



## AMORF/NANOYAPILI Mg-ESASLI İNCE FİLMLERİN HİDROJEN DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN ÇOK ELEMENTLİ KAYNAKLARDAN ÜRETİMİ

Hasan AKYILDIZ<sup>1</sup>, Tayfur ÖZTÜRK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 42075, Konya, Türkiye

<sup>2</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06531 Ankara, Türkiye

<sup>1</sup>akhasan@selcuk.edu.tr, <sup>2</sup>ozturk@metu.edu.tr

(Geliş/Received: 10.11.2012; Kabul/Accepted in Revised Form: 11.12.2012)

**ÖZET:** Bu çalışmada, Mg-esaslı amorf/nanoyapılı ince filmler ısı buhar çöktürme yoluyla üretilmiştir. Tüm filmler, toz metalurjisi yöntemleri ile hazırlanmış çok elementli kaynakların buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Hazırlanan kaynaklar Mg-Cu, Mg-Cu-Ni, Mg-Cu-Al, Mg-Cu-Al-Ni şeklindedir. Üretilen kaynakların, sinterlendikleri sıcaklıktaki denge fazlarını ve serbest halde elementleri içerdikleri görülmüştür. Buharlaştırma sonrası ise sistemdeki fazların büyük oranda zayıfladığı/amorflaştığı, hidrürlemenin ise incelmeyi daha da fazla artırdığı tespit edilmiştir. Çalışma, önerilen yöntemin ısı buharlaştırma ile amorf/nanoyapılı film oluşturmaya uygun olduğunu göstermekle birlikte, bu tarz filmlerde, hidrojen depolama davranışının takibinde, X-ışınları kırınımından farklı yöntemlerin kullanılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen Depolama, İnce Filmler, Toz Metalurjisi, Mg-Cu, Mg-Cu-Ni

### Production of Mg-Based Amorphous/Nanostructured Thin Films From Multi-Elemental Sources for Hydrogen Storage Applications

**ABSTRACT:** A study was carried out for the production of Mg-based amorphous/nanostructured thin films from multi-elemental evaporation sources via thermal evaporation. Sources produced were Mg-Cu, Mg-Cu-Ni, Mg-Cu-Al, Mg-Cu-Al-Ni and all prepared by traditional powder metallurgy routes. The powder compacts in the as-sintered state were made of equilibrium phases and individual elements, but upon deposition, due to interaction in the vapor phase, refined structure yielded amorphous like thin films. The structure further refined by the sorption of hydrogen. The study showed that the powder metallurgy approach is applied with success to deposit amorphous/nanostructured thin films via thermal evaporation, and further implies that if the phase analysis were to be used as an evaluation method for hydrogen sorption characteristics, some other techniques instead of X-ray diffraction analysis have to be considered.

**Key Words:** Hydrogen Storage, Thin Films, Powder Metallurgy, Mg-Cu, Mg-Cu-Ni

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mg ve Mg-esaslı alaşımlar, yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri sebebiyle hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler (Sakintuna ve diğ., 2007). Fakat hidrür fazının yüksek kararlılığı ve

hidrojen depolama/geri bırakma sırasında karşılaşılan kinetik problemlerin aşılabilmesi, bu malzemelerin depolama uygulamalarında kullanılmalarını kısıtlamaktadır (Doppiu ve diğ., 2005). Son 20-25 yılda MgH<sub>2</sub>'nin kararlılığının düşürülmesi ve depolama kinetiğinin iyileştirilmesi için uygun üretim yöntemlerinin

bulunması üzerine yoğun olarak çalışılmıştır. Özellikle mekanik alaşımlama ve diğer bazı üretim yöntemleri ele alınarak malzemenin depolama özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır (Güvendiren ve diğ., 2004, Çakmak ve Öztürk, 2011, Çakmak ve diğ., 2010, Andreasen ve diğ., 2006). Mekanik alaşımlama, depolama kinetiğinin iyileştirilmesi konusunda fayda sağlarken, (Güvendiren ve diğ., 2004, Andreasen ve diğ., 2006), MgH<sub>2</sub>'nin kararlılığının düşürülmesi hedefine ise kısmen ulaşılabilmektedir (Doppiu ve diğ., 2005, Recham ve diğ., 2008). Yoğun olarak sürdürülen bu çalışmalara rağmen, tüm gereklilikleri sağlayabilen depolayıcı bir sistem bulunamadığından, çok sayıda alaşım sisteminin aynı anda değerlendirilmesi ve potansiyel arz edenlerin saptanabilmesi için, birleşimsel (combinatorial) yöntem gibi genelden özele mantığıyla çalışan metotlar da denenmektedir (Ölmez ve diğ., 2010, Akyıldız ve diğ., 2007).

Diğer taraftan nano-malzemelerle ilgili olarak giderek artan bilgi dağarcığı ve bu malzemelerde boyuta bağlı olarak değişen kimyasal ve fiziksel özellikler, hidrojen depolama çalışmalarında yeni yaklaşımları beraberinde getirmiştir (Bérubé ve diğ., 2007, Andrievski, 2011). Bu noktada ince film yaklaşımı, hem kristalin ve amorf, hem de nano-yapılı malzeme üretiminde esneklik sağlayan bir yöntem olarak son zamanlarda hidrojen depolayıcı alaşımların geliştirilmelerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Literatürde 15 nm'den 30 µm'ye kadar çok farklı kalınlık, geometri ve yapılar da Mg-esaslı ince filmlerde hidrojen depolama çalışması mevcuttur (Léon ve diğ., 2002, He ve diğ., 2008, Vermeulen ve diğ., 2008, Higuchi ve diğ., 1999, Baldi ve diğ., 2009, Akyıldız ve diğ., 2006, Ares ve diğ., 2009, Tang ve diğ., 2008, Qu ve diğ., 2009, Gremaud ve diğ., 2005, Yoshimura ve diğ., 2006, Gremaud ve diğ., 2007, Bao ve diğ., 2008, Borsa ve diğ., 2006, Gautam ve diğ., 2011). 20-30 µm gibi oldukça kalın ve kristalin yapıdaki filmlerde depolama sıcaklıklarının (depolama ve geri bırakma sıcaklığı ≈ 350 °C), toz ya da kütleli Mg ve Mg-esaslı alaşımların depolama sıcaklıkları ile benzer olduğu görülmektedir (Léon ve diğ., 2002, He ve diğ., 2008). Çalışmaların büyük kısmını oluşturan 0,2 - 1,5

