

Bi Katkılamanın Al-B İkili Alaşımının Hidrojen Üretim Performansına Etkisinin İncelenmesi

Harun EROL*¹

*¹ Kayseri Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, KAYSERİ

(Alınış / Received: 24.07.2022, Kabul / Accepted: 29.11.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2022)

Anahtar Kelimeler
Hidrojen Üretimi,
Al-B-Bi alaşımı,
Al Hidrolizi

Öz: Dünyada yaygın enerji kaynağı olarak kullanılmakta olan fosil yakıtlar giderek tükenmekte ve bu kaynakların maliyetleri de artmaktadır. Bu durum enerjinin alternatif, temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir sistemlerden elde edilmesini zorunlu hale getirmiştir. Alternatif ve temiz enerji kaynağı olarak hidrojen, geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda hidrojen yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, farklı şekilde ve amaçlarda kullanılabilirliği gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine uyan ikincil bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Alüminyum metali veya bu metalin alaşımı hidroliz yolu ile hidrojen gazı üretiminde sürdürülebilir enerji sistemlerinin geliştirilebilmesi için kullanılmaktadır. Bu çalışmada alkali çözelti içerisinde Al-B ikili ve Al-B-Bi üçlü alaşımlarının farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim performansı araştırılmıştır. Alaşımların döküm işlemleri argon atmosferi altında indüksiyon fırınında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ikili ve üçlü alaşımlardaki alüminyumun oranı ağırlık %99 civarındadır. Bi katkılı üçlü Al alaşımına ait hidroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar ikili Al-B alaşımının sonuçları ile kıyaslandığında çok yüksek hidrojen üretim hızları gözlenmiştir. Maksimum akış hızı değeri 40 °C'de Al-B ikili alaşımı için 1.65 ml/dk iken Al-B-Bi üçlü alaşımı için 135.75 ml/dk değerine yükselmiştir. Gaz salınım oranı Al-B ikili alaşımı için 40 °C'de 0.77 ml/dkcm² iken Al-B-Bi üçlü alaşımı için çok yüksek bir artış ile 63.58 ml/dkcm² değeri elde edilmiştir.

Effect of Bi Doping on Hydrogen Production Performance of Al-B Binary Alloy

Keywords
Hydrogen Generation,
Al-B-Bi Alloy,
Al Hydrolysis

Abstract: Fossil fuels, which are used as a common energy source in the world, are gradually depleting and the costs of these resources are increasing. This situation has made it necessary to obtain energy from alternative, clean, renewable and sustainable systems. As an alternative and clean energy source, hydrogen is accepted as the fuel of the future. At the same time, hydrogen is seen as a secondary energy source that fits the general characteristics of alternative energy sources such as having high energy density and usability in different forms and purposes. Aluminum metal or its alloy is used to develop sustainable energy systems in the production of hydrogen gas by hydrolysis. In this study, hydrogen production performance of Al-B binary and Al-B-Bi ternary alloys in alkaline solution at different temperatures was investigated. The casting processes of the alloys were carried out in an induction furnace under an argon atmosphere. The ratio of aluminum in the obtained binary and ternary alloys is around 99 wt.%. When the results obtained from the hydrolysis experiments of the ternary Al alloy are compared with the results of the binary Al-B alloy, very high hydrogen production rates were observed. While the maximum flow rate value was 1.65 ml/min for Al-B binary alloy at 40 °C, it increased to 135.75 ml/min for Al-B-Bi ternary alloy. While the gas evolution rate was 0.77 ml/mincm² at 40 °C for the Al-B binary alloy, a very high increase was obtained for the Al-B-Bi ternary alloy to 63.58 ml/mincm².

