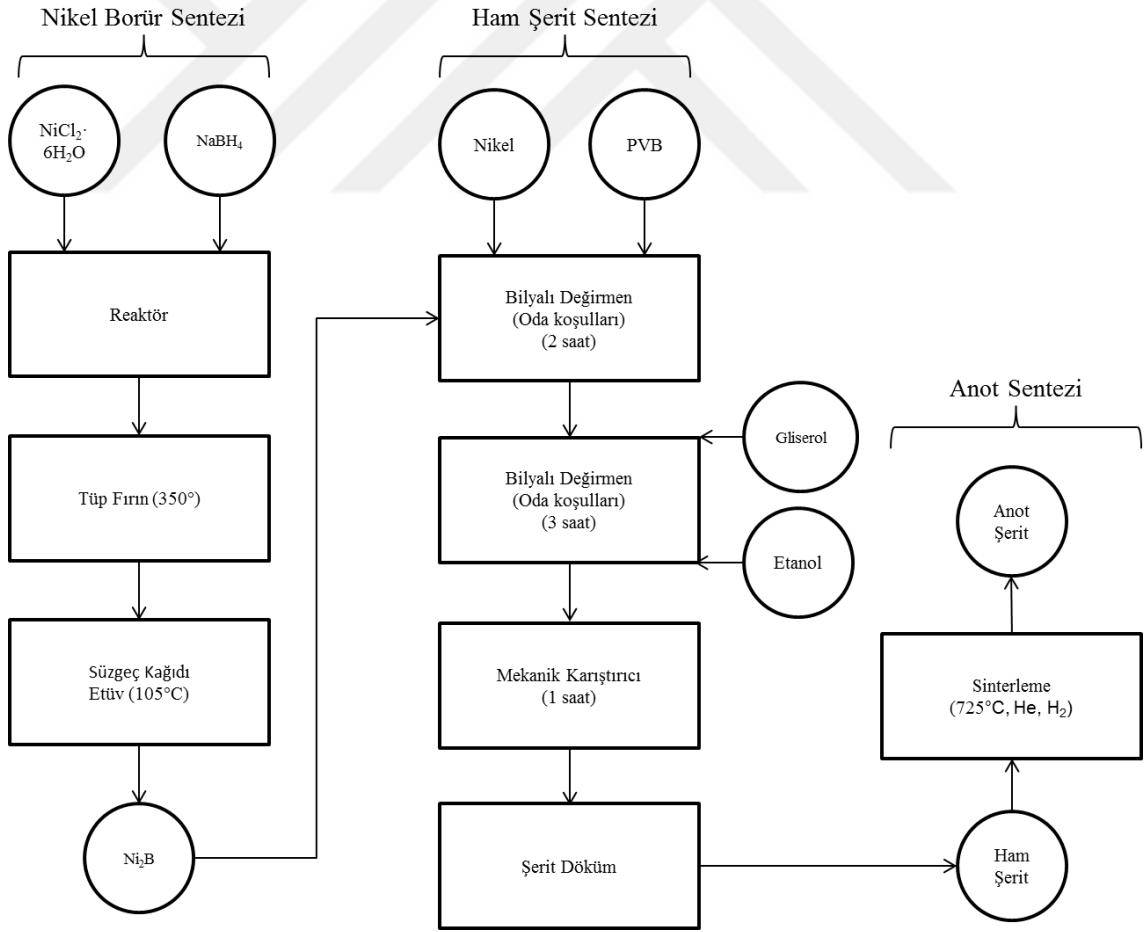
polarizasyon kaybı olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun sebebinin direnç sonuçlarına göre kütle aktarım polarizasyonunun elektrot yük aktarımı polarizasyonuna göre yüksek olmasıdır. Karbondioksitin elektroliz hücre modunda nikel elektrot üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Karbondioksit oranı % 40'a arttığında aynı gaz bileşiminde nikel elektrotta elektroliz hücresinde yakıt hücresine kıyasla daha düşük polarizasyon görüldüğü belirtilmiştir. Bunun sebeplerini elektrolit ya da karbonmonoksit üretiminde karbondioksitin reaktant olması ya da tersinir gaz-su değişim reaksiyonun gerçekleşmesi olarak açıklamışlardır. Nikel oksit-oksijen elektrotun elektroliz modda daha iyi bir performans gösterdiği sonucuna varmışlardır. Nikel oksit elektrotun hem yük aktarımı polarizasyonu hem de kütle aktarımı polarizasyonunun elektroliz hücre modunda daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır.

Wu vd. (2014) yayınladıkları makalede kristal nikel, amorf yapıda nikel borür ve kristal yapıda nikel borür kullanarak sodyum bor hidrür hidrolizi sırasında hidrojen üretimi parametrelerini araştırmak için dönüşüm oranı, reaksiyon kinetiği ve mekanizması ve sıcaklık parametrelerini incelemiştir. İncelenen katalizörler arasında amorf yapıdaki nikel borür nano parçacıklarının hidroliz sırasında en yüksek dönüşüm oranını sağladığını ve en düşük aktivasyon enerji gerektirdiğini bulmuşlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Deney Düzenegi

Şekil 3.1’de şematik akış diyagramı verilen deney çalışmaları nikel borür sentezi, ham şerit sentezi ve anot sentezi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Nikel borür sentezi için üç ağızlı balon, manyetik karıştırıcı, enjektör, 35 mL boyutunda bir reaktör, ısılı conta (Flexitallic Thermiculite 866 0,7 mm), tüp fırın (Carbolite, Euroterm 2216), süzgeç kağıdı ve etüv (Elektro-mag M3025P) kullanılmıştır. Ham şerit sentezi için bilyalı değirmen (Uslu, 40 rpm), mekanik karıştırıcı (Heidolph RZR2020), şerit döküm kalıbı (200mmx100mmx1,5mm) ve doktor bıçağı kullanılmıştır. Anot sentezi için ise ısılı conta, yakıt hücresi ve kül fırın (Thermolyne 6000) kullanılmıştır.

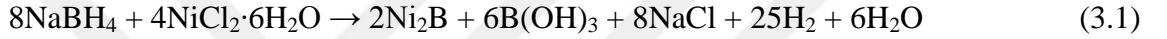


Şekil 3.1 Şematik deney akış diyagramı

3.2 Deney Yöntemi

3.2.1 Nikel borür sentezi deneyleri

Deneysel çalışmalarda Ni anot malzemesine katkı maddesi olarak kullanılan nikel borür bileşiği laboratuvar koşullarında üretilerek kullanılmıştır. Nikel borür sentezinde Eşitlik 3.1’de verilen reaksiyonun gerçekleştiği ön görülmüş ve sentez için gerekli reaktiflerin miktarları stokiyometrik denklem dikkate alınarak belirlenmiştir. Deneylerde temel olarak 1 gram nikel borür sentezlemek amacıyla deneyler 4 farklı koşulda gerçekleştirilmiştir;



- I. 0 °C sıcaklıkta, nikel klorür heksahidrat beslemesi
- II. 0 °C sıcaklıkta, sodyum bor hidrür beslemesi
- III. 10 °C sıcaklıkta, nikel klorür heksahidrat beslemesi
- IV. 10 °C sıcaklıkta, sodyum bor hidrür beslemesi

Gerçekleştirecek deney sonrası elde edilecek ürüne yapılması planlanan karakterizasyon çalışmalarından önce nikel borür oluşumunu öngörmek amacıyla kullanılacak deney sistemine gaz büret sistemi kurularak tepkimede oluşan ve oluşacak teorik hidrojen hacmi üzerinden tepkime denklemi öngörülme çalışılmıştır. Şekil 3.2’de verilen gaz büret sisteminde çift ağızlı balonun üst çıkışına besleme yapılacak çözeltinin bulunduğu musluklu besleme haznesi ve yan çıkışına ise balon ile içi 500 mL su dolu çift çıkışlı cam büret arasındaki bağlantıyı sağlayacak bir hortum bağlanmıştır. Büretin alt çıkışı ise içerisinde az miktar su bulunan, büretteki vakumu ve su seviyesini sağlayan ucu atmosfere açık bir cam huniye bağlanmıştır. Vakum sağlandıktan sonra hidrojen çıkışı gerçekleştikçe büret içinde bulunan su, kolonun alt ucuna bağlı içi kısmen su ile dolu ve atmosfere açık cam huniye doğru itilmiş ve kolondaki suyun hareketi ile ne kadar hidrojen üretildiği konusunda fikir sahibi olunmuştur.



Şekil 3.2 Nikel borür sentezinde ortaya çıkacak hidrojen hacmini ölçmek amacıyla kurulan gaz büret sistemi

Girdi kimyasalları Nikel klorür heksahidrat ve sodyum bor hidrürün sulu çözeltileri hazırlanmış ve deney koşuluna göre bir büretin besleme musluğundan damla damla beslemeleri yapılmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerinde yapılan deneylerde, karıştırıcı 600 rpm'de çalıştırılmıştır. Sıcaklık koşullarını sağlamak amacıyla buz banyosu kullanılmıştır. Deney sonunda oluşan siyah tanecikler ve çözelti Şekil 3.3'te gösterilen 35 mL hacmindeki reaktöre alınarak solvo-termal tepkimenin gerçekleştirilmesi için tüp fırına konulmuştur. Reaktörün sızdırmazlığını sağlamak amacıyla reaktör başlığına uygun boyutlarda uygun ısıl contalar kullanılmıştır ve mengene yardımıyla reaktör başlığı sıkıştırılmıştır. Reaktör tüp fırında 350 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra reaktörden alınan çözelti süzgeç kağıdından geçirilmiştir. İçerisinde oluşması muhtemel safsızlıkları ve borik asidi uzaklaştırmak amacıyla bir kez sıcak saf su, bir kez etanol ve üç kez soğuk saf su ile yıkanmıştır. Süzgeç kağıdı 12 saat boyunca 105 °C'de tutulan etüvde kurutulmuş ve siyah tanecikler elde edilmiştir. Elde edilen tanecikler XPS, SEM ve EDAX (Enerji dispersif X-ışınları analizi) analizleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.3 Solvo-Termal yol ile sentez sırasında kullanılan 35 mL hacmindeki reaktör

0 °C sıcaklıkta, nikel klorür heksahidrat beslemesi yapılarak gerçekleştirilen ilk sentezde, 0,183 gram sodyum bor hidrürün ve 0,576 gram nikel klorür heksahidratın 10 mL su ile ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmış, buz banyosunda bulunan çift ağızlı balona sodyum bor hidrür çözeltisi ve manyetik karıştırıcı eklenmiştir. Besleme haznesine ise nikel klorür heksahidrat çözeltisi konulmuştur. Sistemde vakum sağlandığında büretteki su seviye 480 mm olarak kaydedilmiştir. Manyetik karıştırma işlemi başlatılmış ve besleme haznesi musluğu yavaşça açılmıştır. Besleme çözeltisi balona her damladığında gaz çıkışı ve büretteki su seviyesinde azalma gözlenmiştir. Besleme işlemi yaklaşık 30 dakika sürmüştür. 30 dakika sonunda büretteki su seviyesi 130 mL olarak kaydedilmiştir. Teorik olarak 400 mL hidrojen gazı oluşması beklenen deney sonucunda 350 mL gaz çıkışı olduğu görülmüştür. 30 dakika sonunda tepkime sonucu oluştuğu öngörülen $B(OH)_3$ borik asidin çözeltiliye karışıp süzgeç kağıdından geçmesi amacıyla çift ağızlı balon 60 °C sıcaklıkta bekletilen su banyosuna alınmıştır. Süzgeç kağıdında önce 80 °C sıcaklıkta saf su ile 1 kez, daha sonra laboratuvar koşullarında bekletilen metanol ile 1 kez ve laboratuvar koşullarında bekletilen saf su ile 3 kez yıkanmıştır. Süzgeç kağıdında siyah tanelerin kaldığı gözlenmiştir. Süzgeç kağıdı kurutma işlemi için 105 °C sıcaklıktaki etüve konulmuş ve en az 12 saat bekletilmiştir. 12 saat sonunda süzgeç kağıdında bulunan siyah ürün bir cam saatine alınmış ve ağırlığı 0,124 gram olarak ölçülmüştür.

Deney sonucunda 400 mL yerine 350 mL hidrojen oluşması sebebinin balon cidarlarında ve çözeltilerin bulunduğu beherlerin cidarlarında kalan kimyasalların olduğu düşünülmüştür. Denklemden stokiometrik olarak 0,124 gram nikel borür sentezlemek için teorik olarak yaklaşık 320 mL hidrojen çıkışı olacağı hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bu miktarın deney sonucu elde edilen 350 mL'den daha az çıkmasının sebebinin çift ağızlı balondan ve süzgeç kağıdından siyah ürünün tamamen alınamamasının ve madde kayıplarının olduğu düşünülmektedir. Bu deney sonucunda Eşitlik 3.1'de verilen denklemin nikel borür sentezi için kullanılabilir olduğuna karar verilmiştir.

I. ve III. deneyler art arda gerçekleştirilmiştir. Girdi bileşenleri 25 mL hacmindeki beherlerde 10 mL saf su ile ayrı ayrı çözülmüştür. I. deneyde 10 °C ve III. deneyde 0 °C deney sıcaklığını sağlamak amacıyla su-buz banyosu kullanılmıştır. Tepkimenin ekzotermik olması sebebiyle iki ağızlı balonun dış cidarına degecek şekilde bir termometre kullanılmıştır. Sıcaklık artışı görülmesi durumunda hazırda bekletilen buz veya buz ile soğutulmuş su takviyesi gerçekleştirilerek sıcaklık artışı önlenmiştir. Çift ağızlı balona $\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi eklenmiş, besleme yapılacak NaBH_4 çözeltisi musluklu besleme haznesine alınmıştır. Çift ağızlı balona manyetik karıştırıcı eklenerek 600 rpm hızda homojen bir karıştırma hedeflenmiştir. Besleme haznesindeki musluk ağızı yavaşça açılarak tepkime başlatılmıştır. Besleme haznesinden damlayan her damla çok hızlı bir şekilde tepkimeye girerek gaz çıkışı sağlamıştır. Her damlada gaz çıkışı olduğu gözlenmiştir. Balon içerisinde bulunan ve karakteristik olarak yeşil renge sahip olan $\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilk damla ve sonrasında siyah rengini almaya başlamıştır. Bu da öngörülen nikel borür rengi ile aynı rengi temsil etmektedir. Yaklaşık 30 dakika sonunda NaBH_4 çözeltisinin tamamı balona eklenmiştir. Son damladan sonra 30 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. 30 dakika sonunda tepkime sonucu olduğu öngörülen $\text{B}(\text{OH})_3$ borik asidin çözeltiliye karışıp süzgeç kağıdından geçmesi amacıyla çift ağızlı balon 60 °C sıcaklıkta bekletilen su banyosuna alınmıştır. 60 °C sıcaklığa konulan çözeltilide kısmen bulunan beyaz renkli köpüğe benzer film tabakasının kaybolduğu ve berrak bir çözelti içerisinde suda çözünmeyen siyah tanelerin bulunduğu gözlenmiştir. 30 dakika sonunda alınan çözelti süzgeç kağıdında önce 80 °C sıcaklıkta saf su, daha sonra laboratuvar koşullarında bekletilen metanol ve 3 kez laboratuvar

koşullarında bekletilen saf su ile yıkanmıştır. Süzgeç kağıdında siyah tanelerin kaldığı, süzüntü renginin ise $\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rengine yakın olan açık yeşil olduğu gözlenmiştir. Solvo-Termal sentezin sağlanması amacıyla süzgeç kağıdında bulunan siyah ürün 35 mL hacminde reaktöre alınmış, üzerinde reaktör hacminin % 80'i kadar (28 mL) saf su eklenmiştir. Reaktörde yüksek sıcaklıklarda oluşacak su buharını içeride tutmak ve basınç kaybını önlemek amacıyla yüksek sıcaklığa dayanıklı contalar kullanılmıştır.

Reaktörde bulunan karışım süzgeç kağıdında tekrar önce 80 °C sıcaklıkta saf su, daha sonra metanol ve 3 kez laboratuvar koşullarındaki saf su ile yıkanmıştır. Süzüntü renginin berrak olduğu gözlenmiştir. Süzgeç kağıdında kalan siyah ürün 105 °C'de tutulan etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. 24 saat sonra süzgeç kağıdında bulunan siyah ürün cam saatine alınmıştır. 1 gram siyah ürün sentezlemek amacıyla yapılan I. deneyde 0,752 gram ve III. deneyde 0,784 gram siyah ürün sentezlenmiştir. Analizlerinin yapılması için cam saatlerine alınan ürünler parafilm ile kapatılarak saklanmıştır.

II. ve IV. deneyler art arda gerçekleştirilmiştir. Yukarıda anlatılan I. ve III. deney basamaklarının tamamı aynı şekilde uygulanmıştır. I. ve III. deneyden farklı olarak ilk süzme işlemi öncesinde çift ağızlı balonda beyaz köpüğe benzer bir film yüzeyi oluşmamıştır. Çözelti tepkimenin başından sonuna kadar berrak kalmıştır. II. deney sonunda 0,811 gram ve IV. deney sonunda 0,802 gram siyah ürün sentezlenmiştir.