µm kalınlık aralığındaki filmlerde ise hidrojen geri bırakma sıcaklıkları 100 - 200 °C arasındadır. Örneğin Higuchi ve diğ. (1999), 200 nm kalınlığında Mg filmleri cam altlıklar üzerine çöktürmüş ve geri bırakma sıcaklıklarının 190 °C'ye kadar düştüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışmada, saçtırmalı çöktürme koşullarının değiştirilmesi ile farklı kristalinite de filmler elde edilmiş ve en az kristalin özellikteki filmin en düşük geri bırakma sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer geri bırakma sıcaklıkları Ares ve diğ. (2009), tarafından Al ya da cam altlıklar üzerine çöktürülen 300 nm kalınlığındaki Mg filmleri için de belirtilmiştir. Hidrojen geri bırakma sıcaklıkları filmlerin incelenmesi ve amorflaşması ile daha da azalmaktadır. Qu ve diğ. (2009), 100 nm kalınlıkta Mg filmlerini Si ve cam altlıklar üzerine saçtırmalı çöktürme yöntemleri ile çöktürmüşlerdir. Filmler X-ışınları amorf yapıda oluşmuştur. Çalışma, bu filmlerin depoladıkları hidrojeni 25-55 °C sıcaklıkta havada geri bırakabildiğini ortaya koymaktadır.

Amorf ya da nano-yapılı malzeme üretilmesi ve kullanılması sonucu depolama ile ilgili problemlerin ne ölçüde aşılabildiği farklı açılardan değerlendirilebilir (Bérubé ve diğ., 2007). Fakat yukarıda verildiği üzere, filmlerde kalınlıkta inceltme ya da alaşımlamaya bağlı olarak yapısal inceltme sonucu hidrür kararlılığında azalma olduğu açıkça görülmektedir (Xin ve diğ., 2012, Gummow ve diğ., 2010, Xin ve diğ., 2012). Isıl buharlaştırma yönteminin kullanılması durumunda Mg-esaslı filmlerin amorf olarak elde edilmesinde pratik olarak iki ayrı yöntem kullanılabilir. Bunlardan birincisi altlığın filmin kristalleşmesine imkân vermeyecek bir sıcaklıkta tutulması (Akyıldız ve Öztürk, 2010), diğeri ise kristalleşmeye engel teşkil edecek alaşım elementlerinin kullanılmasıdır.

Bu çalışma, ikili ve çoklu kaynaklardan buharlaştırma yolu ile -dolaylı yoldan- amorf ya da nano-boyutta ince filmlerin üretilmesi üzerine yoğunlaşmış ve temelde Mg-esaslı ince filmlerle ilgili, kristalin ve amorf film yapısı (Akyıldız ve diğ., 2006, Akyıldız ve Öztürk, 2010), hidrür oluşumu (Özgit ve diğ., 2010), ve hidrojen depolamaya film kalınlığının etkisi üzerine yürütülen araştırmaların devamı olacak şekilde

planlanmıştır. Kaynakların ve filmlerin üretilmesinde optimum alaşım elementi ilave miktarı dikkate alınmamış ve bileşen elementleri için bu aşamada eşit atomik oranlar kullanılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

### *Buharlaştırma Kaynaklarının Üretimi (Preparation of Evaporation Sources)*

Tek bir kaynaktan birden fazla elementin aynı anda buharlaştırılması yoluyla amorf/nanoyapılı filmlerin oluşturulması amacı ile iki, üç ve dört elementli kaynaklar, toz metalurjisi yöntemleri ile üretilmiştir. Hazırlanan kaynaklar eş-atomik kompozisyonlu Mg:Cu, Mg:Cu:Al, Mg:Cu:Ni ve Mg:Cu:Ni:Al sistemleridir. Buharlaştırma kaynağının hazırlanmasında, Mg (% 99,8 saflıkta, -325 meş, toz, Alfa Aesar), Cu (% 99,8 saflıkta, -325 meş, toz, Alfa Aesar), Al (% 99,5 saflıkta, -325 meş, toz, Alfa Aesar) ve Ni (% 99,9 saflıkta, -300 meş, toz, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Mg ve diğer element tozları, tartım sonrası eşit atomik oranlarda bir araya getirilmiş ve 1,5 saat boyunca SPEX marka yüksek enerjili değirmende öğütülmüşlerdir. Bu sayede mekanik olarak karıştırılmış ve inceltmiş tozlar, kontrollü atmosfer altında tek eksenli kuru pres ile 17 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde peletler halinde sıkıştırılmışlardır. Peletler 350 °C sıcaklıkta ortalama 3 saat beklenerek sinterlenmiştir.

### *Filmlerin Çöktürülmesi (Thin Film Deposition)*

Bu çalışmadaki tüm filmler yukarıda bahsi geçen kaynaklar kullanılarak  $2 \times 10^{-6}$  mbar vakum seviyesinde ısı buharlaştırma yöntemiyle üretilmiştir. Filmler oksitlenmeye karşı 25 nm'lik Pd tabakası ile kaplanmıştır. Altlıklar ile buharlaştırma kaynakları arasındaki mesafe 200 mm olarak ayarlanmıştır. Filmler 0,17 mm kalınlıkta ve 24 mm çapında cam altlıklar üzerine çöktürülmüştür. Cam altlıklar vakuma alma işlemi öncesinde alkali deterjan, aseton ve etanol ile temizleme işlemine tabi tutulmuştur.

### *Hidrojen Depolama (Hydrogen Sorption)*

İnce filmlere hidrojen depolama işlemi, aslında belirli oranlarda toz numunelerin ölçümü için tasarlanmış olan Sievert tipi

hacimsel ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu düzeneğin detayları Baybörü (2001)'de verilmektedir.