*İlgili Yazar, mail: harunerol@kayseri.edu.tr

1. Giriş

Dünya nüfusunun artması ve teknolojinin gelişerek daha uygun maliyetle geniş kitlelere ulaşması toplumların daha fazla enerji tüketimine yol açmaktadır. Fosil yakıtların tükeneceği göz önünde bulundurulursa yakın gelecekte insanlığın alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyacağı aşikardır. Fosil yakıtların çevre sorunlarına sebep olduğunu da değerlendirdiğimizde, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına olan ihtiyacımızın gün geçtikçe arttığını görmekteyiz. Yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları arasında Hidrojen diğer yakıtlar ile kıyaslandığında yüksek enerji yoğunluğu sebebiyle fosil yakıtlara en iyi alternatif olarak düşünülmektedir [1]. Hidrojen ekonomi konseptine göre gelecekteki küresel enerji taleplerinin esas olarak fosil yakıtlar yerine hidrojen yakıtı ile karşılanacağı öngörülmektedir [2]. Hidrojen ekonomisine başarılı bir geçiş için, bu teknolojinin sürdürülebilir, temiz ve ekonomik bir şekilde uygulanabilmesi adına öncelikle hidrojen üretim süreçleri geliştirilmeli ve iyileştirilmelidir [3].

Kimyasal reaksiyonlar ile hidrojen açığa çıkaran belirli metal reaktanları arasında alüminyum ve alaşımları, gelecekteki hidrojen üretimi için geçerli en uygun metallere biri olarak kabul edilmektedir. Son yıllarda alüminyum ve alaşımlarını bir enerji malzemesi olarak kullanma eğilimi artmıştır. Ayrıca hidrojen kaynağı olarak metal malzeme kullanılması bu malzemenin hidrojen üretimi ve enerji depolanması adına etkili, kullanıcı dostu ve güvenli olduğunu göstermiştir [3].

Hidrojen üretimi için hafif metaller ve bunların hidritlerinin su ile etkileşimine (hidroliz reaksiyonu) dayanan bir yöntem giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Hidroliz reaksiyonu günümüzde perspektif ve pratik olarak uygulanabilirlik açısından çok uygun kabul edilmektedir [4]. Alüminyumun hidroliz reaksiyonları CO₂ salınımı yapmayan minimum oranda zararlı çevresel etkiye sahiptir. Al-H₂O hidroliz reaksiyonu esnasında alüminyum oksit (Al₂O₃) ve alüminyum hidroksit (Al(OH)₃) bileşikleri oluşmaktadır. Halle-Heroult süreci ile oluşan Al₂O₃ bileşiminden Al elde edilerek geri dönüşüm yapmak mümkündür [5]. Ayrıca, elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılan Li-iyon pillerin kapasite problemlerinden dolayı menzil problemleri bulunmaktadır [5]. Bu problemi aşmak için yakıt hücreleri iyi bir alternatif olabilir. Sadece 4 kg ağırlığında bir alüminyum yakıt hücresi ile elektrikli bir aracın 400 km menzile ulaşması mümkündür [6].

Alüminyum, hidroliz reaksiyonları için çok uygun bir metal olmasına rağmen [3], alüminyumun su ile reaksiyonu, yüzeyinde bir oksit film oluşumu ile engellenir. Bunun üstesinden gelmek için reaksiyonun gerçekleştiği ortam koşulları düzenlenmeli ve/veya alüminyum aktivitesi farklı yöntemlerle iyileştirilmelidir (alaşımlandırma vb.). Bu yöntemler Al hidroliz performans iyileştirme işlemlerinde avantaj sağlayabileceği gibi dezavantajları da olabilir [7]. Ortam koşullarını düzenlemek için hidrojen reaktörlerinde sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) sulu çözeltileri gibi alkali ortamlar kullanılabilir. Güçlü alkali çözeltilerdeki hidroksit iyonları (OH⁻), alüminyum yüzeydeki koruyucu oksit filmini yok ederek AlO₂⁻ oluşturabilir. Bu nedenle alüminyum ve alaşımları alkali ortamda kolayca çözünür ve hidrojen üretimini sağlar [7]. Farklı alkali çözeltiler arasında hidroliz reaksiyonları için en çok tercih edilen alkali çözelti NaOH çözeltisidir [3]. Alkali çözücünün NaOH olması durumunda alüminyum ile reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



şeklinde reaksiyon serisi gerçekleşmektedir [3, 8, 9].