3.2.2 Ham ve sinterlenmiş Ni anotlarının hazırlanması

Deneysel çalışmalara ham şerit reçetesinin hazırlanması ile devam edilmiştir. Bu amaçla Çizelge 3.1'de verilen reçeteler hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1 Ham şerit deneylerinde kullanılan kimyasal miktarları

Kimyasal	Deney Numarası					
	1	2	3	4	5	6
	Ağırlık (gram)					
Bağlayıcı	1	1	1	1	1	1
Plastikleştirici	1	0,75	0,5	1	0,75	0,5
Çözücü	14	14	14	14	14	14
Dağıtıcı	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
İletken Anot Malzemesi	10	10	10	20	20	20

Deneyleerde iletken anot malzemesi olarak nikel, bağlayıcı olarak polivinil butiral (PVB), plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG), çözücü olarak etanol ve dağıtıcı olarak gliserol kullanılmıştır. Katı kimyasalların homojen ve boyut dağılımını sağlamak amacıyla nikel tozu ve PVB kimyasalları 1 adet büyük, 2 adet orta ve 11 adet küçük zirkonyum bilye konulan bilyalı değirmende 2 saat boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuştur. 2 saat sonunda etanol, PEG ve gliserol eklenerek ham şerit sentezleme işlemine başlanmıştır. 3 saat boyunca devam eden karıştırma işlemi sonunda elde edilen çamur, şerit dökümü için fazla akışkan olması sebebiyle kıvamını artırmak amacıyla atmosferik ortamda mekanik karıştırıcı ile 120 rpm hızda düz karıştırıcı uç ile karıştırılarak içinde bulunan etanolün fazlası 1 saat boyunca uzaklaştırılmıştır. 1 saatin sonunda elde edilen çamur hem 200mmx100mmx1,5mm boyutlarındaki kalıp içerisine yerleştirilen fleksiğlas aparat yardımıyla 50mmx100mmx1,5mm boyutlarına dökülerek hem de doktor bıçağı ile cam yüzey üzerinde şerit dökümü yapılarak ham şerit elde edilmiştir. Elde edilen ham şerit 1 gün boyunca oda sıcaklığında kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası kalıptan çıkarılan ham şerit tek hücreli 35 cm çaplı yakıt hücresi içerisine konulmuş ve sızdırmazlığın sağlanması amacıyla hücre parçalarına uygun kesilen ısıl conta ile kapatılıp gaz bağlantıları yapıldıktan sonra kül fırın içerisine yerleştirilmiştir. Atmosferik ortamın oksitlenmeye sebep olması sebebiyle yakıt hücresine 1/8'' paslanmaz çelik boru bağlantısı yapılmış ve boru hattına helyum

ve hidrojen tüpleri bağlanmıştır. Helyum ve hidrojen tüplerinin akış kontrollerinin sağlanması amacıyla iğne vanalar kullanılmıştır. Helyum akış hızı $37 \text{ cm}^3/\text{min}$ ve hidrojen akış hızı $23 \text{ cm}^3/\text{min}$ olarak ayarlanmıştır. Kül fırında sinterleme işlemi basamakları aşağıda verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir.

- Ortam sıcaklığı – $200 \text{ }^\circ\text{C}$ basamak etki, helyum ortamı
- $200 \text{ }^\circ\text{C}$ – $500 \text{ }^\circ\text{C}$ arası $10 \text{ }^\circ\text{C}/5$ dakika artış hızı, helyum ortamı
- $500 \text{ }^\circ\text{C}$ – $550 \text{ }^\circ\text{C}$ arası $10 \text{ }^\circ\text{C}/10$ dakika artış hızı, helyum ve hidrojen ortamı
- $550 \text{ }^\circ\text{C}$ – $725 \text{ }^\circ\text{C}$ arası basamak etki, helyum ve hidrojen ortamı
- $725 \text{ }^\circ\text{C}$ – $500 \text{ }^\circ\text{C}$ arası kendiliğinden soğuma evresi, helyum ve hidrojen ortamı
- $500 \text{ }^\circ\text{C}$ – $200 \text{ }^\circ\text{C}$ arası kendiliğinden soğuma evresi, helyum ortamı
- $200 \text{ }^\circ\text{C}$ – Ortam sıcaklığı arası kendiliğinden soğuma evresi

Sinterleme işlemi sonucu elde edilen anot şerit cam saat içerisinde üstü parafilm ile kapatılarak saklanmıştır.

Elde edilen nikel borür katı tanecikleri ham şerit reçetesine çözücü hariç toplam ağırlık üzerinden % 1, % 2 ve % 3 katkı olarak eklenmiştir. Nikel borür, ham şerit sentezi sırasında nikel ve PVB ile birlikte senteze dahil edilmiştir. Her katkı için ayrı anot şeritleri elde edilmiştir.

3.2.3 Karakteristik özelliklerin belirlenmesi

Nikel borür katılı Ni anot malzemelerinin geliştirilmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda elde edilen ham ve nihai malzemelerin bazı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TGA-DTA, XPS ve SEM-EDAX analizleri yapılmıştır.

TGA $29 \text{ }^\circ\text{C}$ – $950 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. DTA ise katkısız ve % 1 Ni_2B katılı deneylerde $30 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, % 2 ve % 3 Ni_2B katılı numuneler için $30 \text{ }^\circ\text{C}$ – $950 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirilmiştir. Her iki analiz de nikel malzemenin oksitlenmesinin görülmesi amacıyla hava ortamında yapılmıştır. Aynı zamanda kütle

artış/azalışları, camısı geçiş sıcaklıkları, indirgenme ve reçetede bulunan hidrokarbonların yanma reaksiyonlarının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği sorularına cevap aranmıştır. DTA için katkısız şeritten alınan 11,726 mg numune, % 1 Ni₂B katkılı şeritten alınan 21,34 mg numune, % 2 Ni₂B katkılı şeritten alınan 30,92 mg ve % 3 Ni₂B katkılı şeritten alınan 34,856 mg numune ayrı ayrı 100 µl'lik Al₂O₃ krozelere konularak analizlerde kullanılmıştır.

XPS analizinde her ne kadar çalışmanın amacı nikel ve bor elementleri üzerine odaklanmış olsa da yapıda meydana gelebilecek değişim ya da safsızlıkların görülmesi amacıyla 0 – 1200 eV arasında sayım hızları (c/s) 45 ° açıda incelenmiştir.

SEM ve EDAX analizleri ise malzemenin % 90'dan fazla oranda iletken nikel malzemedan oluşması sebebiyle numune hazırlık aşamasına gerek duyulmadan 1cmx1cm boyutlarında alınan numuneler üzerine uygulanan yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri parçacık yığınlarının bulunduğu herhangi bir noktadan farklı büyütme (en fazla 50000x, en düşük 250x) açılarında tamamlanmıştır. EDAX analizleri ise aynı numunenin farklı herhangi üç bölgesine uygulanmış ve yüksek enerjiye sahip atomların ve muhtemel safsızlıkların ortaya çıkarılması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Nikel borür sentezi ve nikel ana yapılı anot malzemesine nikel borür katkılamasının amaçlandığı çalışmada yapılan araştırmalar sonucu önce deney programına karar verilmiştir. Literatürde temel bir yöntemle rastlanmadığı için öncelikle ham şerit hazırlama çalışmaları ile başlanmıştır. Hazırlanacak anodun gözenekli (poroz) yapıda olması amacıyla Ni tozlarının uygun polimer katkı maddeleriyle istenilen özelliklerde polimerik şeritlerinin hazırlanması amacıyla katkı maddelerinin oran ve miktarlarının belirlenmesi gerekmiş ve uygun ham şerit elde edilinceye kadar denemeler yapılmıştır. Ham şerit uygunluğu için homojen kalınlık, homojen dağılım, yüzeyden kolay ayrılma ve ne çok esnek ne de çok kırılğan bir yapı eldesi gibi parametreler kontrol edilmiştir. Ham şerit sentezi sonrası sinterleme basamaklarına karar verilmiştir. Sinterleme işlemi sonunda malzemede bütünlük, sertlik, yakıt hücresi elemanlarına yapışmama ve oksitlenmeme gibi parametreler kontrol edilmiştir. Ni ana bileşeni için ham şerit üretim ve sinterleme koşulları belirlendikten sonra Ni₂B katkı malzemesinin (ticari olarak temin edilememiş) laboratuvar koşullarında solvo-termal yöntem ile sentezlenmesi çalışmaları parametrik olarak yürütülmüştür.

Deneysel çalışmaların son aşamasında ise elde edilen nikel borür örneklerinin Ni anot ham şerit döküm yönteminde kütlece % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B içerecek şekilde katkılama işlemi yapılmış ve elde edilen nihai Ni₂B katkılı Ni anot şeritlerinin ve katkısız anot şeridin karakteristik özellikleri belirlenmiştir.

4.1 Ham Şerit ve Ni Anot Şerit Çalışmaları

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinde kullanılacak anot elektrotu sentezi için öncelikle ham şerit sentezleri gerçekleştirilmiştir. İncelenen literatür taramalarından yola çıkılarak oluşturulan reçetelerin nikel borür katkısı yapılması halinde uygunluğu deneyler sırasında gözlemlenmiştir. Bu sebeple öncelikle katkısız ham şerit reçetesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Reçete ön bilgisi elde edildikten sonra çözücü dahil edilmeden toplam kütle üzerinden % 1, % 2 ve % 3 oranlarda nikel borür katkısı yapılarak ham şeritler hazırlanmıştır. Miktar hesaplamalarında çözücünün dahil

edilmemesinin sebebi; ham şerit sentezi sonrası anot şerit sentezlemek amacıyla gerçekleştirilen sinterleme işlemi öncesinde kurutma işlemi uygulanması ve reçetede bulunan çözücünün bu işlem sırasında yapıdan tamamen uzaklaştırılmış olmasıdır. Kurutma sonrası yapıda kalan kimyasallar üzerinden reçete değişiklikleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalara Erkay (2014) tarafından gerçekleştirilen deneylere benzer olarak 10 gram nikel, 1 gram PVB, 1 gram PEG, 14 gram etanol ve 0,5 gram gliserol ile başlanmıştır. Katı partiküllerin homojen dağılımını sağlamak amacıyla Bölüm 3.2’de belirtildiği üzere nikel ve PVB kimyasalları bilyalı değirmende 2 saat boyunca öğütülmüştür. 2 saat sonunda etanol, PEG ve gliserol eklenmesi için alınan katı karışımın homojen dağılım sağladığı gözlenmiştir. Diğer kimyasallar eklendikten sonra 3 saat daha değirmende çalıştırılmaya devam edilmiştir. 3 saatin sonunda mekanik karıştırıcıda karıştırma evresine geçilmiştir. Oluşturulan reçete ile elde edilen karışımın şerit döküm işlemi için fazla akışkan olması sebebiyle içinde bulunan çözücü alkolün hem çözünmüş katıları çözünmemiş hale getirmeyecek hem de şerit dökümüne uygun akışkanlığa sahip olacak şekilde uzaklaştırılması gerekmiştir. Bu sebeple karışım bir mekanik karıştırıcıya alınmış ve atmosfere açık ortamda bıçak tipi karıştırıcı ile 1 saat daha karıştırılmıştır. Bu sayede hem çözücü uzaklaştırılmış hem de karıştırma süresi 1 saat daha arttırılmıştır. 1 saatin sonunda elde edilen karışıma bakıldığında katı partikül bulunmadığı ve şerit dökümü için uygun kıvama geldiği gözlenmiştir. Şerit dökümü cam yüzey üzerine yerleştirilen ve kalınlığı 1,5 mm’ye ayarlı doktor bıçağı ile gerçekleştirilmiştir. Doktor bıçağının genişliği ayarlanamaması sebebiyle fleksiglas bir aparat yardımıyla karışımın geniş yüzeylere dağılması önlenmeye çalışılmıştır. Şerit dökümü sırasında her ne kadar daha viskoz bir yapı elde edilene kadar buharlaştırma işlemi yapılırsa da karışım yüzeye çekildikten sonra doktor bıçağına göre yatay doğrultuda karışımın dağılımlar gösterdiği görülmüştür. Döküm işlemi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Ham şerit çamurunun doktor bıçağı ile cam yüzeye çekilmesi

Dökülen şerit laboratuvar ortamında 1 gün boyunca kuruması için bekletilmiştir. Kurutma işlemi sonrası şerit cam yüzeyden kolay bir şekilde ayrılmıştır. Elde edilen şeritlerin kalınlık ölçümleri yapılmış ve 1. reçete sonucu elde edilen ham şerit kalınlığı dijital mikrometre ile ortalama 0,5 mm olarak ölçülmüştür. Şerit kalınlığında ciddi bir düşüş gözlenmiş olup şeritte homojen bir kalınlık sağlanamamıştır. Bu durumun döküm sırasında karışımın merkezde yığılması sebebiyle kenarlara doğru yayılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Şeridin beklenenden fazla esnek yapıda olduğu gözlenmiş olup bunun sebebinin ise plastikleştirici miktarındaki fazlalık olduğu düşünülmüştür. Ham şerit reçetesinde bu sebepler doğrultusunda değişiklik yapılmıştır. 1. reçete sonucu elde edilen ham şerit Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 1. reçete sonrası elde edilen ham şerit

İlk reçetede karşılaşılan sorunları çözebilmek amacıyla 2. reçete hazırlanmış ve bu reçetede PEG miktarı 1 gramdan 0,75 grama düşürülmüştür. 1. reçete için kullanılan aynı hazırlama işlemleri 2. reçete için de uygulanmıştır. Karıştırma işlemleri sonrası kimyasallarda homojen dağılım sağlandığı görülmüştür. Şerit döküm işlemi sırasında kenarlara doğru dağılıma gözlenmiştir. Kurutma işlemi sonrası şerit cam yüzeyden kolayca ayrılmıştır. Şerit kalınlığı dijital mikrometre ile ortalama 0,6 mm olarak

ölçülmüştür. Ham şeritte homojen kalınlık sağlanamamıştır. Şerit esnekliği 1. reçeteye kıyasla daha düşük olsa da istenen sertlik sağlanamamıştır. 2. reçete sonrası elde edilen ham şerit Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 2. reçete sonrası elde edilen ham şerit

Homojen kalınlığın ve istenilen sertliği elde edilememesi sebebiyle PEG miktarı 0,75 gramdan 0,5 grama düşürülerek 3. reçete oluşturulmuştur. İlk iki reçetede kullanılan aynı hazırlama işlemleri 3. reçete için de uygulanmıştır. Karıştırma işlemleri sonrası homojen karışım elde edilmiştir. Şerit döküm işlemi sırasında kenarlara doğru dağılma gözlenmiştir. Kurutma işlemi sonrası şerit kalınlığı dijital mikrometre ile ortalama 0,6 mm olarak ölçülmüştür. Homojen kalınlık yine sağlanamamıştır. Şerit cam yüzeyden kazınarak zor bir şekilde çıkarılabilmektedir. İstenen esnek-kırılgan yapı elde edilmiştir fakat kalınlık ve yüzeye yapışma problemleri sebebiyle reçetede tekrar değişiklik yapılması kararı alınmıştır. 3. reçete sonucu elde edilen ham şerit Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 3. reçete sonrası elde edilen ham şerit

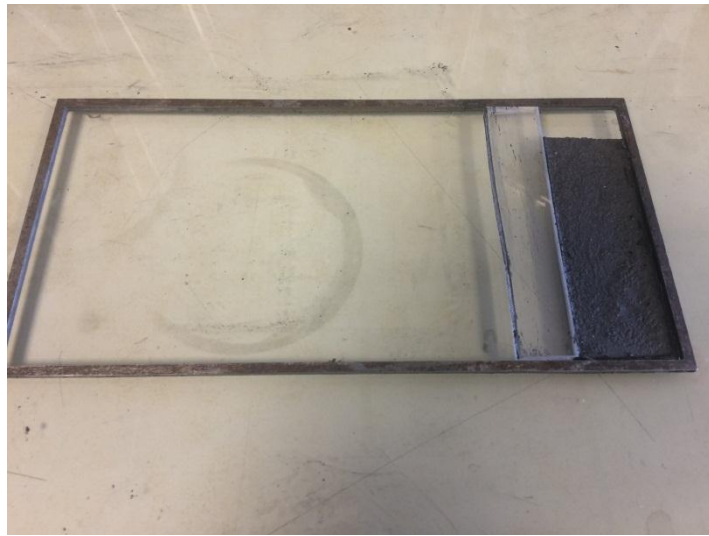
Doktor bıçağı ile şerit dökümü sırasında çamurun merkezde yığılması sebebiyle kenarlara doğru yönelmesi şeritte kurutma işlemi sonrası homojen kalınlık elde edilememesine sebep olmaktadır. Bu sebeple 4., 5. ve 6. reçete denemelerinde 200mmx100mmx1,5mm boyutlarındaki şerit döküm kalıbı kullanılmıştır. Ayrıca toplam ağırlık üzerinden ana iletken anot malzemesi nikel miktarı artırılarak daha sağlam bir yapı elde edilmesi ve kurutma sonrası ciddi kalınlık düşüşlerini önlenmesi sağlanabilmektedir.