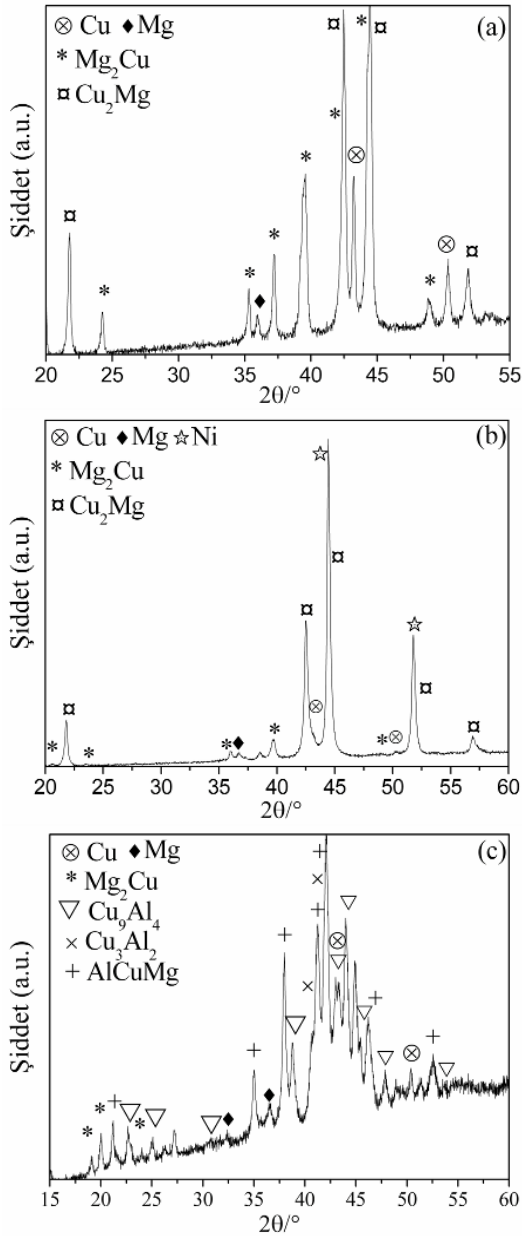
Hidrürleme, sabit basınç ve sıcaklık altında, dikey bir fırın içerisine konumlandırılmış, paslanmaz çelik bir reaktöre, filmin yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Reaktör hacmi 94 cc ve dikey fırın ile ulaşabilen maksimum sıcaklık 450 °C'dir. Hidrojen depolama deneyleri reaktörde farklı sabit sıcaklıklarda ve 5 bar hidrojen basıncı altında yapılmıştır. Gerekli olduğu durumlarda reaktör, sisteme bağlı bulunan turbo-moleküler bir pompa ile  $10^{-4}$  mbar vakuma alınmıştır.

Filmlerin kimyasal ve yapısal karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım analizi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin hidrürlenme davranışı ise  $\text{CuK}\alpha$  ışımaya sahip X-ışınları kırınımı (XRD) ile takip edilmiştir. Faz dağılımının incelenmesinde XRD, SEM ile birlikte metal mikroskobu da kullanılmıştır. Optik geçirgenlik/emilim ölçümleri ise ultraviyole görünür spektrofotometre (UV-Vis) ile yapılmıştır.

## BULGULAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Şekil 1 peletlerin sinterleme sonrası X-ışınları kırınımını vermektedir. Şekil 1 (a)'da görüldüğü üzere Mg:Cu = at. 50:50 kaynağı serbest halde az miktarda Mg, bir miktar Cu ve iki elementin oluşturduğu denge intermetalik fazlarını içermektedir. Bu fazlar  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  ve  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ 'dir. Sisteme Ni ilavesi durumunda, elementler arası reaksiyon sonucu oluşan kompozisyon dağılımı dikkate alındığında, Mg:Cu numune ile benzerlikler görülmektedir, Şekil 1 (b). Kırınımından da görüldüğü üzere sinterleme sonrasında bile, Ni büyük oranda serbest halde bulunmakta ve gerek Mg, gerekse Cu ile herhangi bir bileşik oluşturmamaktadır. Bunun dışında sistemde az miktarda Mg ve Cu'nun yanında, bir önceki durumda olduğu gibi Mg-Cu intermetalikleri yer almaktadır. Ni'in reaksiyona girmemesi ile ilgili benzer bir durum, 400 °C'de sinterlenen Mg-Al-Ni toz karışımı için rapor edilmiştir (Akyıldız ve diğ., 2007). Diğer yandan, Mg:Cu:Al = at. 34:33:33 kaynağı daha karmaşık bir yapıda olup Şekil 1(c)'de

görüldüğü üzere Mg-Cu, Cu-Al ve Mg-Cu-Al arasında oluşan ikili ve üçlü intermetalikleri içermektedir. Kırınımına göre, yapıda serbest halde Al bulunmamaktadır.

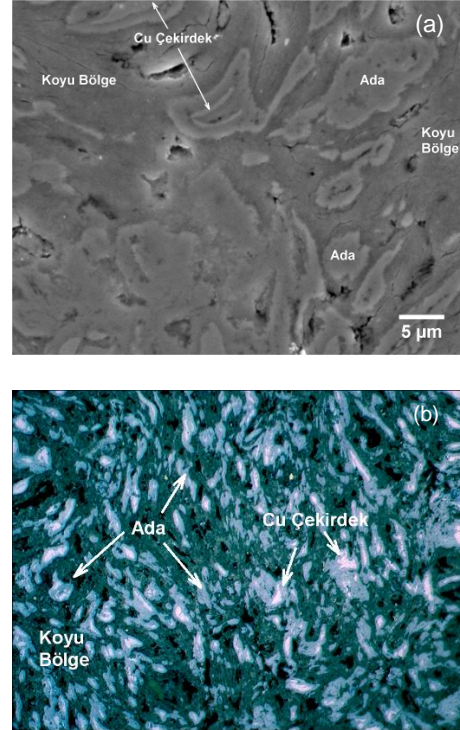


**Şekil 1.** Sinterleme sonrası buharlaştırma kaynaklarından elde edilen X-ışınları kırınımaları, (a) Mg:Cu = at. 50:50, (b) Mg:Cu:Ni = at. 34:33:33, (c) Mg:Cu:Al = at. 34:33:33, (X-Ray diffraction patterns of sintered pellets (a) Mg:Cu = 50:50 at., (b) Mg:Cu:Ni = 34:33:33 at., (c) Mg:Cu:Al = 34:33:33 at.)