Reaksiyonun 1. adımında hidrojen oluşumu için tüketilen NaOH, 2. adımda NaAl(OH)₄ ayrışımı yoluyla yeniden üretilecektir. Böylece, aslında uygun şartlarda kontrollü bir reaksiyonda hidrojen üretimi için kullanılan hammadde Al ve su olacaktır (3.adım).

Alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakayı engellemek ve aktivitesini artırmak için bir diğer seçenek alüminyuma uygulanan çeşitli iyileştirme işlemlerdir. Alüminyumun içeriğini iyileştirme işlemlerinde alüminyumun tuzlarla veya seramiklerle bilyeli öğütülmesi pasif film oluşumunu azaltmak için kullanılmaktadır. Ancak, öğütme işlemi, karmaşık üretim sürecinin yanı sıra uzun zaman almaktadır. Ayrıca alüminyum yüzeyindeki tuzların su içinde çözünmesi gerektiği için aktif alüminyum tozlarının ilk evrede suyla reaksiyona girmesi zaman almaktadır [10]. Bir diğer iyileştirme çalışması ise alüminyum metaline farklı elementler katkılanarak alüminyum alaşımı yapmaktır. Diğer metaller ile alüminyumun katkılanması alüminyumun kimyasal olarak aktivitesini artırıp hidroliz performansını iyileştirmek ve yüzeyinde oluşan oksit tabakayı parçalamak için farklı elementlerin

katalitik etkilerinden faydalanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu katkılama işlemlerinde sıklıkla alüminyuma kıyasla düşük erime sıcaklığına sahip Ga, In, Sn, Zn, Bi, Mn, Sb and Mg gibi metaller kullanılmıştır [1, 11-21]. Bu çalışmalardan birinde Wang ve ark. oda sıcaklığında nötr suda gerçekleştirdikleri çalışmalarında, Al-Ga-In-Sn elementlerini kullanarak ürettikleri üçlü ve dördü alaşımların hidrojen üretim performanslarını incelemişlerdir. Elde ettikleri Al-Ga-In ve Al-In-Sn üçlü alaşımları için hidrojen verimlerini gözlemişlerdir. Al-In-Sn alaşımlarının daha hızlı bir hidrojen üretim hızına ve Al-Ga-In alaşımlarından daha yüksek verime sahip olduğunu gözlemişlerdir. Üçlü Al-Ga-In ve Al-In-Sn sistemine göre elde ettikleri dördü Al-Ga-In-Sn alaşımı ile hidrojen üretim özelliğini büyük ölçüde iyileştirmişlerdir [1]. Diğer bir çalışmada Parmuzina ve ark. elde ettikleri Ga-In (70:30) ve Ga-In-Sn-Zn (60:25:10:5) ötektik alaşım numuneleriyle yaptıkları çalışmalarında ötektik bileşime, reaksiyon sıcaklığına ve toz partikül boyutuna bağlı olarak alüminyum alaşımlarının aktivitesini ve suyun oksidasyon oranını incelemişlerdir. 20°C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C ortam(reaktör) sıcaklığında yaptıkları deneylerde farklı elementlerle aktive edilen ve toz formunda kullanılan alüminyumdan üretilen hidrojen gazı miktarını zamana bağlı olarak ölçmüşlerdir. Böylece, alüminyum metalinin galyum temelli sıvı ötektiklerle aktifleştirilmesinin, alüminyumun tane sınırlarında kristaller arası temasların tahrip olmasına ve ötektik ince film tarafından çevrelenerek alüminyum monokristal tozların oluşumuna yol açtığını göstermişlerdir. Bu şekilde aktif hale getirilen alüminyum tozları, düşük ve orta sıcaklıktaki yakıt hücrelerini beslemek için kullanılabilen hidrojeni açığa çıkaran su ile yoğun olarak oksitlendiği sonucuna varmışlardır [20]. Bir diğer çalışmada ise Zhang ve ark. farklı bileşimlere sahip Al-Sn bazlı alaşımları yüksek basınçlı bir torsiyon (HPT) yöntemi ile sentezlenmiştir. Farklı alaşım elementlerinin ve işlem basamaklarının alaşımların hidrojen üretim performansına etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan çinkonun, çukur (piting) korozyonunu teşvik ederek hidrojen üretim hızını ve verimini artırabildiğini göstermişlerdir. Ayrıca sudaki en yüksek reaktivite değerini ağırlıkça Al-%30Sn-%10Zn alaşımı için elde etmişlerdir. Al-%30Sn-%10Zn alaşımının ayrıntılı analizlerini yaptıklarında; alaşımda oluşan ultra ince taneciklerin ve faz karışımının hem nanogalvanik hücrelerin hem de çukur korozyonunun etkisiyle hidrojen üretim hızını arttırdığını göstermişlerdir [21]. Yine Zhang ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise farklı oranlardaki Al-Bi alaşımları ve Al-Bi-C bileşiklerini HPT yöntemi ile elde etmiş ve saf su içerisinde gerçekleştirdikleri hidroliz deneylerinde Bi elementini ağırlıkça %5-10-20-30 ve 40 oranlarında katkılamışlardır. Elde ettikleri sonuçlardan Bi ve C elementlerinin bileşik içerisindeki nanogalvanik hücrelerin etkisini artırılmasına, bileşikte çukur korozyon oluşumunun teşvik edilmesine ve kolay parçalanma ile aktif yüzey alanının artırılmasına sebep olduklarını ve bu sayede bileşiklerin hidrojen üretim performanslarının artmasına katkı sağladıklarını göstermişlerdir. En iyi hidrojen üretim performansını 10 dakikadan kısa bir sürede 333 K ortam sıcaklığında yaklaşık %100 bir verimle dakikada gram başına 270 ml hidrojen üretimi aldıkları Al-ağ.%30Bi-ağ.%10C bileşiğinden elde etmişlerdir [15].