4. reçetede 1. reçetede kimyasal miktarlarından farklı olarak nikel miktarı 10 gramdan 20 grama artırılmıştır. Katı partiküller için yeterli çözücü miktarı olup olmadığı ve homojen dağılım yapıp yapmayacağı dikkatli şekilde takip edilmiştir. Nikel ve PVB bilyalı değirmende 2 saat boyunca öğütülmüştür. Diğer sıvı fazdaki kimyasallar eklenmeden önce karışım bir cam saati üzerine alınarak incelenmiştir ve partikül dağılımı konusunda bir problem gözlenmemiştir. Sıvı faz bileşenlerin eklenmesinden 3 saat sonra alınan plastik kap dikey ve yatay konumlarda dikkatli şekilde incelenmiş ve çözünmeyen katı bir bileşene rastlanmamıştır. Elde edilen çamur miktarı 200mmx100mmx1,5mm kalıp için yeterli miktarda olmaması sebebiyle kalıbı sınırlayacak fleksiglas malzemeden bir engel oluşturularak kalıp boyutu 50mmx100mmx1,5mm'ye indirgenmiştir. Nikel miktarının artırılması 1 saatlik mekanik karıştırma sonrası elde edilen çamurun daha viskoz olmasını sağlamıştır. Bu durum

kurutma sonrası kalınlık ölçümlerinde daha homojen bir dağılım olduğunu göstermiştir. Döküm çamuru kalıp içerisine doğrudan boşaltılmıştır. Fleksiglas malzeme ile kalıp boyutu malzemenin taşıp taşmama durumuna göre ayarlanmıştır (Şekil 4.6). Dökülen şerit laboratuvar ortamında 1 gün boyunca kuruması için bırakılmıştır. Kurutma sonrası malzeme cam yüzeyden kolay bir şekilde çıkmıştır. Şerit kalınlığında homojen bir dağılım sağlanmış ve dijital mikrometre ile kalınlık 1,2 mm olarak ölçülmüştür. 4. reçete sonucu elde edilen ham şerit Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 4. reçete sonrası elde edilen ham şerit

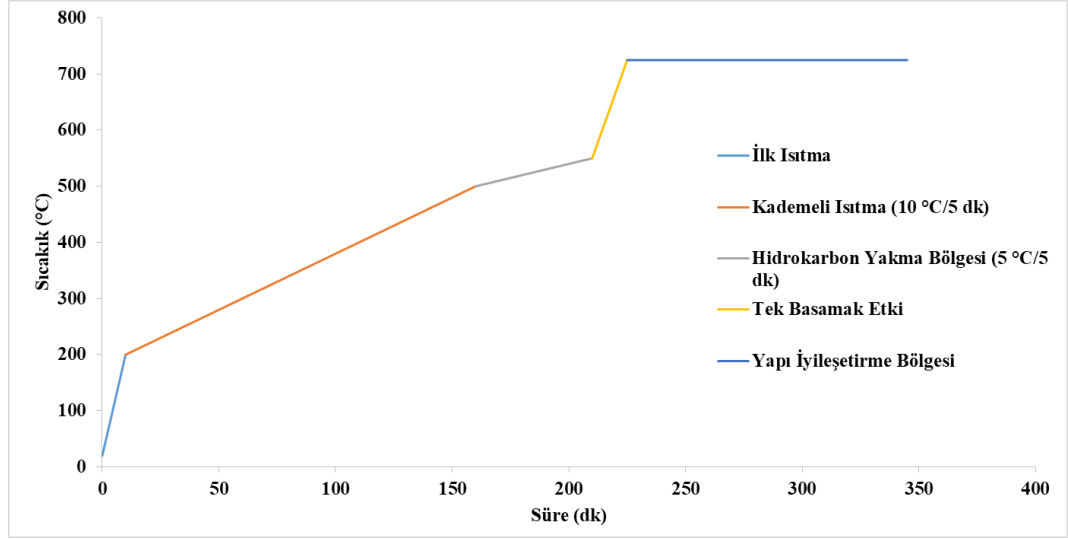


Şekil 4.6 200mmx100mmx1,5mm boyutlarındaki şerit döküm kalıbı ve şerit boyutunu ayarlamak amacıyla kullanılan fleksiglas malzeme

Ham şerit sentezinde uygun şerit kalınlığı elde edildikten sonra kül fırında sinterleme deneylerine geçilmiştir. Sinterleme işlemi ile;

- Buharlaşmamış çözücüyü uzaklaştırmak,
- Şeritte bulunan PEG, PVB gibi hidrokarbon içerikli malzemelerin yüksek sıcaklıklarda yanma tepkimesi gerçekleştirilerek gözenekli bir anot yapısı elde etmek,
- Anot yapısının büyük çoğunluğu oluşturan geçiş metali nikeli yüksek sıcaklıklara çıkararak yapıyı sağlamlaştırmak,
- Katkı yapılacak nikel borür yapısını kristal hale getirerek daha sağlam bir şerit elde etmek amaçlanmıştır.

Sinterleme işlemi ilk olarak 4. reçeteden elde edilen ham şeride uygulanmıştır. Isıtma işlemi için Şekil 4.7'de gösterildiği üzere basamaklı bir ısıtma programı uygulanmıştır. Deney başlangıcında ilk sıcaklık set değeri 200 °C'ye ayarlanmıştır. 200 °C'ye ulaşıldıktan sonra her 5 dakikada 10 °C artış adımı uygulanarak sıcaklık kademeli şekilde 500 °C'ye getirilmiştir. Bu sıcaklıkta hidrokarbonların tamamının yapıdan uzaklaşması ve yanma işlemlerinin sonlanması beklenmiştir. Daha sonra yanmanın tamamlanması ve sinterlemenin başlaması için her 1 °C/min artış adımı uygulanarak sıcaklık 550 °C'ye getirilmiştir. Daha sonra sıcaklık set değeri 725 °C'ye ayarlanarak basamak etki uygulanmıştır. Kül fırını 725 °C sabit sıcaklık 2 saat bekletilerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır. 2 saat sonunda kül fırın set değeri laboratuvar ortamı sıcaklığına ayarlanmış ve fırının kendi kendine soğuması beklenmiştir.



Şekil 4.7 Sinterleme işlemine ait sıcaklığın zamanla değişimi

Şeridi oksidasyon ve atmosferik safsızlıklardan korumak amacıyla sinterleme işlemi yakıt hücrelerini oluşturan tek hücreli yakıt hücresi sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple şeritlerin atmosferle olan bağlantısı sınırlanmış ve sisteme bağlı boru hattı ile belirlenen sıcaklıklarda belirlenen gazların şerit ortamında bulunması sağlanmıştır. İnert ortam sağlamak amacıyla tüm deney boyunca 37 cm³/min hacimsel akış hızında helyum gazı ve indirgen ortam sağlamak amacıyla 500 – 725 °C sıcaklıkları arasında 23 cm³/min hacimsel akış hızında hidrojen gazı kullanılmıştır. Sıcaklığa göre kullanılan gaz türü ve miktarı Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Sinterleme işleminde sıcaklığa göre kullanılan gaz türü ve hacimsel akış hızı

Sıcaklık (°C)	Ortam
20 – 500	Helyum (37 cm ³ /min)
500 – 725	Helyum (37 cm ³ /min) Hidrojen (23 cm ³ /min)
725 – 500	Helyum (37 cm ³ /min) Hidrojen (23 cm ³ /min)
500 – 200	Helyum (37 cm ³ /min)
200 – 20	-

1,2 mm kalınlığında elde edilen ham şerit ile sinterleme sonrası elde edilen malzemede bütünlüğün yok olduğu ve malzemenin parçalandığı görülmüştür. Ayrıca malzemenin paslanmaz çelik yüzeye yapıştığı da gözlenmiştir. Malzeme bütünlüğünün korunmaması ham şerit içerisinde bulunan hidrokarbon bileşiklerinin miktarına bağlanmıştır. 500 °C ve üstü sıcaklıklarda tamamen yanarak yapıdan uzaklaşan kimyasalların malzemede istenenden fazla gözenekli yapı bıraktığı ve bu süreçte malzemede boşlukların meydana geldiği düşünölmüştür. Bu sebeple ham şerit çalışmalarına geri dönölmüş ve Çizelge 3.1’de belirtilen 5. reçete hazırlanmıştır.

5. reçete hazırlanırken hidrokarbon miktarı 0,25 gram azaltılarak malzeme bütünlüğünün korunması ve şerit bütünlüğünün sağlanması amaçlanmıştır. Ham şerit sentezi gerçekteşirilmiş ve herhangi bir homojenlik problemi ile karşılaşılmamıştır. şerit döküm sonrası 1,3 mm kalınlığında ham şerit elde edilmiştir. 5. reçete sonucu elde edilen şerit şekil 4.8’de verilmiştir. Sinterleme işlemi 4. reçeteye uygulanan işlem ile aynı olarak gerçekteşirilmişdir. Malzemenin yakıt hücreesine yapışma sorununu gidermek için yüzeye eser miktarda lityum alüminat tozu serpilmiştir. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen şeridin yüzeye yapışmadığı, bütünlüğünü koruduğu fakat yine de kırılğan ve gevrek bir yapıda olduğu görülmüştür. 5. reçete sonunda tek zayıf yönü şerit yapısındaki kırılğanlık olan bir anot şerit edilmiştir fakat yine de daha sağlam bir yapı elde etmek için 6. reçete hazırlanmış ve sinterleme sonucuna göre kullanılacak şerit reçetesine karar verilmiştir.



şekil 4.8 5. reçete sonrası elde edilen ham şerit

6. reçete hazırlanırken 5. reçetede ki kırılabilirlik sorununa çözüm üretmek adına reçetede ki plastikleştirici PEG miktarı 0,25 gram daha azaltılmış ve toplam 0,5 gram plastikleştirici kullanılmıştır. Ham şerit sentezi sonucunda 1,4 mm kalınlığında ham şerit elde edilmiştir. 6. reçete sonucu elde edilen şerit Şekil 4.9’da verilmiştir. Sinterleme işlemi öncesi yakıt hücresi yüzeyine lityum alüminat serpilmiştir ve sinterleme işlemi sonucunda malzeme hücreye yapışmamıştır. Elde edilen anot şeritte herhangi bir kırılabilirlik gözlenmemiştir. Sinterleme işlemi sonrası şerit kalınlığı 1,3 mm olarak ölçülmüştür. Bu sebeple 6. reçete sonucu elde edilen anot şerit temel alınmıştır ve nikel borür sentezi sonrası yapılacak katkılı şeritler bu şeridin reçetesine göre hazırlanmıştır.

Anot şerit sentezlemek amacıyla hazırlanan reçetelerdeki kimyasalların ağırlıkça yüzde dağılımları Çizelge 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.9 6. reçete sonrası elde edilen ham şerit

Çizelge 4.2 Ham şerit ve anot şerit reçete denemelerinde kullanılan kimyasalların ağırlıkça yüzde dağılımları (etanol hariç)

Kimyasal	Reçete					
	1	2	3	4	5	6
	Ağırlıkça % Oranları					
Nikel	0,80	0,82	0,83	0,89	0,90	0,91
PVB	0,08	0,08	0,08	0,04	0,04	0,05
PEG	0,08	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02
Gliserol	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02

4.2 Nikel Borür Sentezi Çalışmaları

Nikel borür sentezi çalışmaları 3.2 Başlığında stokiyometrisi verilen Eşitlik 3.1'e göre yapılmıştır. Beslemede kullanılacak ve oluşması muhtemel kimyasalların moleküler ağırlıkları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.4'te 1 gram nikel borür sentezi için öngörülen denklem ve stokiyometrik oranlarda yapılacak besleme için kimyasalların ağırlık ve mol değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 Beslemede kullanılan tepkime sonucu oluşması beklenen kimyasalların moleküler ağırlıkları

Kimyasal	Moleküler Ağırlık (g/mol)
NaBH ₄	37,83
NiCl ₂ .6H ₂ O	237,69
Ni ₂ B	128,20
B(OH) ₃	61,83
NaCl	58,44
H ₂	2,02
H ₂ O	18,02

Çizelge 4.4 1 gram nikel borür sentezi için öngörülen tepkime denklemi

1 gram nikel borür sentezlenmesi için oluşması beklenen 97,506 mmol hidrojenin hacmi Eşitlik 4.1'de verilen ideal gaz yasası ile 2,57 litre olarak hesaplanmıştır. Teorik hidrojen hacmi hesabı için örnek hesaplama EK-1'de verilmiştir.

$$P*V=n*R*T \quad (4.1)$$

Belirlenen hidrojen hacmi oldukça fazla olduğu için 400 mL hidrojen üretimi için reaktiflerin miktarı doğru orantı yapılarak yeniden hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Buna göre 0,155 gram nikel borür sentezlenmiştir. 0,183 gram sodyum bor hidrür ve 0,576 gram nikel klorür heksahidrat kullanılması gerekmiştir.

Çizelge 4.5 400 mL hidrojen sentezlenmesi için öngörülen tepkime denklemi

	8NaBH ₄	+ 4NiCl ₂ .6H ₂ O	→	2Ni ₂ B	+ 6B(OH) ₃	+ 8NaCl	+ 25H ₂	+ 6H ₂ O
g	0,183	0,576		0,155	0,225	0,283	0,031	0,066
mmol	4,849	2,425		1,212	3,637	4,849	15,153	3,637

$$\frac{1 \text{ gram} * 0,4 \text{ L}}{2,57 \text{ L}} = 0,155 \text{ gram}$$

Solvo-termal yol ile sentezlenmesi amaçlanan reaksiyonda sulu fazda çok fazla H₂ açığa çıkması ve reaksiyonun çok hızlı gelişmesi nedeniyle bu yöntemde değişiklik yapılarak önce çözelti fazında reaksiyonun ilk aşaması gerçekleştirilmiş daha sonra elde edilen ham ürünün Şekil 3.3'te verilen reaktör içinde 350 °C'de solvo-termal kristalizasyonu ile reaksiyon tamamlanmıştır.

Yapılan literatür araştırmasında bu yöntemle sentezin birkaç çalışmada yapıldığı ve iyi sonuçlar alınmışlığı vurgulanmıştır (Feng vd. 2004). Bu çalışmada da reaksiyonun hızlı olması nedeniyle ani çökme ve sıçramalara sebep olunmaması ve homojen partikül boyutunca Ni₂B üretilebilmesi amacıyla deneyler iki farklı sıcaklık (0 °C ve 10 °C) ve bir reaktife diğerinin ilavesi de iki farklı şekilde yapılarak deneyler toplam 4 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar yapılmadan önce deney denklemini öngörmek amacıyla yapılan gaz büret sistemi deneyinde ölçülen H₂ hacmi kaydedilmiş ve bu ölçülen değerlerin teorik beklenen değerlere yakın olduğu (% 87,5) gözlemlenmiştir. Yapılan deneyin sonucu Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu sonuçlardan olası reaksiyon olarak öngörülen Eşitlik 3.1'in gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.6 Gaz büret deneyi sonuçları

Sentezlenecek teorik ürün ağırlığı (g)	0,155
Oluşacak teorik hidrojen hacmi (mL)	400
Sentezlenen ürün ağırlığı	0,124g
Oluşan hidrojen hacmi (mL)	350
Teorik ürünün ağırlığının oluşan ürün ağırlığına oranı (%)	% 80
Teorik oluşacak hidrojen hacminin oluşan hidrojen hacmine oranı (%)	% 87,5

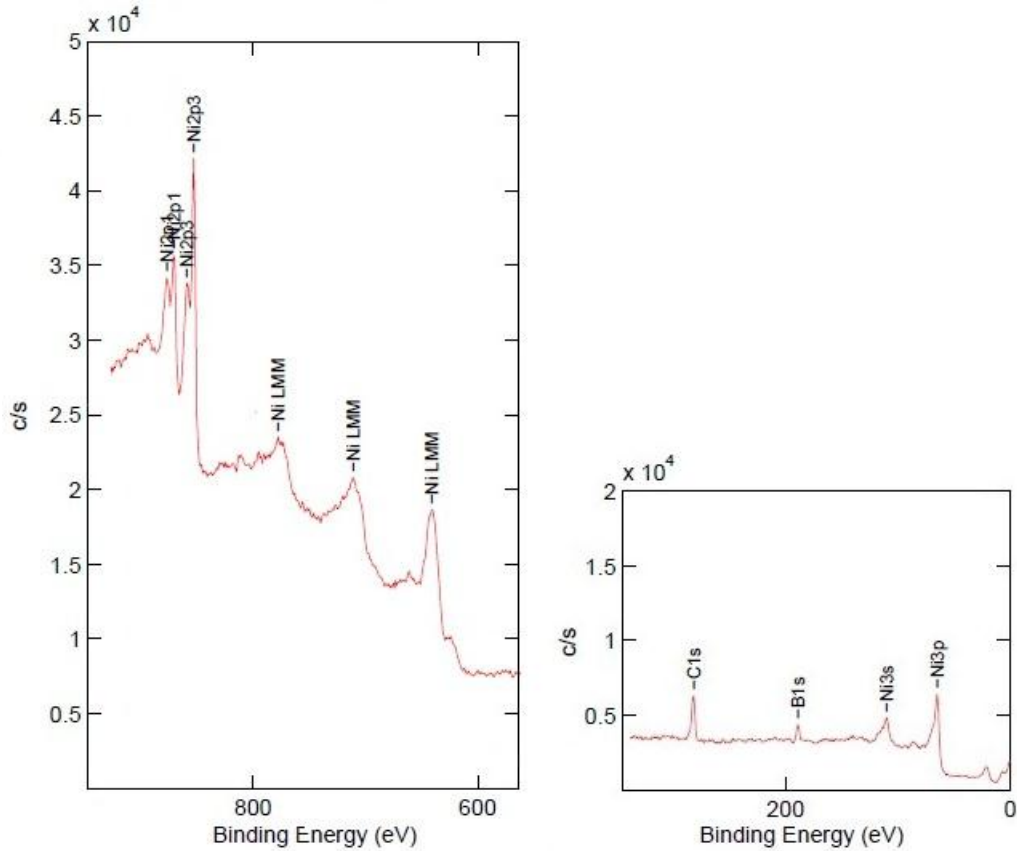
Önerilen bu 4 farklı deney koşulu dışında örneğin reaktiflerin ani karıştırılması gibi deney denemelerinde reaksiyon mekanizmasının değiştiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla Ni₂B sentezi için düşük sıcaklık ve özellikle NaBH₄ çözeltisinin yavaş beslenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Hem sentezlenen ürün karışımı içinde dönüşümü tamamlanmayan ürünlerin tam dönüşümü hem de amorf yapıda olan bazı Ni₂B bileşenlerinin kristallenmesi amacıyla elde edilen örnekler solvo-termal yöntemle ikinci kez yüksek sıcaklık reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu amaçla örnekler 35 mL'lik bir reaktöre alınmış ve üzerine 28 mL saf su ilave edildikten sonra reaktör 350 °C sıcaklıkta tutulan dikey tüp fırın içerisinde daldırılmış ve 12 saat boyunca bekletilmiştir. 12 saat sonunda alınan örneklerde borik asit bulunması ihtimaline karşı 60 °C üzerinde suda çözünmesi sebebiyle süzgeç kağıdı üzerinde örnekler önce sıcak saf su ile yıkanmış, daha sonra oda koşullarında bekletilen metanol ile 1 kez ve saf su ile 3 kez yıkanmıştır. Saflaştırma ve kurutma işlemleri sonucunda elde edilen nikel borür miktarları Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