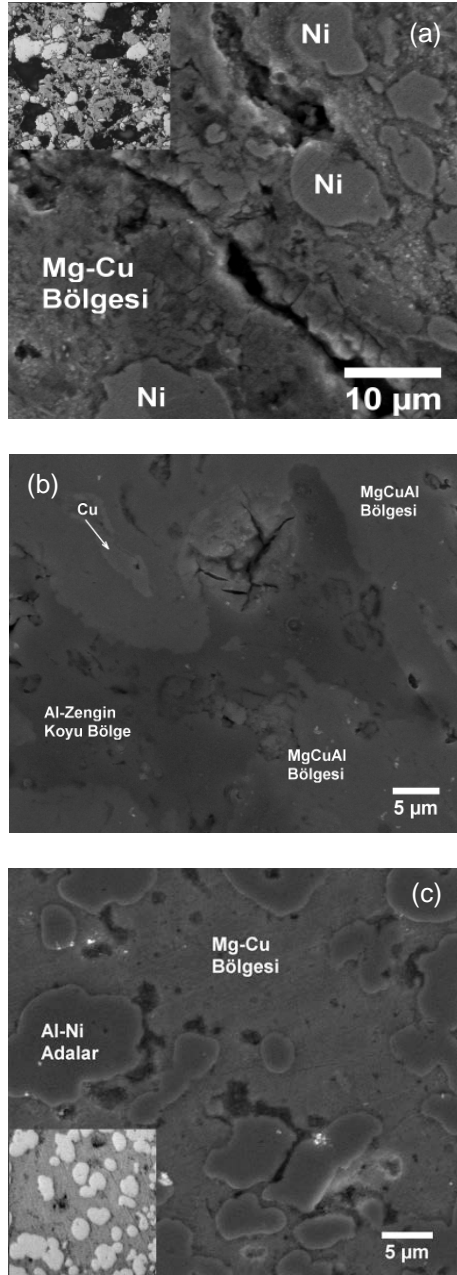
Bu numunede, mevcut durumdaki farklı fazların piklerinin birbirleri ile çakışması sistemin faz analizi yapımına olanak vermemektedir. Benzer durum Mg:Cu:Ni:Al

buharlaştırma kaynağı için de geçerlidir. Ayrıca, sistemlerde alaşım elementi sayısının artması ya da elementlerin reaksiyona girme miktarının yükselmesi ile birlikte, peletlerde kırınımın gerçekleştiği hacimden gelen bilgilerin daha fazla gürültü oluşturduğu da paternlerden açıkça görülebilmektedir.

Şekil 2 (a) ve (b), Mg:Cu = at. 50:50 kaynağının sırası ile SEM ve optik mikroskop görüntülerini vermektedir. Her iki resimden de anlaşılacağı üzere, Mg:Cu buharlaştırma kaynağı üç ayrı bölgeden oluşmaktadır. SEM görüntüsünde Cu çekirdek olarak gösterilen bölgeler, EDS analizine göre %100 Cu içerirken, genellikle bu çekirdekleri çevreleyen adalar, Cu açısından zengindir. Alt fonda görülen daha koyu bölgeler ise adalardan daha az Cu içeriğine sahiptirler. Her ne kadar, bu numunenin X-ışınları kırınımı yapıda çok az miktarda serbest Mg'un varlığını işaret etse de, SEM görüntüsünde saf Mg'den oluşan bir bölge tespit edilememiştir. Numunenin optik mikroskop görüntüsü de benzer sonuçları işaret etmektedir.



**Şekil 2.** Mg:Cu = at. 50:50 kaynağın 1,5 saat öğütme ve 350 °C'de 3,5 saat sinterleme sonrası (a) SEM görüntüsü, (b) Optik mikroskop görüntüsü, (x500), (Mg:Cu = 50:50 at. evaporation source after mechanical alloying for 1.5 h and sintering at 350 °C for 3.5 h, (a) SEM image, (b) OM image)

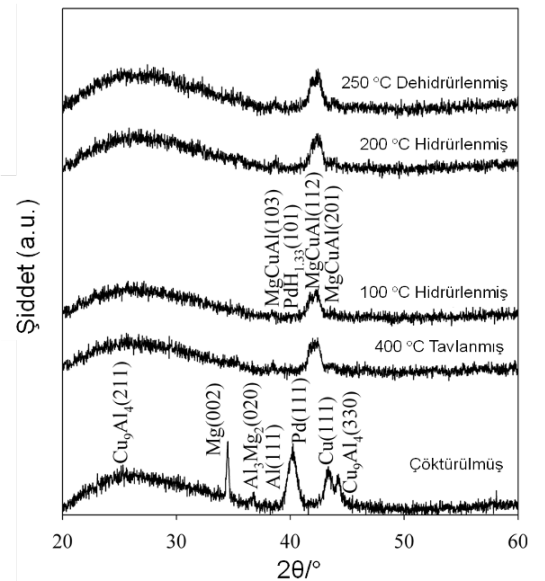


**Şekil 3.** (a) Mg:Cu:Ni = at. 34:33:33, (b) Mg:Cu:Al = at. 34:33:33, ve (c) Mg:Cu:Ni:Al = at. 25:25:25:25 kaynaklarının sinterleme sonrası SEM görüntüleri. (a) ve (c)'de içerde verilen resimler aynı numunelerin optik mikroskop görüntüleridir, (SEM images of sintered samples of (a) Mg:Cu:Ni = 34:33:33 at., (b) Mg:Cu:Al = 34:33:33 at. and (c) Mg:Cu:Ni:Al = 25:25:25:25 at., OM images were also superimposed in (a) and (c) for the same samples)

Şekil 3 (a) - (c) sırası ile Mg:Cu:Ni = at. 34:33:33, Mg:Cu:Al = at. 34:33:33, ve Mg:Cu:Ni:Al = at. 25:25:25:25 kaynaklarının sinterleme sonrası SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 3 (b) ve

(c)'de elektron mikroskop görüntüsü verilen numunenin, optik mikroskop görüntüsü de iç kısma yerleştirilmiştir. Şekil 3 (a)'da verilen Mg:Cu:Ni kaynağı görüntüsü, Şekil 1 (b)'de verilen X-ışınları kırınımı ile örtüşmektedir. Daha önceden de bahsettiğimiz üzere, sinterleme sırasında Ni diğer elementlerle çok az miktarda reaksiyona girmekte ve ağırlıklı olarak serbest halde bulunmaktadır. Bu durum, hem SEM hem de içte verilen optik mikroskop görüntülerinde açıkça görülebilmektedir. Yapılan EDS analizi ile resimde Mg-Cu bölgesi olarak ifade edilen kompozisyonun, atomik olarak yalnızca % 3 Ni içerdiği tespit edilmiştir.

Şekil 1 (c)'de verilen X-ışınları paterninde MgCuAl şeklinde indekslenen intermetalik faz ve serbest halde Cu, Şekil 3 (b)'de verilen SEM görüntüsünde de açıkça görülebilmektedir. Diğer taraftan koyu renkle ayırt edilebilen Al-zengin bölgeler, yine Şekil 1 (c) ile de ilişkili olarak az miktarda Mg-Cu ve çoğunlukla Cu-Al bileşiklerinden oluşmaktadır. Diğer taraftan Mg:Cu:Ni:Al = at. 25:25:25:25 kaynağı Şekil 3 (c)'den de anlaşılacağı üzere temelde Al-Ni ve Mg-Cu elementlerince zengin iki ayrı bölgeye ayrılmış görünmektedir. Ni-Al'dan oluşan faz bölgesi nispeten eş-eksenli granüller şeklinde, Mg-Cu'dan oluşan faz bölgesi ise bu granüllerin etrafını saran bir matris görünümündedir.