Alüminyuma göre düşük ergime sıcaklığına sahip metallerin dışında yüksek ergime sıcaklığına sahip Cu, B, Si, Ni, Co gibi metaller de kullanılarak katkılama çalışmaları alüminyumun hidroliz performansını iyileştirmek amacıyla araştırmacılar tarafından çalışılmıştır [5, 7, 9, 22-24]. Bu çalışmalardan Kaya ve ark. Al-ağ.%2Zn alaşımına eser miktarda (ağ.%0.1-0.3 ve 0.5) metalik B katkılanması yapmış ve farklı sıcaklık (25, 50 ve 80 °C) ve farklı alkali ortamlarda(1, 3 ve 5M NaOH) hidroliz deneyleri yapmışlardır. 5M NaOH çözeltisinde 50 °C de sırası ile Al-2Zn-xB (x=0, 0.1, 0.3, 0.5) alaşımları için korozyon oranlarını sırası ile 3.92-4.78-5.29-5.97 mgdk⁻¹cm⁻² olarak bulmuşlardır. En iyi hidrojen üretim performansını 80 °C sıcaklıkta, 5M NaOH alkali çözelti içerisinde ağırlıkça Al-%2Zn-%0.5B alaşımından 13.48 mgdk⁻¹cm⁻² olarak elde etmişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada B elementinin katkılanması ile Al yüzeyinde oluşan pasif oksit filmin daha kırılğan ve daha gözenekli hale gelerek hidrojen üretim hızını artırdığı sonucuna varmışlardır [5]. Bir diğer çalışmada Kahveci, ikili Al-Sb ve üçlü Al-Sb-B(ağ.%0.5-1-2-3B) alaşımlarının hidrojen üretim performanslarını alkali ortamda (NaOH) farklı sıcaklıklarda incelemiştir. Al-Sb ikili alaşımına farklı oranlarda B katkılanmasının sonucunda elde ettiği üçlü Al-Sb-B alaşımlarının hepsinde farklı sıcaklık değerlerinde ikili Al-Sb alaşımına göre daha yüksek hidrojen üretim potansiyeli elde etmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre en yüksek hidrojen akış oranı 50, 60 ve 70 °C sıcaklık değerleri için sırası ile 13.04-33.69 ve 47.97 ml/dk değerlerinde Al-Sb-1B alaşımı için elde edilmiştir. Benzer şekilde bu bileşime ait ortalama gaz salınım oranları sırası ile 4.98-9.82 ve 16.78 ml/dkcm² olarak elde edilmiştir. Kahveci hidrojen akış oranının saf alüminyuma göre artmasında alaşımda oluşan Al-Sb ve Al-B intermetalik yapılarının etkisinin olduğunu göstermiştir[7]. Bu çalışmalardan görülüyor ki alaşım elementlerinin etkisi ile alüminyumun hidrolizi sırasında akış hızının arttığı ve buna bağlı olarak reaksiyon süresinin kısaldığı görülmektedir. Alaşım çalışmalarının hidroliz üzerindeki olumlu sonuçları pasif film yapısının değişimi, intermetalik bileşiklerin oluşumu ve aktif yüzey alanındaki artış gibi etkilere bağlanmaktadır.