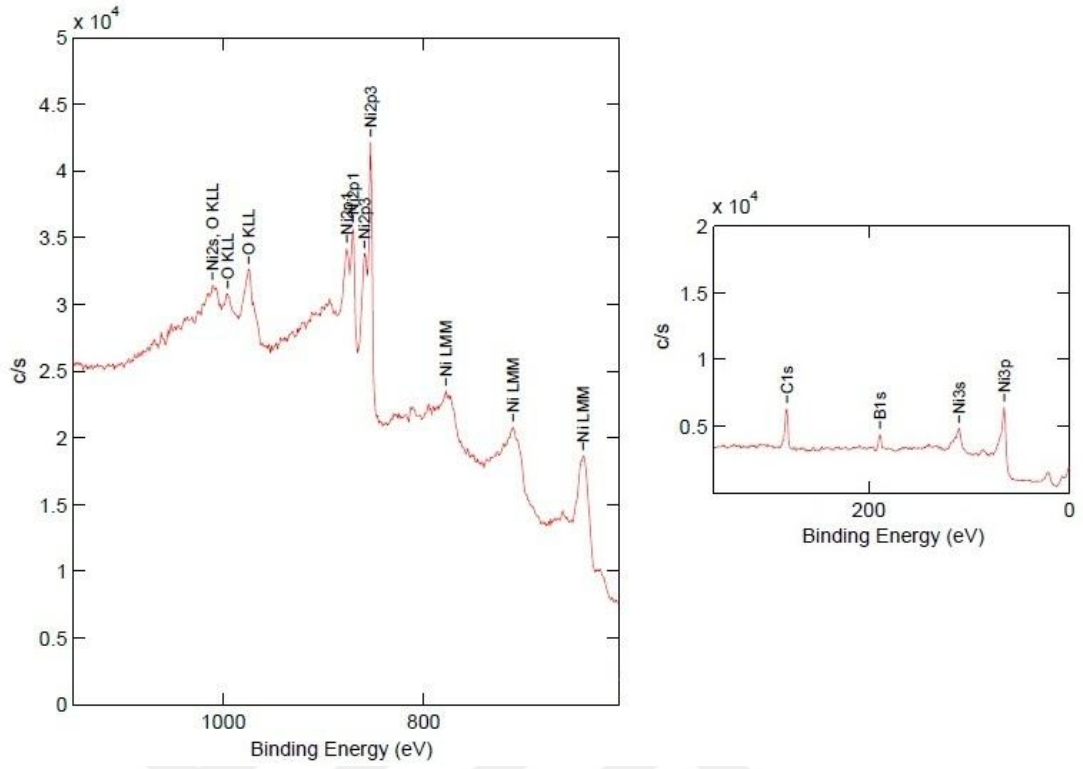
Çizelge 4.7 Solvo-Termal deneyleri sonuçları

Deney Numarası	1	2	3	4
Beslenen Kimyasal	NaBH ₄	NiCl·6H ₂ O	NaBH ₄	NiCl·6H ₂ O
Deney Sıcaklığı (°C)	10	0	0	10
Sentezlenen Siyah Ürün Miktarı (g)	0,752	0,784	0,811	0,802

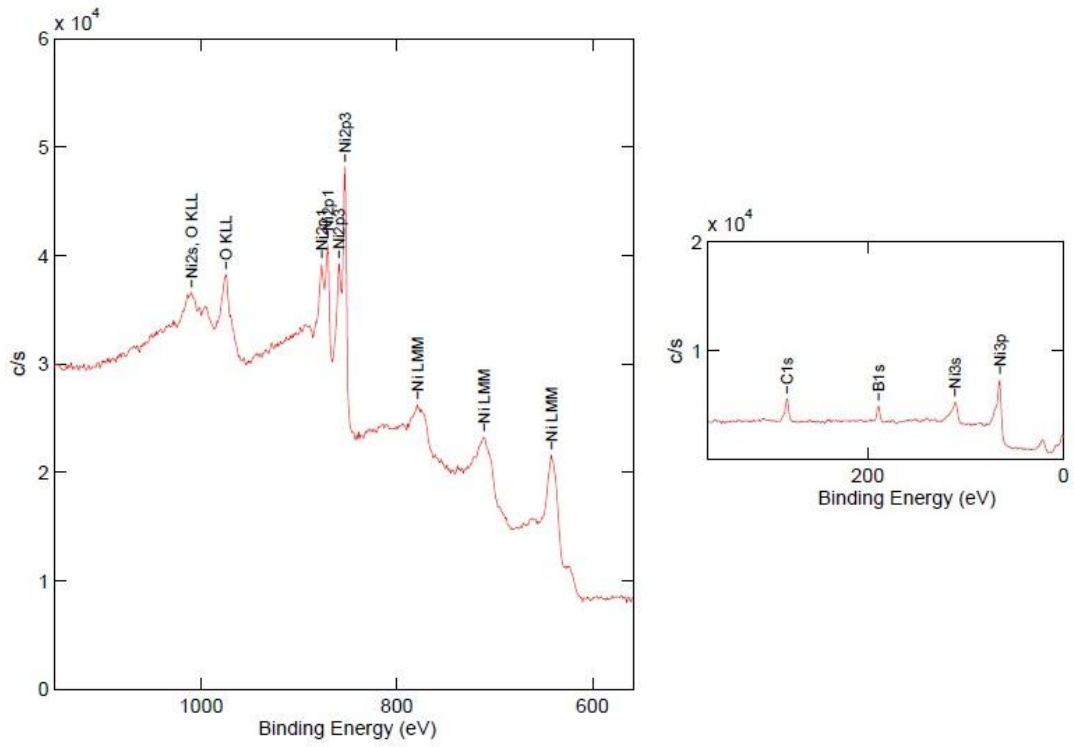
Eşitlik 3.1 ile verilen reaksiyon stokiyometresine göre yapılan volumetrik ölçümler ve kantitatif ölçümlerin oldukça uyumlu olduğu gözlenmiş ve reaksiyonun % 75,2-81,1 verimle gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen ürünlerin beklenen ürünler olup olmadığını ve yapılarını açıklayabilmek amacıyla örneklerin X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları Feng (2004) tarafından Şekil 2.5'te verilen analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. XPS analizinde nikel için karakteristik bağlanma enerjisi 853 eV ve boron için karakteristik bağlanma enerjisi 189 eV değerleri aranmıştır. Ayrıca analiz sonucu verilen % atom bileşimi de hangi türde nikel borür olduğu ile ilgili ipucu vermiştir. Solvo-Termal yol ile I. deney sonucu elde edilen siyah ürünün XPS analizi Şekil 4.10'da, II. deney sonucu elde edilen siyah ürünün XPS analizi Şekil 4.11'de, III. deney sonucu elde edilen siyah ürünün XPS analizi Şekil 4.12'de ve IV. deney sonucu elde edilen siyah ürünün XPS analizi Şekil 4.13'te verilmiştir.



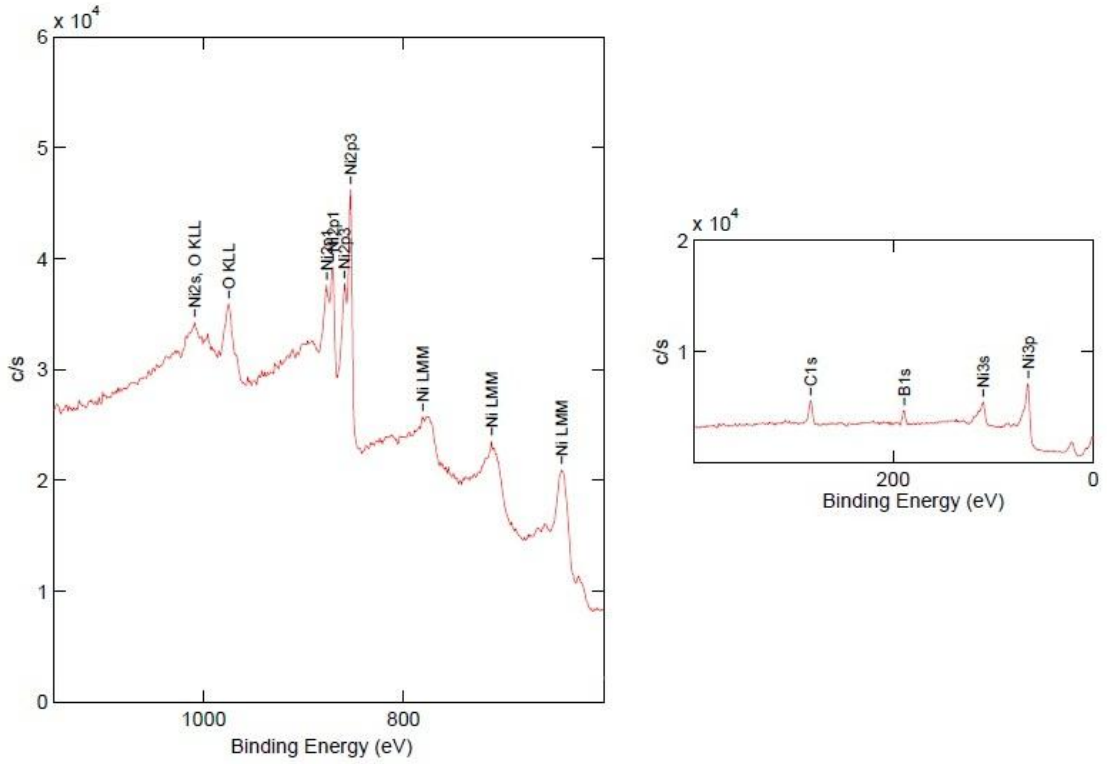
Şekil 4.10 Solvo-Termal yol ile I. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu



Şekil 4.11 Solvo-Termal yol ile II. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu



Şekil 4.12 Solvo-Termal yol ile III. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu



Şekil 4.13 Solvo-Thermal yol ile IV. deney sonucu sentezlenen siyah ürünün XPS analizi sonucu

Şekil 4.10-4.13'den de görüldüğü gibi 853 eV'de Ni 2p₃, 189 eV civarında B 1s görülmüştür. Özellikle 3. deneye ait sayım hızlarına bakıldığında nikel ait değer % 22,6 ve bora ait değer % 11,3 çıkmıştır ve bu piklerden Ni₂B oluşumu net olarak ortaya konmuştur. Düşük bağlanma enerjileri ve 600-1000 eV aralığında farklı bağlanma enerji seviyelerinde Ni anot malzemeleri gözlemlenmiştir. 900 ve 1000 eV değerlerinde iki farklı bağlanma enerjisinde oksijen atomu ve yine 250 eV civarında karbon atomuna rastlanmıştır. Bu durum oksijen atomunun reaksiyon sırasında az miktarda NiO oluşma olasılığına bağlanmıştır. Karbonun ise nereden geldiği net olarak ortaya konulamamıştır. Dört deneyden elde edilen örnekler içinde karakteristik olarak Ni₂B'ye ait olan piklerden Ni'e ait net sayım hızı (c/s) en yüksek olan pik $4,9 \times 10^4$ ile III. deney sonucunda elde edilmiştir. Kantitatif verilerden de en fazla siyah ürünün III. deney sonucunda elde edildiği görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı nikel borür katkılı ham şerit ve anot şerit hazırlama işlemlerinde III. deney sonucunda sentezlenen Ni₂B ürünün kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3 Nikel Borür Katkılı Anot Şerit Sentezleme Çalışmaları

Bölüm 4.1’de belirtilen deney basamakları aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Ham şerit reçetesi olarak Çizelge 3.1’de verilen 6. reçete seçilmiş ve Çizelge 4.8 - Çizelge 4.9’da verildiği üzere reçetede yer alan kimyasalların etanol hariç toplam ağırlıklarının % 1, % 2 ve % 3 oranlarında Ni₂B ilavesi yapılarak Ni₂B katkılı ham şeritler ve anot şeritler sentezlenmiştir.

Çizelge 4.8 Katkısız ve nikel borür katkılı reçetelerdeki kimyasalların ağırlıkları

Kimyasal	Deney Numarası			
	Katkısız	% 1 Ni ₂ B Katkılı	% 2 Ni ₂ B Katkılı	% 3 Ni ₂ B Katkılı
	Ağırlık (gram)			
PVB	1	1	1	1
PEG	0,5	0,5	0,5	0,5
Etanol	14	14	14	14
Gliserol	0,5	0,5	0,5	0,5
Ni	20	20	20	20
Ni ₂ B	0	0,21	0,42	0,63

Çizelge 4.9 Katkısız ve nikel borür katkılı reçetelerdeki kimyasalların ağırlıkça yüzde oranları

Kimyasal	Deney Numarası			
	Katkısız	% 1 Ni ₂ B Katkılı	% 2 Ni ₂ B Katkılı	% 3 Ni ₂ B Katkılı
	Ağırlıkça Yüzde Oran			
PVB	0.05	0.05	0.04	0.04
PEG	0.02	0.02	0.02	0.02
Gliserol	0.02	0.02	0.02	0.02
Nikel	0.91	0.90	0.89	0.88
Nikel Borür	0.00	0.01	0.02	0.03

Nikel borürün rengi nikel göre daha koyu siyah olarak gözlenmiştir. Bu durum ham şerit sentezi sırasında bilyalı değirmende sıvı bileşenlerin katılarak öğütülmesi işlemi sonrasında fark edilmiştir. Çözelti içerisinde belli yerlerde siyah birikintiler gözlenmeye başlanmıştır. Siyah birikintiler mekanik karıştırıcıda 1 saat karıştırma işlemi sonrasında

yok olmuştur. Bu durum homojen karışım elde edildiğini göstermiştir. Kalıp dökme ve kurutma işlemleri tamamlandıktan sonra % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkıli ham şeritlerin kalınlıkları sırasıyla 1,45 mm, 1,42 mm ve 1,48 mm olarak ölçülmüştür ve Şekil 4.14'te verilen ham şeritlerin sentezleri tamamlanmıştır. Sinterleme işlemi öncesi tek hücreli yakıt hücresine yapışma problemini aşmak amacıyla çelik disk yüzeylerine lityum alüminat serpilmiştir. Şekil 4.7'de verilen sinterleme basamakları uygulanarak sinterleme işlemleri tamamlanmıştır. Sinterleme sonrası elde edilen ve Şekil 4.15'te gösterilen % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkıli anot şeritlerin kalınlıkları sırasıyla 1,42 mm, 1,40 mm ve 1,45 mm olarak ölçülmüştür. Sinterleme işlemi sonrası yüzeye yapışma problemi görülmemiştir. Her şeritte malzeme bütünlüğü sağlanmıştır.



Şekil 4.14 Sentezlenen ham şeritler, soldan sağa sırasıyla katkısız ham şerit, % 1 Ni₂B katkıli ham şerit, % 2 Ni₂B katkıli ham şerit ve % 3 Ni₂B katkıli ham şerit

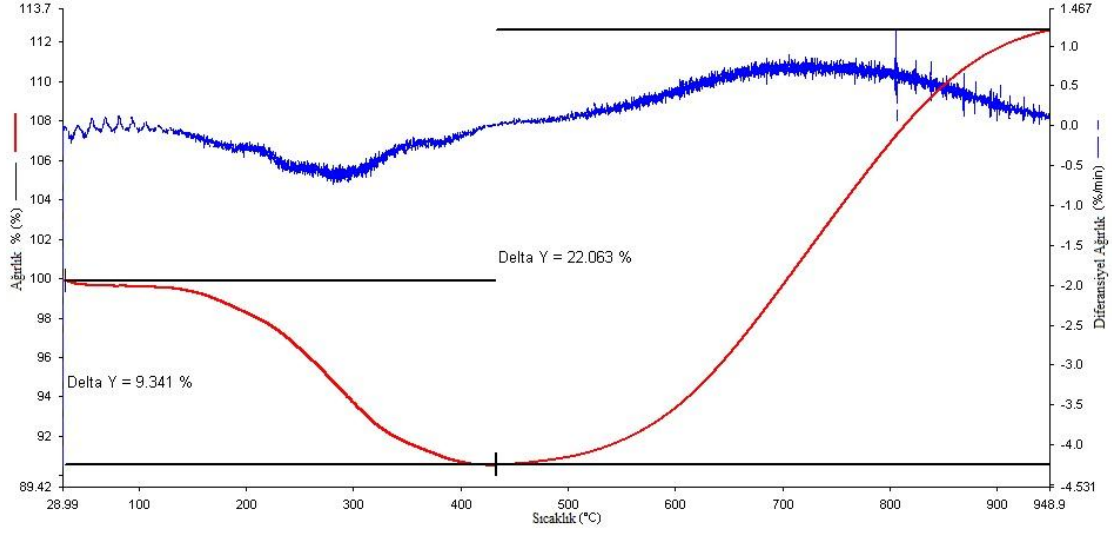


Şekil 4.15 Sinterlenmiş anot şeritler, soldan sağa sırasıyla katkısız ham şerit, % 1 Ni₂B katkılı ham şerit, % 2 Ni₂B katkılı ham şerit ve % 3 Ni₂B katkılı ham şerit

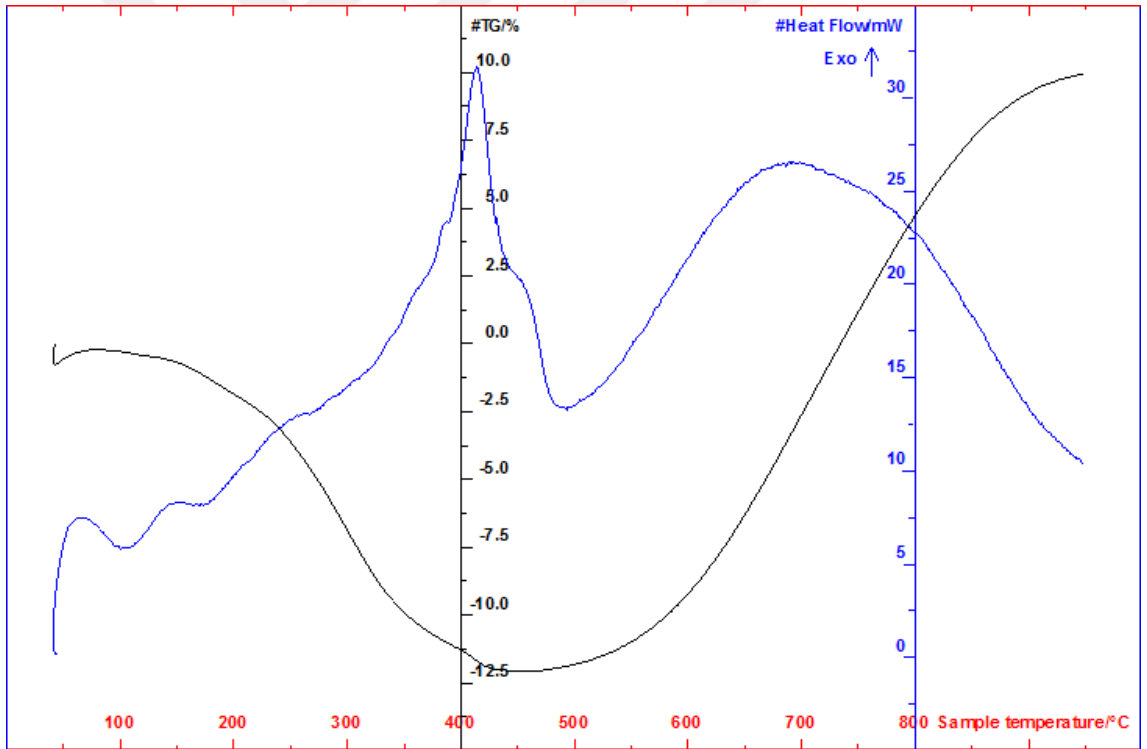
Malzemelerin sinterleme sonrasında kalınlıklarındaki yaklaşık 0,03 mm azalma seviyesinin oldukça iyi bir ham şerit reçetesi uygulandığının bir ölçüsü olarak gözlemlenmiştir. Bunun anlamı literatürde de verildiği üzere ham şerit ana yapısındaki nikelin çökmeksizin sinterlenmesi olmuştur (Wang 2013). Kullanılan plastik ajanların oranları iyi ayarlanmadığı zaman nikel partikülleri arasındaki boşluklar kapanıp daha az gözenekli yapı oluşturmaktadır. Bu istenmeyen problemin Ni₂B katkısı yardımıyla sağlandığı kanaati daha önce Özçelik (2004) ve İyidir (2007) tarafından yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında görülmüştür. Diğer çalışmalarda kalınlık azalmasının 0,05-0,5 mm civarlarında olduğu görülmüştür (Tomimatsu 1997)

Ni anot malzemesine Ni₂B katkılamasının özellikle literatürde önemli eleştirel olumsuzluklardan biri olarak bilinen anot malzemesinde oksidasyon sorunu üzerinde ne tip bir değişiklik yaptığını aydınlatmak amacıyla hazırlanan anot numunelerinin hava ortamında TGA-DTA analizleri yapılmıştır.