**Şekil 4.** Mg:Cu:Al = at. 34:33:33 kaynağı kullanılarak çöktürülen film ve bu filmin hidrojen depolama davranışını gösteren X-ışınları kırınimleri, (X-Ray diffraction patterns of thin film

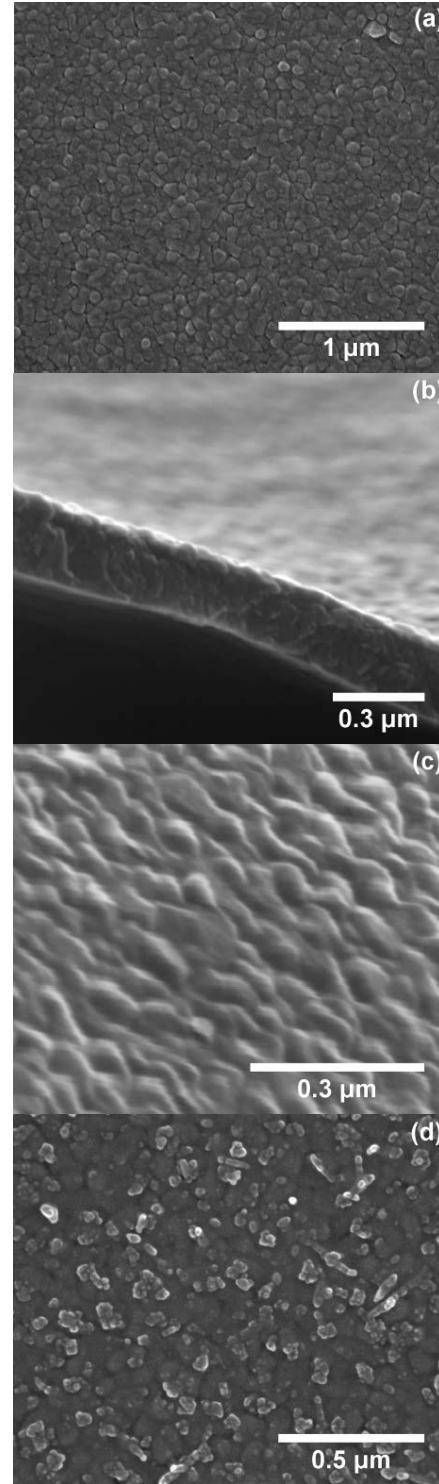
*deposited from Mg:Cu:Al =34:33:33 at. pellet in as-deposited, annealed, hydrided and dehydrided states)*

Uygulanan yöntem genel olarak Ni içeren kaynaklarda, sinterlemenin yetersiz olduğunu ve Ni'in ayrı büyük partiküller halinde kalarak iç reaksiyonlarda harcanmadığını göstermektedir. Bunun temel sebeplerinden birisi de birbirinden çok farklı erime sıcaklığı ya da katılma eğrisine sahip fazların ve ya elementlerin bu sistemlerdeki varlığıdır. Öğütme süresinin uzatılması ya da faz diyagramı da dikkate alınarak daha yüksek sinterleme sıcaklıklarının seçilmesi, Ni'in de kompozisyona katılması açısından faydalı olabilir.

Mg:Cu:Al kaynağı ile çöktürülen ince film ve bu filmin hidrürlenme davranışını gösteren X-ışınları kırınımları Şekil 4'de verilmektedir. Çöktürülmüş film, serbest halde Al, Cu, Mg ve bunlara ilaveten denge fazları olan  $Cu_9Al_4$  ve  $Al_3Mg_2$  içermektedir. Faz içeriği açısından incelendiğinde kaynak ve filmin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durum buharlaştırılan kaynaktaki elementlerin sahip oldukları farklı denge buhar basınçları sebebiyle tercihli olarak gaz fazına geçmeleri ve çökmeleri ile açıklanabilir. Altlığın, ısıma ve atomik birikme ile ısınması sonucu da denge fazları olan  $Al_3Mg_2$  ve  $Cu_9Al_4$  oluşmuştur.

Çöktürülen filmin 100 °C sıcaklıkta 1 saat hidrojene maruz bırakılması, iç reaksiyonlar sonucu, MgCuAl üçlü fazının oluşması ile sonuçlanmıştır. Aslında patern incelendiğinde hidrürleme ile sistemde var olan tüm fazların zayıfladığı/amorflaştığı açıktır. Literatürde katı hal reaksiyonu (solid state reaction) olarak bilinen bu durum, dolaylı olarak amorf ya da düzensiz yapılaşma oluşturmak üzere kullanılan bir yöntemdir. Bu durum 200 °C'de hidrojen depolanmış filmde de belirgin bir biçimde görülmektedir.

Depolanmış olan hidrojenin geri bırakılması için numune 250 °C'de vakum altında 1 saat tutulmuş ve XRD ölçümü yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere hidrürlenmiş ve dehidrürlenmiş paternler arasında belirgin bir fark yoktur. Tabiki sistemdeki fazların zayıflaması/amorflaşması, X-ışınları kırınımı ile faz incelemesi yapılmak istendiğinde negatif bir durum olarak değerlendirilebilir.



**Şekil 5.** Mg-Cu/Pd filminin SEM görüntüleri, (a) çöktürülmüş film-ön yüzey, (b) çöktürülmüş film-kırılma yüzeyi, (c) oda sıcaklığında 5 bar  $H_2$  basıncında 1 saat hidrürlenmiş film-ön yüzey, (d) 250 °C sıcaklıkta 0,1 mbar  $H_2$  basıncında 1 saat dehidrürlenmiş film-ön yüzey, (SEM images of Mg-Cu/Pd thin film (a) as-deposited-surface, (b) as-deposited through thickness fracture surface, (c) after RT hydriding for 1 h under 5 bar hydrogen-surface, (d) after dehydriding at 250 °C for 1h under 0.1 mbar residual hydrogen)

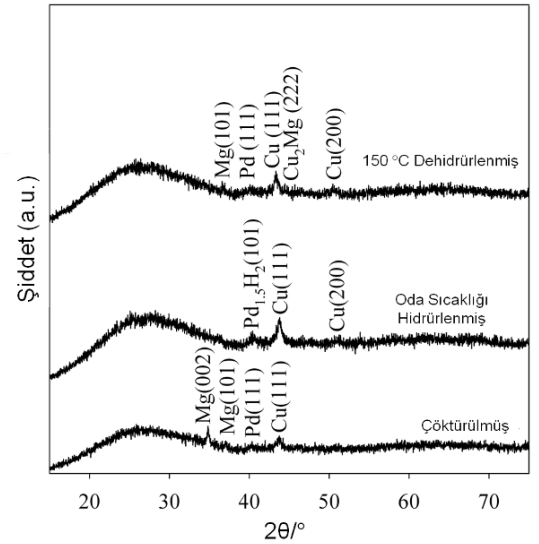
Daha önceden de bahsedildiği üzere, amorf yapıların hidrojeni kolaylıkla çözebildiği, yani çalışma açısından nitelendirilirse depoladığı bilinmektedir. Fakat genel olarak hidrojen amorf yapılarda kristalin yapılardaki gibi yeni bir hidrür fazı oluşturmamaktadır. Bu sebeple malzemenin hidrojen depolama davranışının XRD ile tespit edilmesi zorlaşmaktadır.