Katkısız ham şeride hava ortamında uygulanan TGA (termo gravimetrik analiz) ve DTA (diferansiyel termal analiz) sonuçları Şekil 4.16-4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.16 Katkısız ham şeride uygulanan TGA çıktısı

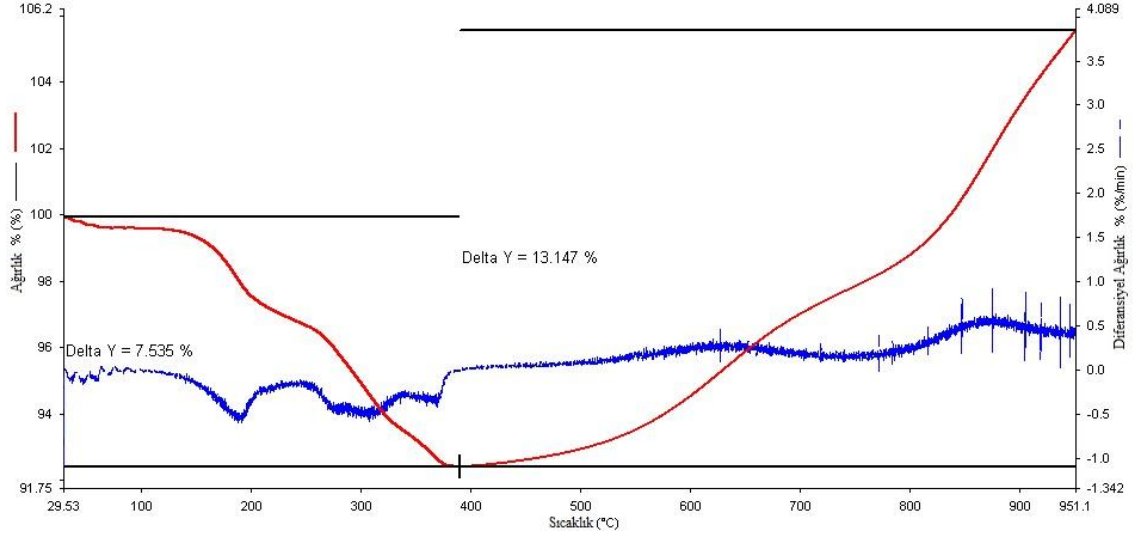


Şekil 4.17 Katkısız ham şeride uygulanan DTA çıktısı

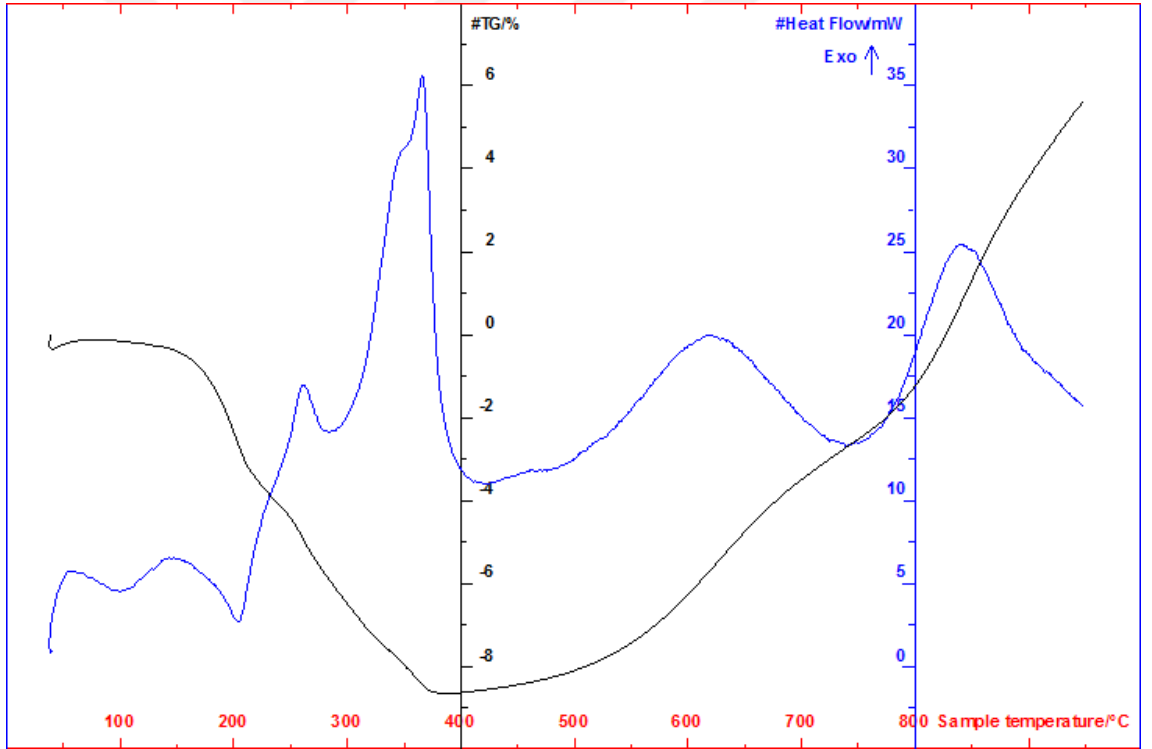
Şekil 4.16 - 4.17 incelendiğinde Ni ham şeridin O_2 ortamında 100-270 °C arasında üç farklı bölgede ısıl çıkışlar gözlenmiştir. Bunlardan 100 °C'ye kadar olan bölgede sistemde kalan etanolün buharlaştığı, 100-200 °C aralığında ise sistemde su ve organik

malzemelerdeki kısmi uzaklaşmanın gerçekleştiği şekilde yorumlanmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı 100 °C sıcaklıkta görülmüştür. Katkısız şeritteki kütle kaybının en yüksek olduğu değer 428 °C sıcaklıkta kaydedilmiştir. Hidrojenin indirgenmesinin 492 °C sıcaklıkta sonlandığı görülmüştür. 270-500 °C aralığında ise yapıda kullanılan PEG, PVB gibi polimerlerin özellikle 300-500 °C arasında yüksek ekzotermik reaksiyonla yandığı ve yanma sonucu polimerlerin önemli bir kısmının uzaklaştığı görülmüştür (toplam kütle kaybı % 9,84). Toplam katılan organik yüzdesiyle karşılaştırıldığında bu oranın daha düşük olduğu görülmüştür ve EDAX analizleriyle de desteklenmiştir (Şekil 4.25-4.27). Bunun sebebi sinterlenen ince tane boyutundaki Ni partikülleri arasında polimerlerin hapsolması ve O₂ difüzyonunun engellenmesine bağlanmıştır. 480 °C'nin üzerinde ise Ni'in oksitlenmeye başladığı ve bu reaksiyonun 650-700 °C arasında hızlandığı, 800 °C'den sonra yavaşladığı gözlenmiş ve bozunma işleminin başladığı düşünülmüştür. Bu bölgede kütle artışının TGA grafiğinde % 22,063 ve DTA grafiğinde % 22,03 olarak kaydedildiği görülmüştür. Bu oranın kullanılan Ni için gerekli olan teorik oksidasyon basamağındaki kütle artışına (% 29) yaklaştığı görülmüştür. Aradaki farkın daha çok büyük partikül boyutundaki Ni taneciklerinin merkeze kadar difüzyon direncinden dolayı oksidasyonunu sınırlandığı şeklinde yorumlanmıştır. Benzer yorum ve davranış Cabanas (2012) tarafından yapılan çalışmada da verilmiştir. DTA sonucuna (Şekil 4.17) göre toplam katkısız şeritte kütle artışı % 9,95 olarak, kristallenme basamağı 413 °C olarak kaydedilmiştir. Bu sıcaklıkta okunan ısıl değer ise 31,66/mW'dır.

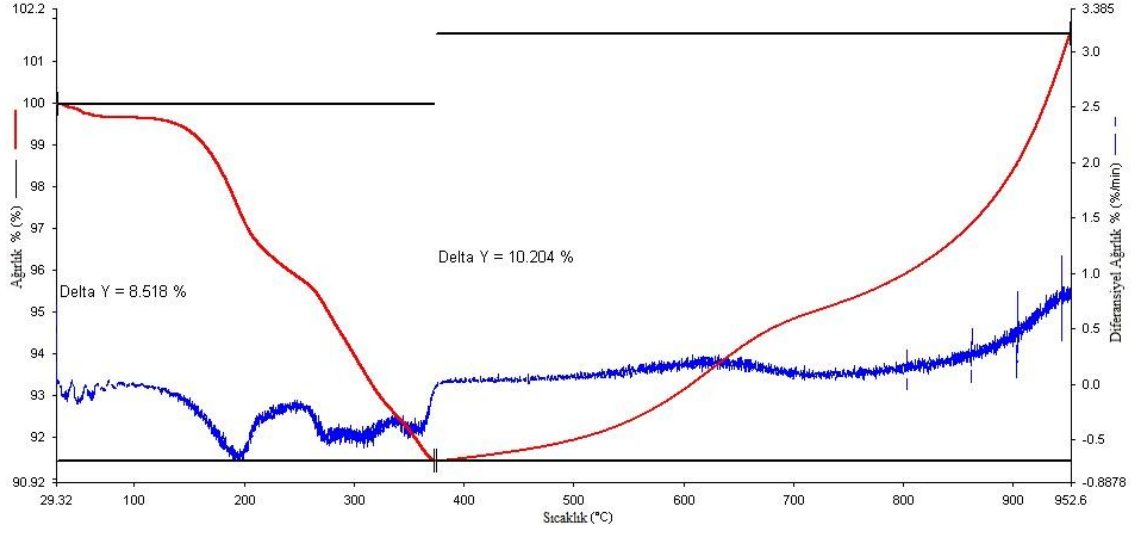
Elde edilen % 1 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA ve DTA çıktıları sırasıyla Şekil 4.18 – Şekil 4.19'da, % 2 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA ve DTA çıktıları sırasıyla Şekil 4.20 – 4.21'de ve % 3 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA ve DTA çıktıları sırasıyla Şekil 4.22 - 4.23'te verilmiştir.



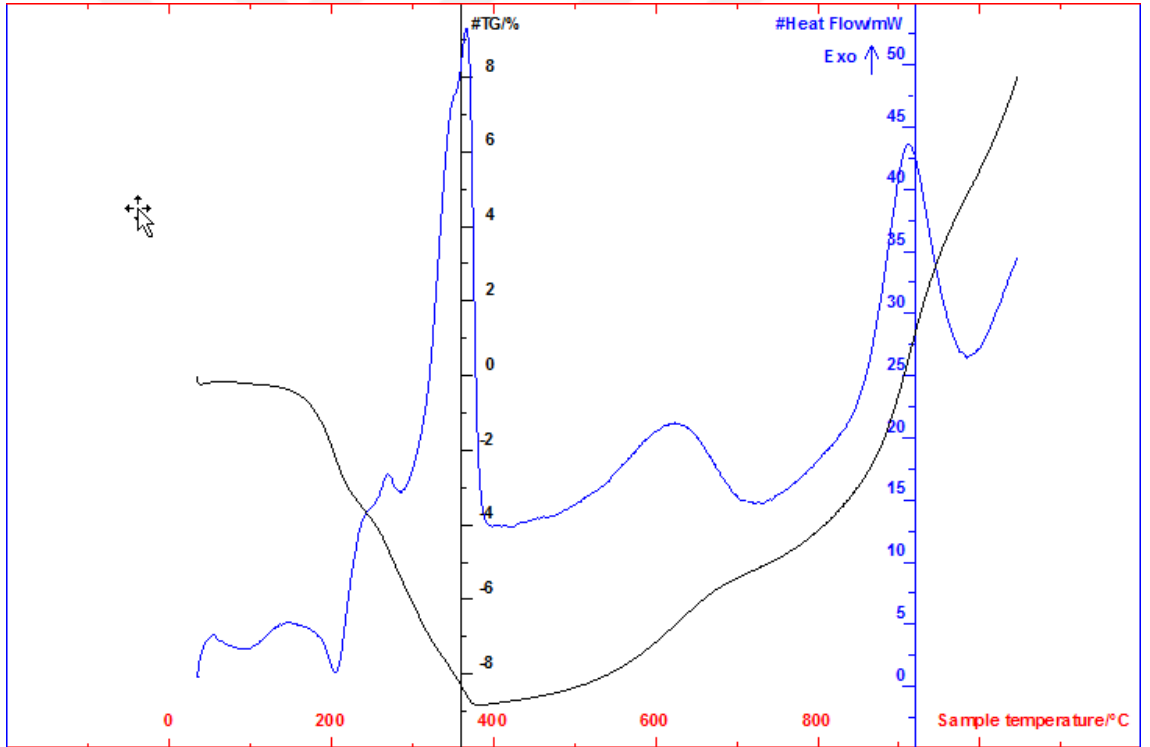
Şekil 4.18 % 1 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA çıktısı



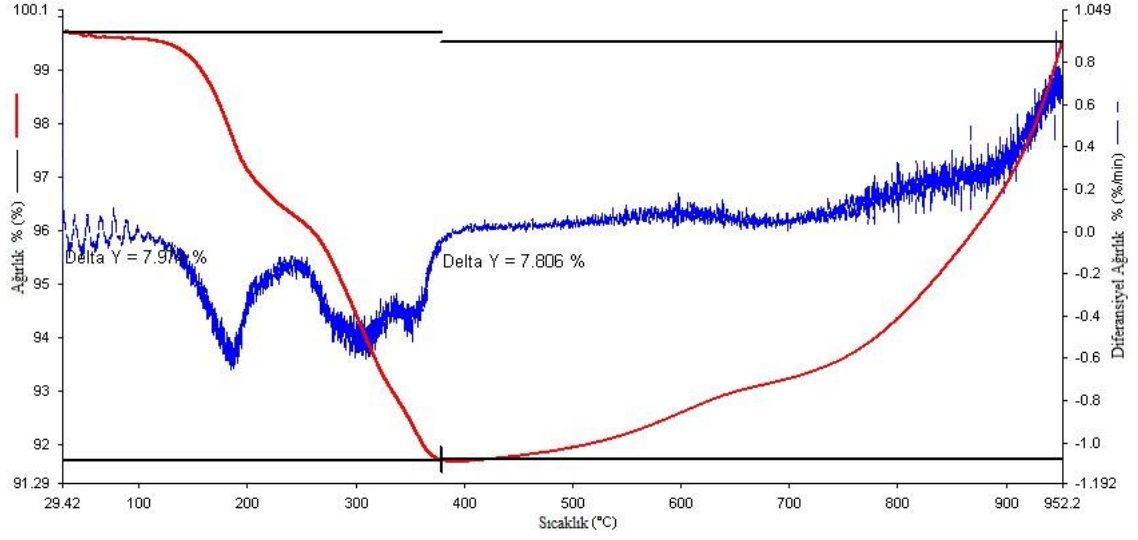
Şekil 4.19 % 1 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan DTA çıktısı



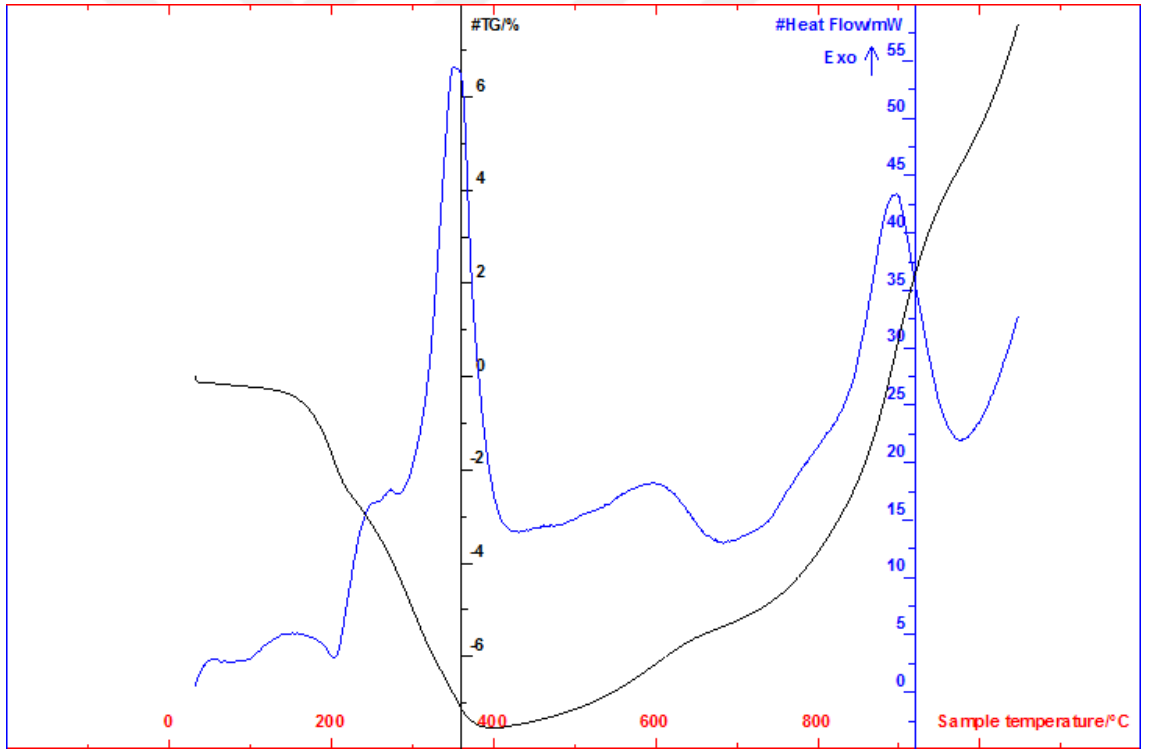
Şekil 4.20 % 2 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA çıktısı



Şekil 4.21 % 2 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan DTA çıktısı



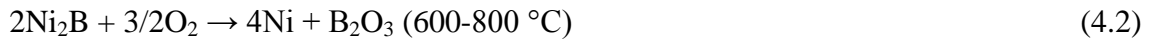
Şekil 4.22 % 3 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan TGA çıktısı



Şekil 4.23 % 3 nikel borür katkılı ham şeride uygulanan DTA çıktısı

% 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkılı örneklerin TGA verilerine bakıldığında (Şekil 4.18, Şekil 4.20, Şekil 4.22) camsı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla 98 °C, 96 °C ve 80 °C olduğu gözlenmiştir. Yine sırasıyla kütle kaybının en fazla olduğu noktada sıcaklıklar 390 °C,

376 °C ve 393 °C olarak kaydedilmiştir. Sıcaklıklarda kristallenme sebebiyle görülen pikler % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkılı örnekler için sırasıyla 365 °C, 366 °C ve 350 °C sıcaklıklarda görülmüş, bu noktalarda ısıl değerler sırasıyla 35,61/mW, 52,99/mW ve 54,54/mW olarak okunmuştur. Hidrojenin indirgenmesinin % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkılı şeritlerde sırasıyla 424 °C, 424 °C ve 431 °C sıcaklıkta sonlandığı görülmüştür. NiO oluşum başlangıcının sırasıyla 390 °C, 380 °C ve 380 °C sıcaklıklarında olduğu görülmüştür. Yine aynı verilerden 900 °C'ye kadar bu oksidasyonun iki basamakta gerçekleşerek kütle artışlarının % 13,147, % 10,204 ve % 7,806 olduğu görülmüştür. Oysa katkılanmamış Ni anotta ise bu artışın % 22,063 seviyesinde olduğu görülmüştür. Teorik olarak tüm nikelin nikel oksite dönüşmesinde kütle artışının % 26,7 civarında olması beklenirken katkısız anotun bu seviyelere ulaştığı görülmektedir. Oysa katkılı anotlarda bu seviyeden oldukça aşağıda kalınması 400-900 °C aralığında Ni₂B katkılamanın Ni anotun oksidasyonunu engelleyici rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan DTA verilerinden (Şekil 4.19, Şekil 4.21, Şekil 4.23) katkısız anotta tek bir oksidasyon basamağı gözlenirken, katkılı anotlarda iki farklı bölgede oksidasyon basamağı gözlenmiştir. Her üç katkılı örnekte 850 °C civarında görülen ikinci yüksek ekzotermik oksidasyon basamağında ise Ni₂B'nin Ni ve B₂O₃'e indirgenip oluşan nikelin tekrar oksitlendiği, B₂O₃'ün de Ni yüzeyine kaplama oluşturduğu şeklinde yorumlanmış ve Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.3'te verilen olası reaksiyon önerilmiştir.

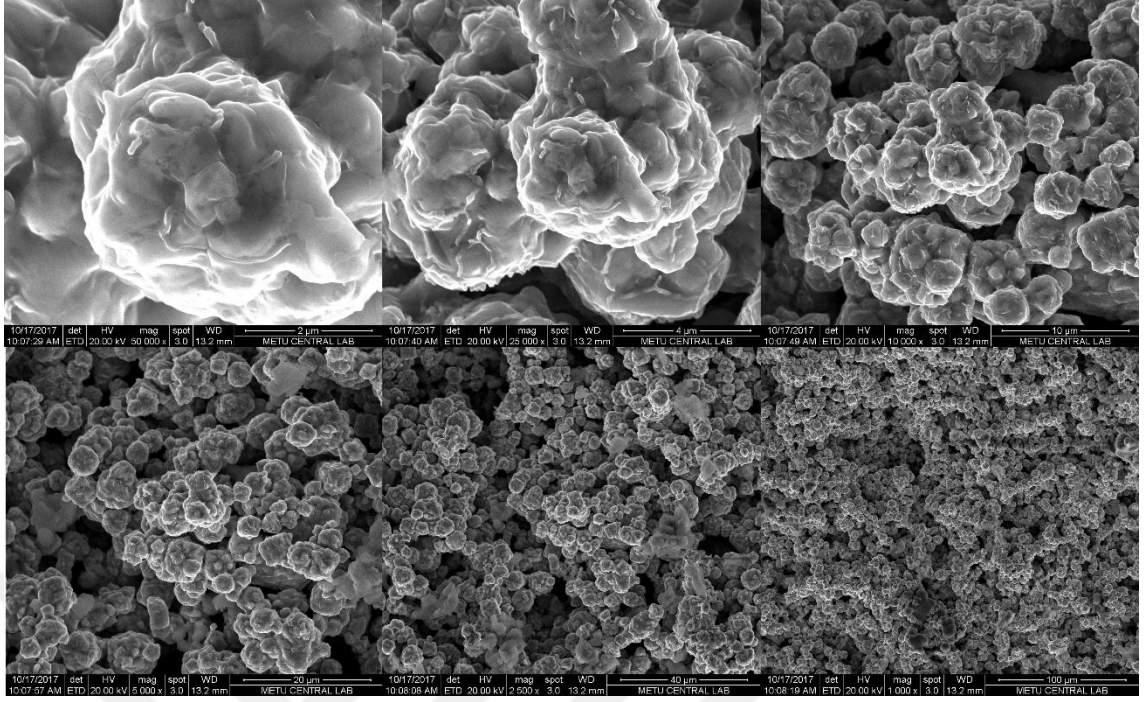


Sonuç olarak Ni₂B katkılamanın Ni anot malzemesinin oksidasyon problemini önemli ölçüde giderebileceği kanaatine varılmıştır. % 1 katkılı şeritte, katkısız şeritte olduğu gibi 841 °C sonrasında bozunma işleminin başladığı düşünülmüştür. Fakat % 2 ve % 3 katkılı şeritlerde 912 °C ve 897 °C sıcaklıklarından sonra her iki örnekte de 1000 °C sıcaklıkta ayrı bir pik vermiştir. Katkısız ve % 1 katkılı şeritlerde 1000 °C çıkılmamasının bu farklılığa sebep olduğu düşünülmüştür. Anot şerit sentezleri sonucunda elde edilen 1 adet katkısız anot şerit ve 3 adet Ni₂B katkılı anot şeridin SEM ve EDAX analizleri yapılmıştır. EDAX analizlerinin bor gibi düşük enerji seviyesine

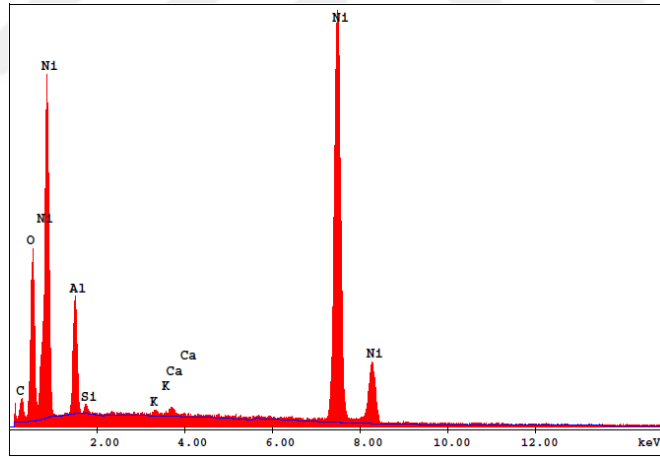
sahip atomlara uygun olmaması sebebiyle analiz sadece şeritlerde oksitlenme olup olmadığı konusunda fikir vermiştir. SEM analizlerinde ise elde şeritlerin erimiş karbonatlı yakıt hücresi materyali olarak kullanılabilirliğinde önemli bir parametre olan şerit gözenekliliği analiz edilmiştir. SEM analizleri anot şeritlerin rastgele bir bölgesinden farklı büyütme açılarında yapılmıştır. EDAX analizleri anot şeritlerin rastgele üç farklı bölgesinden yapılmıştır. SEM ve EDAX analizleri sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Anot şeritlerin EDAX ve SEM analizleri görüntüleri ve sonuçları

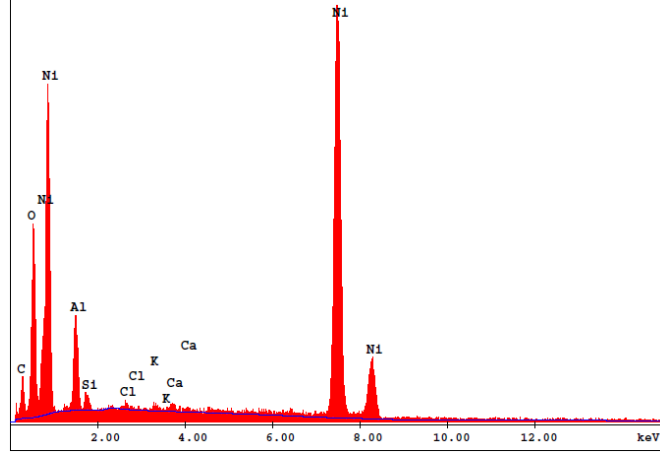
Numune	EDAX Analizi Yapılan Bölge	EDAX Analizi Spektrumu	EDAX Analizi ile Elementlerin Ağırlıkça % Dağılımları	Sem Analizi Görüntüsü
Katkısız Anot Şerit	Birinci Bölge	Şekil 4.25	Çizelge 4.11	Şekil 4.24
	İkinci Bölge	Şekil 4.26		
	Üçüncü Bölge	Şekil 4.27		
% 1 Ni ₂ B Katkılı Anot Şerit	Birinci Bölge	Şekil 4.29	Çizelge 4.12	Şekil 4.28
	İkinci Bölge	Şekil 4.30		
	Üçüncü Bölge	Şekil 4.31		
% 2 Ni ₂ B Katkılı Anot Şerit	Birinci Bölge	Şekil 4.33	Çizelge 4.13	Şekil 4.32
	İkinci Bölge	Şekil 4.34		
	Üçüncü Bölge	Şekil 4.35		
% 3 Ni ₂ B Katkılı Anot Şerit	Birinci Bölge	Şekil 4.37	Çizelge 4.14	Şekil 4.36
	İkinci Bölge	Şekil 4.38		
	Üçüncü Bölge	Şekil 4.39		



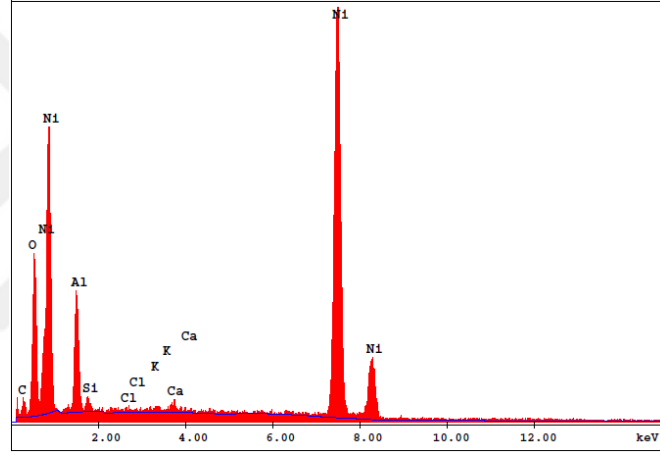
Şekil 4.24 Katkısız anot şeridin SEM analizi görüntüleri



Şekil 4.25 Katkısız anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge



Şekil 4.26 Katkısız anot şeridinin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge

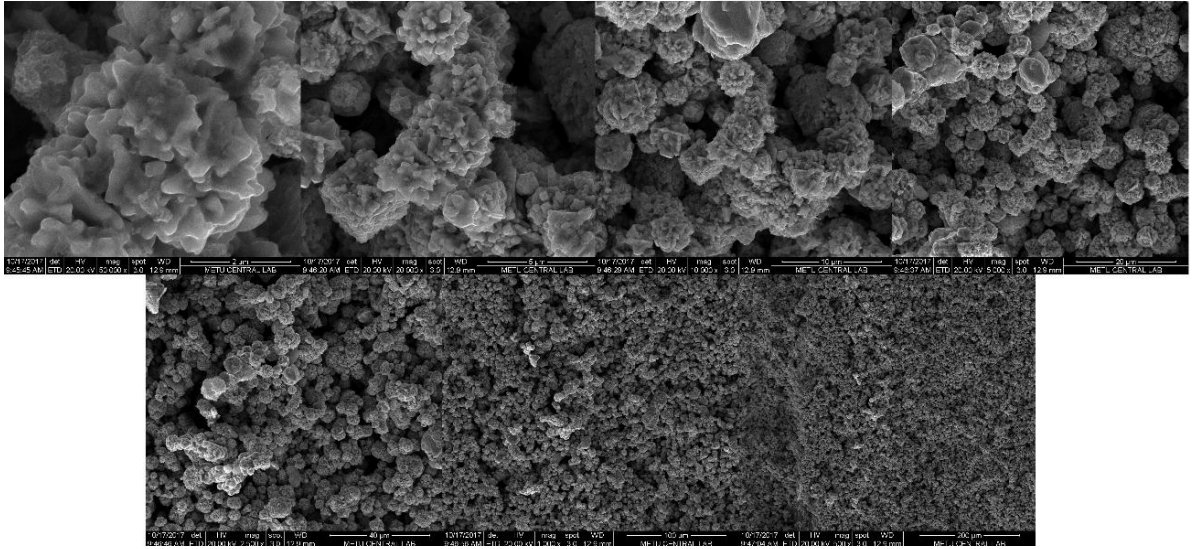


Şekil 4.27 Katkısız anot şeridinin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge

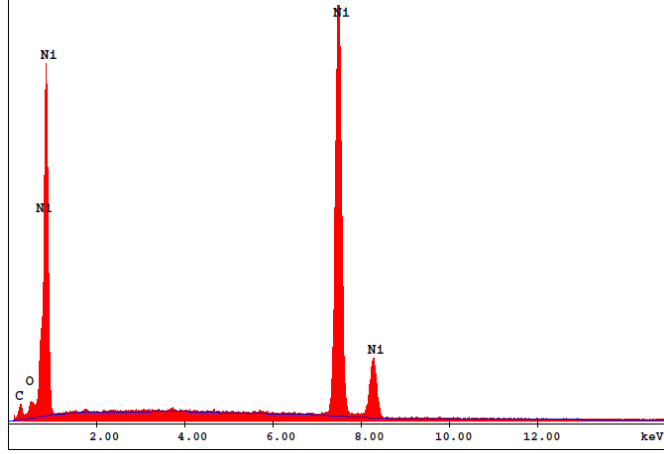
Çizelge 4.11 Katkısız anot şeridinin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları

Element	Ağırlıkça Yüzde Oranı (%)		
	Birinci Bölge	İkinci Bölge	Üçüncü Bölge
C	8,23	11,54	6,24
O	11,79	12,60	11,45
Al	7,09	5,41	7,61
Si	0,34	0,66	0,72
K	0,21	0,19	0,23
Ca	0,37	0,31	0,44
Ni	71,96	69,19	73,15

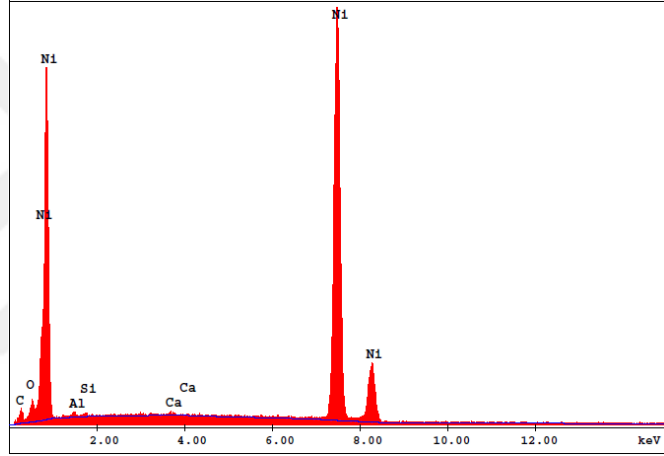
Ni₂B katkısız Ni anot örneğinin SEM ve EDAX analizleri (Şekil 4.25-4.27 ve Şekil 4.24) incelendiğinde farklı büyütme oranlarında (50000x, 20000x, 10000x, 5000x, 2,500x ve 1000x) alınan imajlarda Ni'in homojen ve çok küçük kümeleşmelerle birbirine bağlandığı görülmüştür. Bu kümelerin 1-5 µm boyutları olduğu ve özellikle 2-3 µm partiküllerin sinterlenerek daha sıkı bağlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. SEM imajlarından net gözükmemekle birlikte üç bölgede alınan EDAX analizlerinden ise ana yapı Ni'in % 69-73 oranlarında korunduğu, Al, Si, K ve Ca'un kullanılan ticari Ni'in yapısından kaynaklandığı, O₂'nin ise önemli kısmının bu elementlerin oksit bileşiklerinden kaynaklandığı, bir kısmının da NiO olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. C'un ise karbonlaşarak Ni partikülleri arasında bloke edilmiş şerit katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.