Mg-Cu-Al sisteminin denge olarak nereye gideceğini irdelemek için, yani denge fazlarının oluşmasını sağlamak üzere, çöktürülmüş film 400 °C'de tavlansmıştır. Ancak bu işlem beklenenin aksine bir faz ayrışımına neden olmamıştır. Mg:Cu:Ni = at. 34:33:33 ve Mg:Cu:Ni:Al = at. 25:25:25:25 kaynaklarının kullanılması ile elde edilen filmlerin yapısal özellikleri ve hidrojen depolama davranışları yukarıda verilen örneklere oldukça benzer olduğundan bu filmlerin ayrıntısının burada verilmesine gerek görülmemiştir.

Şekil 5 (a)–(d), Mg:Cu = at. 50:50 kaynağından buharlaştırma ile elde edilen Mg-Cu/Pd filminin SEM görüntülerini vermektedir. Çöktürülmüş filmin (a), üst yüzeyi incelendiğinde tane morfolojisinin alışlagelmiş kolonsal Mg hegzagonal plaka yapısından farklı olduğu görülebilmektedir (Léon ve diğ., 2003). Bakırın yapıya girmesi ile hegzagonal plaka morfolojisi kaybolmuş ve daha çok eş-eksenli, ≤ 100 nm boyutlu taneleri içeren bir yapı oluşmuştur. Aynı filmin kırılma yüzeyi görüntüsünde de kalınlık boyunca yüzeydekine benzer taneler ayırt edilebilmektedir, şekil 5 (b).

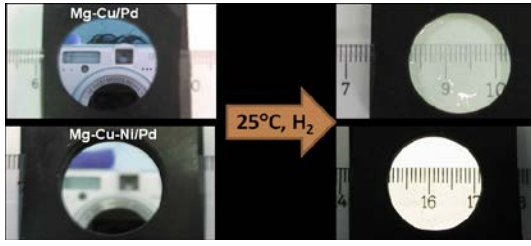
Mg-Cu/Pd ince filmi, oda sıcaklığında 5 bar H<sub>2</sub> atmosferinde bir saat boyunca hidrürleme işlemine tabi tutulmuş ve ardından 150 °C'de 0,1 mbar kalıntı H<sub>2</sub> atmosferinde yine 1 saat boyunca hidrojeni geri alınmıştır. Şekil 5 (c) ve (d)'de sırası ile bu filmin hidrojen depolama ve geri bırakma sonrası yüzeyleri görülmektedir. Her üç durum için yüzeyler karşılaştırıldığında, çöktürülmüş numune ile hidrürlenmiş numunenin yüzey morfolojilerinin birbirinden tamamen farklı olduğu görülmektedir. Hidrojen depolamaya eşlik eden hacim artışı filmde kabarmalara ve yer yer altlıktan kalkmalara neden olmaktadır. Filmdeki hidrojen geri alındığıdaysa, Şekil 5 (d)'den de açıkça görüldüğü üzere yapıda geri dönüşü olmayan bozulmalar meydana gelmektedir.

Filmin çöktürme ve hidrojenle reaksiyon sonrası ölçülen X-ışınları kırınımı Şekil 6'da verilmektedir. Çöktürülmüş filmde çok az miktarda serbest Mg ve Cu olduğu paternden anlaşılabilir. Ayrıca iç reaksiyonların herhangi bir intermetalik oluşumuna yol açmadıkları da açıktır. Film oda sıcaklığında hidrürlendiğinde Mg piki kaybolmakta ve filmde hidrojen geri alındığında bu pik tekrar paternde görülmektedir. Oda sıcaklığında hidrürleme sonrası Cu piki relatif olarak şiddetlenmektedir. 150 °C'de dehidrürleme ile bir miktar intermetalik oluşumunun gerçekleştiği ilgili paternden görülebilir.



**Şekil 6.** Mg:Cu = at. 50:50 kaynağı kullanılarak çöktürülen film ve bu filmin hidrojen depolama davranışını gösteren X-ışınları kırınımaları, (X-Ray diffraction patterns of thin film deposited from Mg:Cu =50:50 at. pellet in as-deposited, hydrided and dehydrided states)

Yukarıda değinilen noktalar, X-ışınları amorf yapıda çökmüş ya da hidrürleme ve iç reaksiyonlar sonucunda yapısal incelmeye gösteren filmlerde, hidrojen depolama davranışının kristalin yapılardakine benzer şekilde, X-ışınları ile takip etmenin güç olduğunu ortaya koymaktadır. Yapısal incelemedeki bu karmaşıklık yanında, Mg-esaslı metalik filmler, çöktürme ya da sonrasında oksitlenmediği takdirde kalınlığa da bağlı olarak, düşük optik geçirgenliğe sahip parlak ayna formunda oluşurlar. Fakat film hidrojen depoladığında bant enerji seviyelerindeki değişim miktarına bağlı olarak ışığı geçirebilen duruma dönüşür (Baldi ve diğ., 2008).



**Şekil 7.** Mg-Cu/Pd ve Mg-Cu-Ni/Pd filmlerde oda sıcaklığında hidrojen depolama ile optik geçirgenlikteki değişim, (*Optical switching in Mg-Cu/Pd and Mg-Cu-Ni/Pd thin films due to interaction with hydrogen at RT*)

Mg hidrürlendiği zaman  $MgH_2$  fazı oluşmakta ve bu durumda 5,6 eV'luk bant aralığı ile renksiz, yüksek geçirgenliğe sahip yalıtkan özellik göstermektedir (Alford ve Chou, 2003). Mg-Cu/Pd filmlerinde, hidrojen depolama sonrası optik geçirgenliğin nasıl değiştiğinin irdelenmesi amacıyla, UV-Vis spektrometresinde 200-1000 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik/emilim ölçümleri yapılmıştır. Çöktürülmüş durumda filmin görünür bölge için (380-750 nm) emilim sağladığı ve maksimum emilimin 570 nm dalga boyu civarında olduğu belirlenmiştir. Hidrojen depolama sonrasında emilim tüm dalga boylarında çöktürülmüş filme oranla oldukça önemli miktarda düşmekte fakat yaklaşık 480-650 nm dalga boyları arasında geçirgenlik % 20 değerlerine yaklaşmaktadır. Bu durum görünür bölgede yeşil-sarı ve turuncu ışığın aralığını kapsamaktadır. Nitekim filmler, hidrürleme sonrası çıplak gözle incelendiğinde pembe-sarı bir renk göstermektedirler.  $MgH_2$ 'nin renksiz olduğu dikkate alındığında bu rengin hidrojenle herhangi bir reaksiyona girmeyen bakır kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Filmlerin hidrojen depolama sonucunda optik geçirgenliklerinde meydana gelen değişim Şekil 7'de verilmiştir. Mg-Cu/Pd ve Mg-Cu-Ni/Pd filmleri çöktürülmüş durumda metalik parlak ayna formunda iken, hidrojen emilimi ile birlikte optik geçirgen duruma geldikleri şekilde görülebilmektedir. Bu durum, X-ışınları ile yapılan incelemelerde, çöktürülmüş ya da hidrürlenmiş numune paternlerinde bir fark gözlemlenememesine rağmen, filmlerde hidrojenin depolandığının da göstergesidir.

Yapılan bu tespitler çoklu sistemlerin daha kontrollü koşullarda çöktürülmesi gerekliliğini

işaret etmektedir. Bu nedenle çoklu sistemlerin sinterlenmiş tek bir kaynaktan buharlaştırılması yerine elementel halde farklı buharlaştırma kaynaklarından çöktürülmesinin, üretim/özellik kontrolü açısından daha uygun olacağı açıktır. Bu noktada amaç, her bir elementin farklı buhar denge basınçlarına sahip olmasından kaynaklanan ve film oluşumu sırasında meydana gelen faz ayrışmalarını engellemek ve homojen nano-yapılı malzeme üretmek olmalıdır.

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, Mg-esaslı ince filmleri amorf ve ya nano-yapılı üretmek amacıyla, ikili ya da çoklu sistemler şeklinde oluşturulan peletlerin buharlaştırma kaynağı olarak kullanılması ile ilgili bir yöntem üzerinde durulmuştur. Yöntem üç basamaktan oluşmaktadır:

i) *Buharlaştırma kaynaklarının, pres ile sıkıştırılmış eş-atomik kompozisyonlu tozların sinterlenmesi yoluyla üretimi*

ii) *Sinterlenen numuneden koparılan parçaların ısı buharlaştırılması ile ince filmlerin üretimi*

iii) *Filmlerin sabit basınç ve sıcaklık koşullarında Sievert tipi bir aparatta hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesi (çöktürülmüş, hidrojen depolanmış, hidrojenini geri bırakmış numunelerin X-ışınları paternlerinin karşılaştırılması)*

Yöntem, X-ışınları amorf yapıda ve oldukça incelmış tanelere sahip filmlerin üretiminde başarılı şekilde uygulanmıştır. Fakat hazırlanan kaynaklarda birbirinden çok farklı erime sıcaklıklarına sahip fazların varlığının, tamamıyla katı çözelti ya da intermetaliklerden oluşan karmaşık yapıyı kaynak üretimini engelleyebileceği görülmüştür. Bu nedenle çoklu sistemlerin sinterlenmiş tek bir kaynaktan buharlaştırılması yerine elementel halde farklı buharlaştırma kaynaklarından çöktürülmesinin, film yapısının kontrolü açısından daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Üretilen filmler, hidrojeni düşük sıcaklıklarda depolayabilmekte ve yine toz numunelere göre çok daha düşük sıcaklıklarda



(örn. 150 °C) geri bırakabilmektedirler. Diğer taraftan çalışma, bu tür filmlerde X-ışınları ile hidrürleme davranışı takibinin mümkün olmadığını ortaya koymuştur. Özellikle hidrojen emme ile yapıda daha da artan incelmelerin, tüm patenlerin X-ışınları amorf hale gelmesini sağladığı tespit edilmiştir. Bu sebeple yukarıda da örneklendiği üzere, malzemenin depolama özelliklerinin takip edilmesinde, filmin optik geçirgenliği ya da elektrik direncinde meydana gelen değişimleri hidrojenin emilmesi ya da geri

birakılması ile ilişkilendiren diğer dolaylı yöntemlerin kullanılması daha uygun olacaktır.