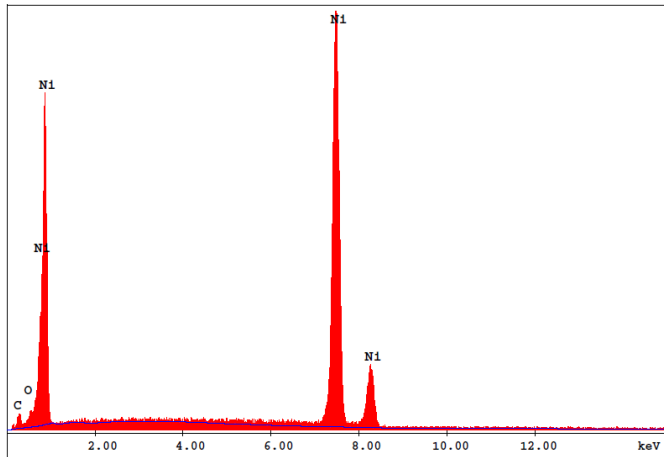
Şekil 4.28 % 1 Ni₂B katkılı anot şeridin SEM analizi görüntüleri



Şekil 4.29 % 1 Ni₂B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge



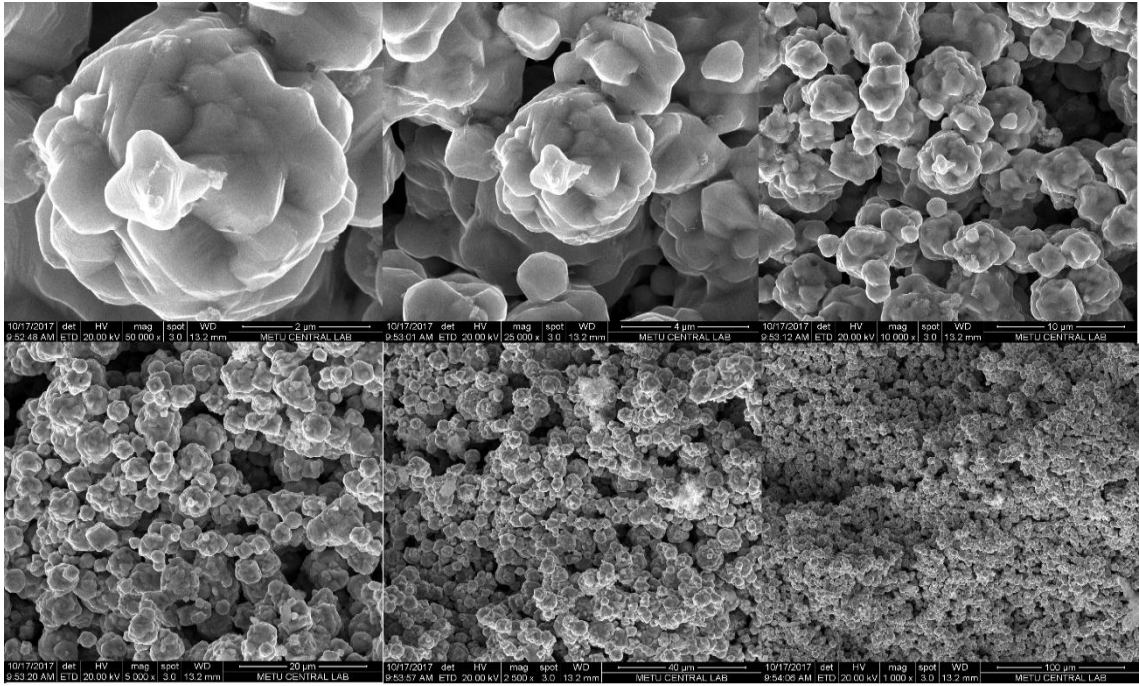
Şekil 4.30 % 1 Ni₂B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge



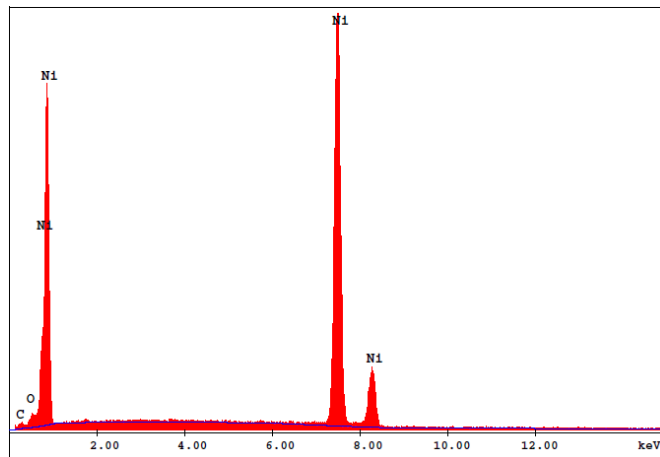
Şekil 4.31 % 1 Ni₂B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge

Çizelge 4.12 % 1 Ni₂B katkılı anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları

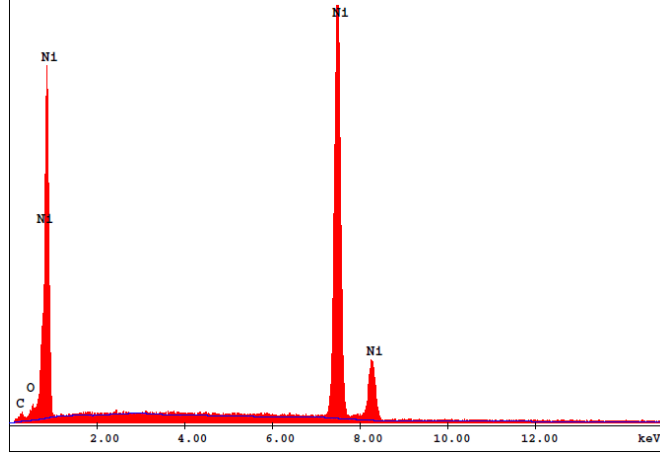
Element	Ağırlıkça Yüzde Oranı (%)		
	Birinci Bölge	İkinci Bölge	Üçüncü Bölge
C	6,91	6,54	6,80
O	1,65	1,96	1,36
Ni	91,44	91,50	91,85



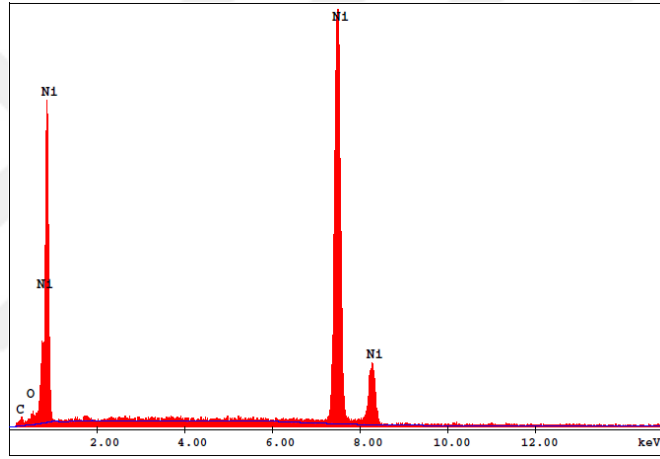
Şekil 4.32 % 2 Ni₂B katkılı anot şeridin SEM analizi görüntüleri



Şekil 4.33 % 2 Ni₂B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge



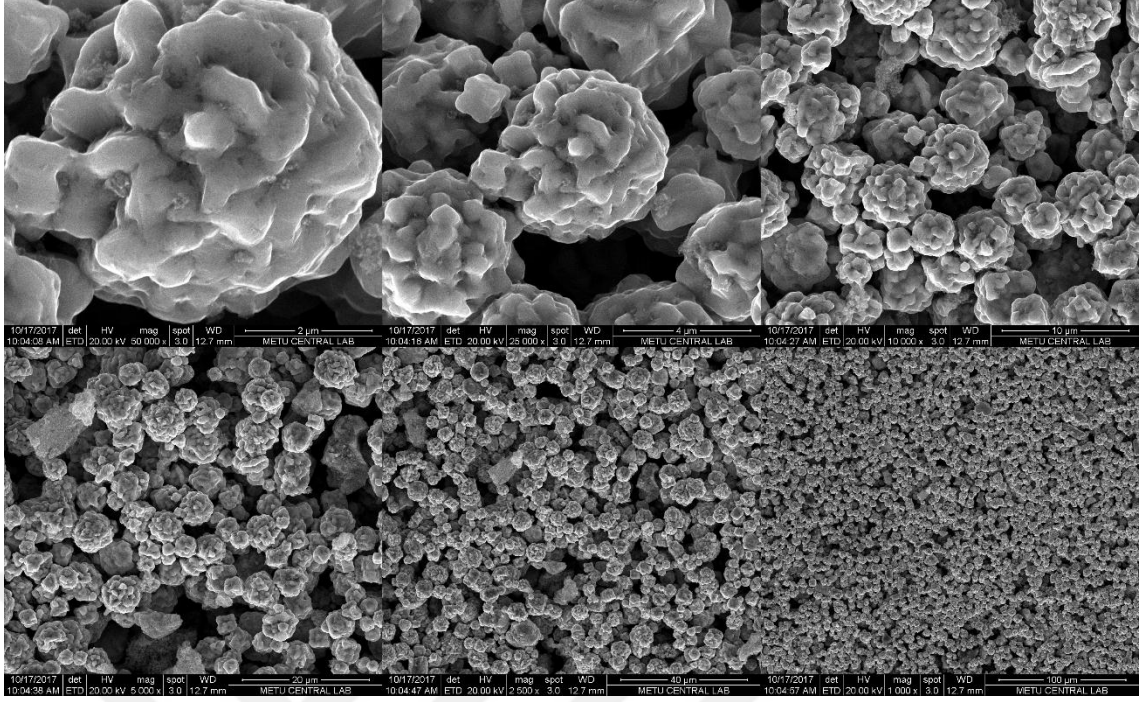
Şekil 4.34 % 2 Ni₂B katkıli anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge



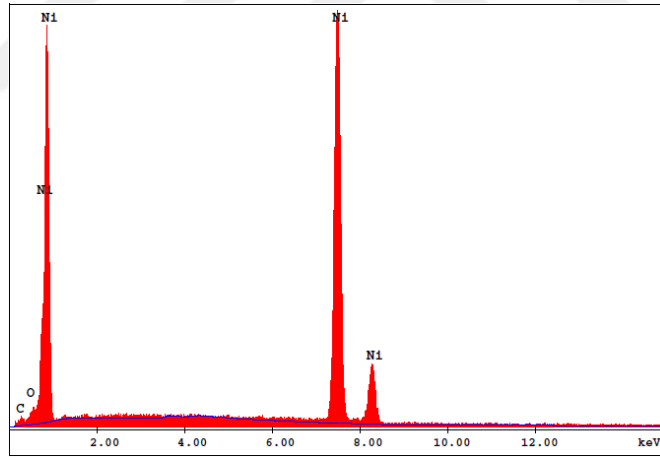
Şekil 4.35 % 2 Ni₂B katkıli anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge

Çizelge 4.13 % 2 Ni₂B katkıli anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları

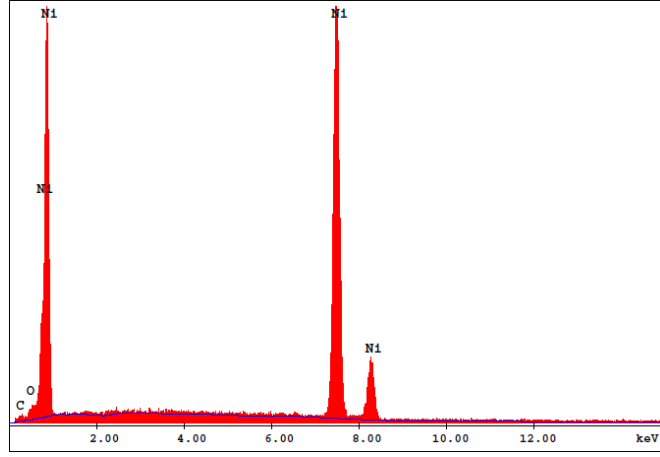
Element	Ağırlıkça Yüzde Oranı (%)		
	Birinci Bölge	İkinci Bölge	Üçüncü Bölge
C	2,97	3,82	2,89
O	1,31	1,26	0,85
Ni	95,72	94,92	96,26



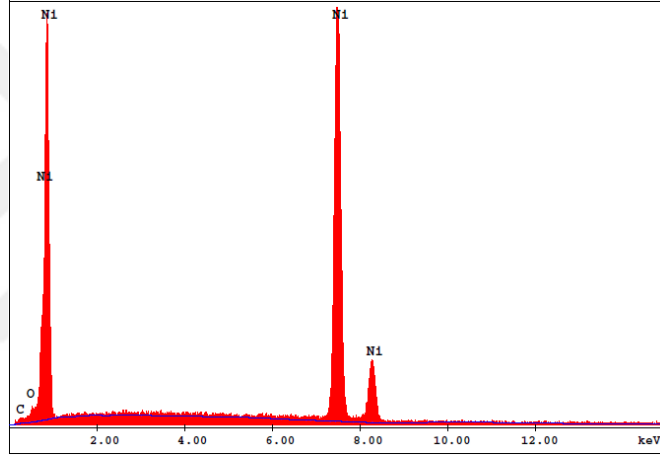
Şekil 4.36 % 3 Ni₂B katkıli anot şeridin SEM analizi görüntüleri



Şekil 4.37 % 3 Ni₂B katkıli anot şeridin EDAX analizi spektrumu, birinci bölge



Şekil 4.38 % 3 Ni₂B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, ikinci bölge



Şekil 4.39 % 3 Ni₂B katkılı anot şeridin EDAX analizi spektrumu, üçüncü bölge

Çizelge 4.14 % 3 Ni₂B katkılı anot şeridin farklı bölgelerine uygulanan EDAX analizi spektrumunda elementlerin ağırlıkça yüzde dağılımları

Element	Ağırlıkça Yüzde Oranı (%)		
	Birinci Bölge	İkinci Bölge	Üçüncü Bölge
C	4,24	3,01	2,94
O	1,41	1,29	1,25
Ni	94,34	95,70	95,81

Ni₂B katkılı üç örneğin SEM görüntüleri incelendiğinde hemen hemen aynı yapıda oldukları ve özellikle % 2 ve % 3 katkılı şeritlerin katkısız şeride göre Ni partiküllerin daha homojen kümeleştiği ve boşlukların daha net oluştuğu görülmüştür. Sadece %

1'lik örnekte kümeleşmelerin 10 µm'lere kadar ulaştığı ve gözeneklerde artmaların olduğu görülmüştür. Her 4 örnek için ortalama parçacık boyutu incelemeleri sonucunda Çizelge 4.15'te görüldüğü üzere katkısız, % 1, % 2 ve % 3 katkılı şeritlerde ortalama parçacık boyutu sırasıyla 4,4 µm, 4,1 µm, 3,7 µm ve 3,4 µm olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.15 SEM analizi görüntülerinden elde edilen anot şeritlerin ortalama parçacık boyutları

Anot Şerit Numunesi	Ortalama Parçacık Boyutu (µm)
Katkısız Anot Şerit	4,4
% 1 Ni ₂ B	4,1
% 2 Ni ₂ B	3,7
% 3 Ni ₂ B	3,4

Aynı örneklerin üç bölgede alınan EDAX analizlerinde B yukarıda belirtilen sebeple görülememiş ancak Ni dört farklı keV değerlerinde görülmüştür. Bunlar katkısız örnekte de görüldüğü için Ni'in farklı kristallerine ait olabileceği ve bunlardan ikisinin Ni₂B ve NiO'e ait olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.12-4.14'te verilen yüzde değerlerine bakıldığında katkılı üç örnekte Ni yüzdesinin sırasıyla ortalama % 91,6, % 95,6 ve % 95 oranlarında olduğu görülmüş ve diğer safsızlıklardan ölçülebilir oranda C ve O gözlenmiştir. Katkısız numuneye göre C ve O oranlarının yaklaşık 4-8 kat daha azaldığı dolayısıyla katkılamanın aktivasyon işleminde olumlu katkı sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu görüşü % 1 katkılı örnekte Ca yüzdesinin % 6,9 seviyelerinde iken % 3 katkılama % 3 seviyelerine düşmesi desteklemiştir.

5. SONUÇ

5.1 Ham Şerit Sentezi Sonuçları

Ham şerit sentezi çalışmaları deneyleri öncesinde şerit dökümü için doktor bıçağı kullanılması düşünülmüş fakat sentezlenen malzeme miktarının az olması ve doktor bıçağının hareket ettirildikçe çamurun merkezinde yığılmalara sebep olarak merkezden yan yüzeylere doğru şerit kalınlığında düşüş yaşanması sebebiyle vazgeçilmiştir. Bu durumun sinterleme işlemi sırasında yapıdan uzaklaşacak kimyasalların şerit kenarında gözenekli yapı yerine ciddi boşluklara sebep olacağı ve elektrot ömrü için bir problem olacağı düşünülmüştür. Homojen şerit kalınlığının sağlanması amacıyla doktor bıçağı yerine fleksiglass ile döküm hacminin ayarlanabildiği 200mmx100mmx1,5mm boyutlarındaki döküm kalıbı kullanılmıştır ve döküm sonrası homojen şerit kalınlığı sağlanmıştır.