#### Teşekkür (Acknowledgements)

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan TÜBİTAK-MAG'a (Proje No'su 104M206) teşekkürlerimizi sunarız.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akyıldız, H., Çakmak, G., Tan, S., Öztürk, T., 2007, "A screening method for hydrogen storage alloys", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Vol. 31, No. 5, pp. 289-295.
- Akyıldız, H., Özenbaş, M., Öztürk, T., 2006, "Hydrogen absorption in magnesium based crystalline thin films", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 1379-1383.
- Akyıldız, H., Öztürk, T., 2010, "Hydrogen sorption in crystalline and amorphous Mg-Cu thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 492, No. 1-2, pp. 745-750.
- Alford, J.A., Chou, M.Y., "First principles study of the electronic structure and optical properties of MgH<sub>2</sub>", *Annual APS Meeting*, Austin-Philadelphia, USA, Abstract No. D25.002, 3-7 March 2003.
- Andreasen, A., Sørensen, M.B., Burkarl, R., Møller, B., Molenbroek, A.M., Pedersen, A.S., Vegge, T., Jensen, T.R., 2006, "Dehydrogenation kinetics of air-exposed MgH<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>Cu and MgH<sub>2</sub>/MgCu<sub>2</sub> studied with in situ X-Ray powder diffraction", *Applied Physics A- Materials Science & Processing*, Vol. 82, No. 3, pp. 515-521.
- Andrievski, R.A., 2011, "Hydrogen in metallic nano-materials", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 80, No. 9, pp. 855-868.
- Ares, J.R., Leardini, F., Díaz-Chao, P., Bodega, J., Koon, D.W., Ferrer, I.J., Fernandez, J.F., Sánchez, C., 2009, "Hydrogen desorption in nano-crystalline MgH<sub>2</sub> thin films at room temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 495, No. 2, pp. 650-654.
- Baldi, A., Borsa, D.M., Schreuders, H., Rector, J.H., Atmakidis, T., Bakker, M., Zondag, H.A., Van Helden, W.G.J., Dam, B., Griessen, R., 2008, "Mg-Ti-H thin films as switchable absorbers", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 12, pp. 3188-3192.
- Baldi, A., Gremaud, R., Borsa, D.M., Baldé, C.P., Van der Eerden, A.M.J., Kruijtzter, G.L., De Jongh, P.D., Dam, B., Griessen, R., 2009, "Nano-scale composition modulations in Mg<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>H<sub>x</sub> thin film alloys for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 3, pp. 1450-1457.
- Bao, S., Tajima, K., Yamada, Y., Jin, P., Okada, M., Yoshimura, K., 2008, "Optical properties and degradation mechanism of magnesiumniobium thin film switchable mirrors", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, No. 6, pp. 771-775.
- Baybörü, E., 2001, *Mechanical Milling of Magnesium Powders and Measurement of Their Hydrogen Sorption Kinetics*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bérubé, V., Radtke, G., Dresselhaus, M., Chen, G., 2007, "Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A Review", *International Journal of Energy Research*, Vol. 31, No. 6-7, pp. 637-663.
- Borsa, D.M., Baldi, A., Pasturel, M., Schreuders, H., Dam, B., Griessen, R., Vermeulen, P., Notten, P.H.L., 2006, "Mg-Ti-H thin films for smart solar collectors", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, No. 24, pp. 241910.
- Çakmak, G., Karoly, Z., Mohai, I., Öztürk, T., 2010, "The processing of Mg-Ti for hydrogen storage; mechanical milling and plasma synthesis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 19, pp. 10412-10418.
- Çakmak, G., Öztürk, T., 2011, "ECAP processing and mechanical milling of Mg and Mg-Ti powders: A comparative study", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, No. 16, pp. 5559-5567.
- Doppiu, S., Solsona, P., Spassov, T., Barkhordarian, G., Dornheim, M., Klassen, T., Suriñach, S., Baró, M.D., 2005, "Thermodynamic properties and absorption-desorption kinetics of Mg<sub>87</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>3</sub> alloy synthesized by reactive ball milling under H<sub>2</sub> atmosphere", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 404, pp. 27-30.
- Gautam, Y.K., Chawla, A.K., Walia, R., Agrawal, R.D., Chandra, R., 2011, "Hydrogenation of Pd-capped Mg thin films prepared by DC magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 14, pp. 6291-6295.

- Gremaud, R., Borgschulte, A., Lohstroh, W., Schreuders, H., Züttel, A., Dam, B., Griessen, R., 2005, "Ti-catalyzed  $Mg(AlH_4)_2$ : A reversible hydrogen storage material", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 404, pp. 775–778.
- Gremaud, R., Broedersz, C.H., Borsa, D.M., Borgschulte, A., Mauron, P., Schreuders, H., Rector, J.H., Dam, B., Griessen, R., 2007, "Hydrogenography: An optical combinatorial method to find new light-weight hydrogen-storage materials", *Advanced Materials*, Vol. 19, No. 19, pp. 2813–2817.
- Gummow, R.J., He, Y.H., 2010, "Morphology and preferred orientation of pulsed electrodeposited magnesium", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 4, pp. E45-E49.
- Güvendirren, M., Baybörü, E., Öztürk, T., 2004, "Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, No. 5, pp. 491-496.
- He, Y., Liu, Y., Zhao, Y., 2008, "The formation of  $MgH(2)$  nano-wires during the hydrogenation of Ti-doped Mg films", *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 46, pp. 465602.
- Higuchi, K., Kajioka, H., Toiyama, K., Fujii, H., Orimo, S., Kikuchi, Y., 1999, "In situ study of hydriding-dehydriding properties in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 293, pp. 484–489.
- Léon, A., Knystautas, E.J., Huot, J., Lo Rosso, S., Koch, C.H., Schulz, R., 2003, "Hydrogen sorption properties of vanadium- and palladium -implanted magnesium films", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 356, pp. 530-535.
- Léon, A., Knystautas, E.J., Huot, J., Schulz, R., 2002, "Hydrogenation characteristics of air-exposed magnesium thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 345, No. 1-2, pp. 158–166.
- Ölmez, R., Çakmak, G., Öztürk, T., 2010, "Combinatorial search for hydrogen storage alloys: Mg-Ni and Mg-Ni-Ti", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 21, pp. 11957-11965.
- Özgit, Ç., Akyıldız, H., Öztürk, T., 2010, "Isochronal hydrogenation of textured Mg/Pd thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 518, No. 17, pp. 4762-4767.
- Qu, J., Wang, Y., Xie, L., Zheng, J., Liu, Y., Li, X., 2009, "Superior hydrogen absorption desorption behavior of Mg thin films", *Journal of Power Sources*, Vol. 186, No. 2, pp. 515–520.
- Recham, N., Bhat, V.V., Kandavel, M., Aymard, L., Taracson, J.M., Rougier, A., 2008, "Reduction of hydrogen desorption temperature of ball milled  $MgH_2$  by  $NbF_5$  addition", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 464, No. 1-2, pp. 377–382.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkim, F., Hirscher, F., 2007, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 9, pp. 1121-1140.
- Tang, F., Parker, T., Li, H.F., Wang, G.C., Lu, T.M., 2008, "The Pd catalyst effect on low temperature hydrogen desorption from hydrided ultrathin Mg nanoblades", *Nanotechnology*, Vol. 19, No.46, pp. 465706.
- Vermeulen, P., Graat, P.C.J., Wondergem, H.J., Notten, P.H.L., 2008, "Crystal structures of  $Mg_yTi_{100-y}$  thin film alloys in the as deposited and hydrogenated state", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 20, pp. 5646–5650.
- Xin, G.B., Yang, J.Z., Wang, C.Y., Zheng, J., Li, X.G., 2012, "Superior (de)hydrogenation properties of Mg-Ti-Pd trilayer films at room temperature", *Dalton Transactions*, Vol. 41, No. 22, pp. 6783-6790.
- Xin, G.B., Yang, J.Z., Zhang, G.Q., Zheng, J., Li, X.G., 2012, "Promising hydrogen storage properties of and potential applications of Mg-Al-Pd trilayer films under mild conditions", *Dalton Transactions*, Vol. 41, No. 38, pp. 11555-11558.
- Yoshimura, K., Bao, S., Yamada, Y., Okada, M., 2006, "Optical switching property of Pd-capped Mg-Ni alloy thin films prepared by magnetron sputtering", *Vacuum*, Vol. 80, No. 7, pp. 684–687.