Ham şerit çalışmalarında gerçekleştirilen ilk 3 deneyde reçetede yer alan plastikleştirici miktarının gerekenden fazla olması her ne kadar ham şerit formda yapıya esneklik katsa da sinterleme işlemi sonrasında yapıdan uzaklaşması sebebiyle şerit bütünlüğünün kaybolmasına ve bütün bir anot şerit elde edilememesine sebep olmuştur. Bu durum ile sinterleme işlemi yapıldıktan sonra madde bütünlüğü sağlanamayan 4. ve 5. ham şerit reçetelerinde karşılaşılmıştır. Bu problem anot şeridin ana malzemesi olan nikel miktarının artırılması ve sinterleme işlemi sonrası elde edilen anot yapısı gözlenerek plastikleştirici miktarında yapılan değişiklikler ile çözülmüştür. 6. ham şerit reçetesi sonucunda hem ham şerit hem de anot şerit çalışmalarında sağlam, kırılğan olmayan, ufalanmayan ve homojen kalınlıkta anot elektrotu elde edilmiştir. En fazla 725 °C sıcaklıkta tutulan sinterleme işlemi sonunda ham şerit yapısında bulunan ağırlıkça % 7 kimyasalın yapıdan uzaklaşmasından sonra şerit kalınlığı % 7,14 oranında azalarak 1,4 mm'den 1,3 mm'ye düşmüştür. 6. reçete sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Sonuçlar, İyidir (2007) ve Erkay (2014) tarafından önerilen reçete ile farklılık göstermektedir. İyidir (2007)'in gerçekleştirdiği çalışmada kaplama yöntemi üzerinden gidilerek hidrojenasyon sonucu anot şeritler elde edilmiştir. Erkay (2014)'a ait çalışmada ham şeritler akış özelliklerine göre değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ise ham şerit sonrası

anot şerit sentezinde şeritlerin erimiş karbonatlı yakıt hücresinde anot elektrotu olarak kullanılabilirliğine göre karar verilmiştir.

Sinterleme işleminde 725 °C sıcaklığında çalışılması ham şeridin sinterleme işleminde kullanılan erimiş karbonatlı yakıt hücresine kaynaması veya yapışması problemini doğursa da yapışma görülen çalışmalar tek hücreli yakıt hücresine serpilen ve erimiş karbonatlı yakıt hücresi elektrolit materyali olarak da kullanılan lityum alüminat tozu ile bu problem ortadan kaldırılmıştır. Fakat tek hücreli yakıt hücresinde gaz kaçağı olmaması ve inert ortamın sağlanması amacıyla yakıt hücresinin somun ve pullarla birbirine sıkıştırılması yakıt hücresine serpilen lityum alüminat ve başka deneylerde kullanılan kimyasalların şerit yüzeyine geçmesine sebep olmuştur. Bu durum Şekil 4.25-4.27 ve Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere katkısız anot şeride uygulanan EDAX analizlerinde safsızlık ve kirlilik olarak da karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 5.1 Ni₂B katkısı yapılacak ham şerit reçetesi ve deney sonuçları

Ham Şerit Reçete Numarası:	6	
Reçete Yer Alan Kimyasalların Ağırlıkları (g)	Nikel:	20
	PVB:	1
	PEG:	0,5
	Gliserol:	0,5
	Etanol:	14
Şerit Döküm Yöntemi:	Kalıp Dökümü	
Şerit Döküm Yüzeyi:	Cam	
Kurutma Sonrası Ham Şerit Kalınlığı (mm):	1,4	
Sinterleme Sonrası Anot Şerit Kalınlığı (mm):	1,3	
Sinterleme Sonrası Şerit Kalınlığındaki Azalma (%)	% 7,14	
Ortalama Parçacık Boyutu (µm):	4,4	

5.2 Nikel Borür Sentezi Sonuçları

Solvo-Termal yol ile nikel borür sentezine geçmeden önce yapılan gaz büret deneyi sonucuna göre oluşması gereken teorik hidrojenin miktarının % 87,5'nin olduğu hesaplanmış ve tepkime denkleminin Eşitlik 3.1 olarak karar verilmiştir. Ürün ve hidrojen oranlarının birbirine yakın olması tepkime denklemini yanında yan reaksiyonların da gerçekleştiğini fakat yine de nikel borür sentezi için kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Solvo-Termal koşulların sağlanması amacıyla reaktör hacminin % 80'i kadar saf su ile doldurulan ve içerisinde siyah toz ürünün bulunduğu reaktörün 350 °C sıcaklıktaki basınç karşısında kaçak yapması büyük problem yaratmıştır. Kaçağın contadan veya reaktör kapağının yeterince sıkı kapatılmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür (Şekil 5.1). Kaçak yapan denemeler deney sonunda reaktörde su kalmamasıyla anlaşılmış ve su buharı kaçağının olduğu deneylerin solvo-thermal koşulları yerine getirmemesi sebebiyle deneyler tekrarlanmıştır.



Şekil 5.1 Solvo-Termal deneyde reaktör için kullanılan ve parçalanmış ısıl conta

4 farklı deney sonucu elde edilen siyah toz ürünlerin XPS analizleri sonucunda nikel ve bora ait karakteristik pikler görülmüş ve Ni₂B sentezi başarıyla tamamlanmıştır. Feng (2004)'e ait çalışmaya benzer sonuç elde edilmiş ve tepkime denkleminin doğru olduğu düşüncesi güçlendirilmiştir.

5.3 Nikel Borür Katkılı Anot Şerit Sentezleme Sonuçları

Üçüncü Ni₂B sentezi deneyinde elde edilen Ni₂B tanecikleri 6. ham şerit reçetesine etanol hariç toplam ağırlık üzerinden % 1, % 2 ve % 3 katkı yapılarak sentezlenmiş ve sinterlenerek anot şeritler oluşturulmuştur. Ni₂B katkısı sonrası diğer ham şerit çalışmalarından farklı olarak bilyalı değirmenden alınan karışımda Ni₂B'ü temsil eden siyah renkli bileşenler bir süre sabit olarak bekletilen şişede Nikeli temsil eden gri karışım üzerinde görülmüştür. Bu durum iki kimyasal arasında yoğunluk farkı veya karışımın homojen yapılamaması olarak yorumlanmıştır. Karışımın mekanik karıştırıcıya konulmasından sonra ise bu durum ortadan kalkmıştır ve homojen dağılıma sahip bir karışım elde edilmiştir.

Sentezlenen anot şeritlerin SEM görüntüleri incelenmiş ve ortalama parçacık boyutları hesaplanmıştır (Çizelge 4.15). EDAX analizlerinde de görüldüğü üzere % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkılı anot şeritlerde oksitlenme oranı ağırlıkça yüzde 1-2 arasında kalmıştır. Katkisız anot şeritte ise bu değer % 12'ye kadar ulaşmaktadır. Bu durumun şeritlerin sentezlendikten sonra laboratuvar koşullarında saklanma süreleri ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Katkisız anot şerit sentezi ile katkılı anot şerit sentezleri arasında yaklaşık 4 ay kadar bir süre mevcuttur. Şeritler her ne kadar kapalı kap içerisinde saklansa da kap içerisinde kalan havadan dolayı oksitlenme meydana geldiği düşünülmüştür. Bu durum SEM analizi görüntülerinde kısmen görülebilmektedir. Ortalama parçacık boyutu hesaplamaları yapılırken bu parçacıklar ortalamaya dahil edilmemiştir. Ortalama parçacık boyutlarının Ni₂B katkı miktarının artmasıyla ters orantılı olarak düştüğü görülmüştür. Yapılan SEM analizinde en düşük parçacık boyutu % 3 Ni₂B katkılı ham şeritte görülmüştür (3,7 µm).

Anot şeritlerde Ni₂B katkı oranı arttıkça parçacık boyutunda kısmen azalma görülmüştür. Bu sonuç yapıda baskın olarak bulunan anot iletken ana malzemesi nikel atomunun katkı malzemesinde bulunan bor atomuna oranla daha yüksek çap değerine sahip olması ile açıklanabilir.

TGA ve DTA sonuçlarına göre Ni₂B katkılı şeritlerin nikel ana malzemesi olarak kullanılan anot elektrotlardaki oksidasyon sorununa çözüm olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür. Bu durum hücre ömrünün artmasını sağlamaktadır ve çalışmanın yapılma amacıyla örtüşmektedir. Ayrıca katkı bulunan şeritlerdeki kütle azalışı ile katkısız şeritteki kütle azalışı arasında ciddi bir fark görülmesi de bu durumu desteklemektedir. Hava ortamında yapılan analizlerde oksidasyon için 2 denklem önerilmiştir. % 1, % 2 ve % 3 katkılı şeritlerdeki hidrojenin indirgenme pikleri incelendiğinde, hem katkısız şerit ile karşılaştırıldığında hem de İyidir (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışma ile karşılaştırıldığında sinterleme basamaklarında değişikliğe gidilmesi gerektiği ve 10 °C/10 min artış basamağının 400-500 °C sıcaklıkları arasına çekilmesi gerektiği görülmüştür.

Sonuç olarak Ni₂B katkılı anot şeritlerin nikel bazlı anot elektrotlardaki en büyük problemlerden biri olan nikelin oksidasyonunu ciddi oranda düşürdüğü, katkı malzemesinin parçacık boyutunda azalmaya ve parçacıkların daha homojen dağılmasına neden olduğu görülmüştür. Ni₂B sentezinde kullanılan denklem sonucu hem Ni₂B hem de yakıt olarak kullanılabilir halde olan hidrojenin açığa çıkması sadece katkı malzemesi olarak değil tepkime sisteminin de yakıt hücresine entegre edilerek daha verimli bir yakıt hücresi işletim koşulu sunmaktadır. Anot şeritteki Ni₂B miktarının artması ile TGA ve DTA sonuçlarında da görüldüğü üzere normal bir erimiş karbonatlı yakıt hücresi işletim koşulundan yüksek sıcaklıklarda (1000 °C) malzemelerin bozunmaya uğramadığı ve yakıt hücresi elektrotu olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

5.4 Öneriler

Yapılan bu çalışma sonucunda uygun ham şerit reçetesi elde edilmiş ve solvo-termal yol ile Ni₂B sentezi gerçekleştirilmiştir. Hem katkısız anot hem de % 1, % 2 ve % 3 Ni₂B katkılı anot şeritler sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır.

Solvo-Termal yol ve erimiş karbonatlı yakıt hücresi ile ilgili ülkemizde kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur. Yapılan bu çalışma birçok araştırma konusunun da önüne

açmaktadır. Erimiş karbonatlı yakıt hücresinin anot materyali için gerçekleştirilen bu çalışmanın benzeri katot materyali için gerçekleştirilebilir. Nikel bazlı ham şeritlere Ni_2B katkısı yerine Ni_2B bazlı ham şeritler hazırlanarak anot şeritler oluşturulabilir. Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıklarda anot şeritlere iletken testleri uygulanarak katkı ile verimin artırılması çalışmaları yapılabilir. Anot şeritlere mekanik çekme, kopma ve basınç mukavemet testleri yapılarak anot malzemelere Ni_2B katkısı ile anot malzemelerin Ni_2B ile kaplanması konuları karşılaştırılabilir. Sodyum bor hidrür ve nikel klorür heksahidrat tepkimesi ile oluşan Ni_2B 'nin elektrot malzemesi, hidrojenin ise erimiş karbonatlı yakıt hücresi yakıtı olarak kullanılabileceği kombine sistemler tasarlanabilir ve endüstriyel boyutlarda kurulacak sistemlerde maliyetin azaltılması konusunda çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- Anderson, G.L. and Garrigan, P.C. 1984. Molten Carbonate Fuel Cell Technology. The Electrochemical Society Symposium, Table 1, 299.
- Antolini, E. 2011. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. Applied Energy, 88, 4274-4293.
- Anonim. 2017a. Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Web Sitesi: teias.gov.tr/tr/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri, Erişim Tarihi: 22.10.2017.
- Anonim. 2017b. Meteoroloji Genel Müdürlüğü. Web Sitesi: <https://www.mgm.gov.tr/tahmin/il-ve-ilceler.aspx#>, Erişim Tarihi: 11.02.2017.
- Anonymous. 1986. Advanced Fuel Cell Working Group. Assessment of Research Needs For Advanced Fuel Cells. Penner, S.S.(eds), Pergamon Press, U.S.A.
- Bıykoğlu, A. 2003. Historical Development, Working Principles and State-Of-the Art of Fuel Cells. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 16(3), 523-542.
- Bülbül F. ve Çelik, İ. 2014. Isıl işlemin akımsız Ni-B kaplanan saf titanyum yapısına etkisi. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29(1).
- Campos-Silva, I.E. and Rodriguez-Castro, G.A. 2015. Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels, In Thermochemical Surface Engineering of Steels. Somers, M.A.J., Mittemeijer, E.J. (eds), Woodhead Publishing, 651-702, Mexico.
- Carrette, L., Friedrich, K.A. and Stimming, U. 2001. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells, 1, 5-39.
- Cheng, J., Guo, L., Xu, S. and Zhang, R. 2014. The Optimization of Matrix Preparation Process and Performance Testing for Molten Carbonate Fuel Cell. Journal of Chemistry, vol. 7.
- Cook, B. 2003. An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology. Engineering Science and Education Journal, 11(6), 205-216.
- Dervos, C.T., Novakovic, J. and Vassiliou, P. 2004. Vacuum heat treatment of electroless Ni-B coatings. Material Letters, 58, 619-623.
- Ergençoğlu, V. 2008. Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrolit yapı maddesinin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 104, Ankara.
- Erkay, Ç. 2014. Erimiş karbonat yakıt hücresi elektrot malzemelerinin şerit döküm tekniği ile hazırlanması ve optimum üretim koşullarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 145, Ankara.
- Feng, X., Bai, Y., Lü, B., Zhao, Y., Yang, J. and Chi, J. 2004. Synthesis of nanocrystalline Ni₂B via a solvo-thermal route. Inorganic Chemistry Communications, 7, 189-191.

- Geng, J., Jefferson, D.A. and Johnson, B.F.G. 2007. The unusual nanostructure of nickel-boron catalyst. *Chemical Communications*, 0, 969-971.
- Hu, L., Rexed, I., Lindbergh, G. and Lagergren, C. 2014. Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 12323-12329.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. and Chuansin, C. 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1095-1100.
- Huijsmans, J.P.P., Kraaij, G.J., Makkus, R.C., Rietveld, G., Sitters, E.F. and Reijers, H.T.J. 2000. An analysis of endurance issues for MCFC. *Journal of Power Sources*, 86, 117-121.
- İyidir, U. 2007. Erimiş karbonat yakıt hücresi anot malzemesi sentezi ve karakterizasyon çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 98, Ankara.
- Kirubakaran, A., Jain, S. and Nema, R.K. 2009. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2430-2440.
- Koyuncu, U. 2009. Bazı metal borürlerin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 75, Yozgat.
- Li, T., Zhang, W., Lee, R. Z. and Zhong, Q. 2009. Nickel–boron alloy catalysts reduce the formation of Trans fatty acids in hydrogenated soybean oil. *Food Chemistry*, 114, 447-452.
- Ma, J., Gu, Y., Shi, L., Chen, L., Yang, Z. and Qian, Y. 2003. *Chemical Physics Letters*, 381(1-2), 194-198.
- Nazarian-Samari, M., Kamali, A.R., Mobarra, R., Nazarian-Samari, M. 2010. Phase transformations of Ni-15 wt.% B powders during mechanical alloying and annealing. *Material Letters*, 64, 309-312.
- Nazarian-Samari, M., Kamali, A.R., Nazarian-Samari, M., Mobarra, R., Naserifar, S. 2012. Thermokinetic study on the phase evolution of mechanically alloyed Ni–B powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107, 265-269.
- Öz, R.H. 2010. Development of a catalyst for hydrogen production from sodium borohydride and investigation of the reaction kinetics. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 158, Ankara.
- Özçelik, E. 2004. Yakıt hücreleri ve pillerde kullanılan NiO ve LiCoO₂ katot malzemelerinin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 134, Ankara.
- Qin, L., Zhang, X., Liang, Y., Zgang, E., Gao, H. and Zhang, Z. 2006. Preparation and characterization of nanocrystalline chromium boride. *Journal of Material Science*, 41, 7617-7619.

- Sammels, A.F., Nicholson, S.B. and Ang, P.G.P. 1980. Development of Sulfur-Tolerant Components for the Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal of Electrochemical Society*, 127, 350.
- Stambouli, A.B. and Traversa, E. 2002. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 297- 306.
- Tomimatsu, N., Ohzu, H., Akasaka, Y., Nakagawa, K. and Tateishi, H. 1997. US005595832A
- Vitry, V., Kanta, A.F. and Delaunois, F. 2010. Initiation and formation of electroless nickel–boron coatings on mild steel: Effect of substrate roughness. *Material Science and Engineering: B*, 175(3), 266-273.
- Wang, P., Liu, S., Zhou, L., Shao, Z. and Yi, B. 2013. Study on assembly pressure of molten carbonate fuel cells based on in-situ sintered model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6503-6508.
- Wu, Z., Mao, X., Zi, Q., Zhang, R., Dou, T. and Yip, A.C.K. 2014. Mechanism and kinetics of sodium borohydride hydrolysis over crystalline nickel and nickel boride and amorphous nickeleboron nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 268, 596-603.

EK 1 Gaz Büret Deneyi Hesaplama Sonuçları

P: Basınç (atm) (<https://www.mgm.gov.tr/tahmin/il-ve-ilceler.aspx#/>, Erişim Tarihi: 11.02.2017)

V: Hacim (litre)

n: Mol (mol)

R: İdeal gaz sabiti (atm*litre/(mol*Kelvin))

T: Sıcaklık (Kelvin)

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{\frac{15,153}{1000} \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (18+273) \text{ } ^\circ\text{K}}{0,904 \text{ atm}} = 0,4 \text{ L}$$

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Erdi BAŞARIR
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 21 Eylül 1990
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu

Lise : Dr. Binnaz Ege-Dr. Rıdvan Ege Anadolu Lisesi (2008)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2014)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2014 – Aralık 2017)

Çalıştığı Kurumlar

Knauf A.Ş. – Kalite Mühendisi (Eylül 2017 – Halen devam etmekte)
Armada Eğitim, Danışmanlık, Mühendislik Ltd. Şti. – Proje Mühendisi (Ocak 2016 –
Eylül 2017)
Ankara Üniversitesi – Deney Asistanlığı (K.Z. Çalışma) (Eylül 2014 – Ocak 2016)

Yayınlar

Özkan, G., Özkan, G., Gemici, S., Erkay, Ç. ve **Başarır, E.** 2017. Application of response surface optimization technique to the preparation of cathode electrode for the molten carbonate fuel cell. Journal of Chemical Society of Pakistan, 39, 361-365.
Özkan, G., Özkan, G., Gemici, S. ve **Başarır, E.** 2016. Determination of optimum production conditions of casting slurry in the manufacture of molten carbonate fuel cell electrodes with the tape casting technique. Chemical Engineering Transactions, 52, 871-876.