Tüm bu çalışmalardan Al metaline B ve Bi elementleri ile alaşım oluşturulmasının hidrojen üretim performansı üzerinde olumlu etkileri olduğu görülmektedir. Ancak B elementinin hidrojen üretim çalışmalarında Bi ile birlikte katkılanıldığında ne gibi etkilerinin olduğu bilinmemektedir. Bu konuda bilimsel çalışmalara ihtiyaç olduğu görülmektedir. Bu çalışmada Al ile intermetalik bileşik oluşturabilen B elementi Al metaline katkılanarak elde edilen ikili Al-ağ.%0.1B alaşımı ve ikili Al-B alaşımında Al ve B oranı değiştirilmeden ağ.%1Bi katkılanarak elde edilen üçlü (Al-ağ.%0.1B+ağ.%1Bi) alaşımı elde edilmiştir. Bütün alaşımlar argon atmosferi altında çalışan vakum

indüksiyon fırınında döküm yapılarak üretilmiştir. Elde edilen bu alaşım numunelerinin hidrojen üretim performansları alkali ortamda (3M NaOH) ve farklı sıcaklık değerlerinde (40-50-60 °C) incelenmiştir. Alaşım numunelerinin bileşim analizleri ve görüntü alma işlemleri Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı olarak hidrojen üretim miktarları farklı çözelti sıcaklıklarında ölçülmüştür. Elde edilen verilerden alaşımlara ait Gaz Salınım Oranı (GSO), Korozyon Oranı (KO) ve Maksimum Akış Hızı (MAH) parametreleri hesaplanmıştır.

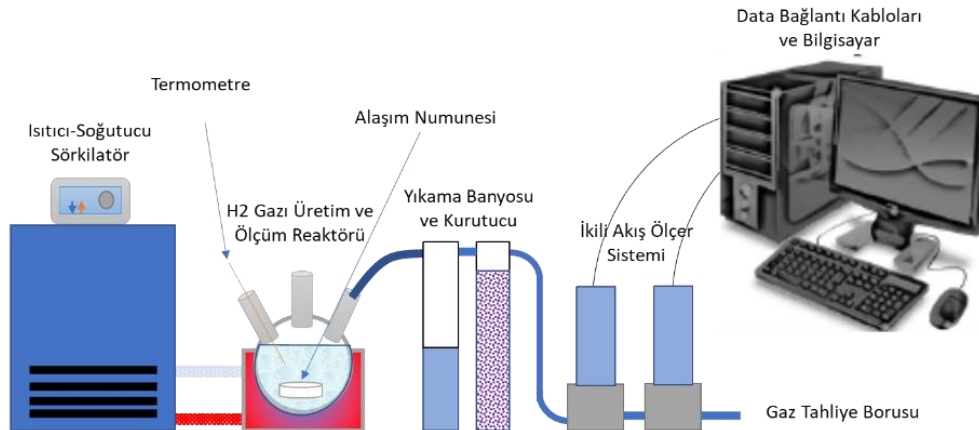
2. Materyal ve Metot

2.1. Numune Hazırlama Süreci

Al alaşımlarını oluşturan elementlerin kütleleri alaşımdaki oranlarına uygun olacak şekilde hassas terazi yardımı ile tartılmıştır. Tartılan yüksek saflıktaki alaşım elementleri kuartz tüp içerisinde argon atmosferi altındaki vakum indüksiyon fırınında eritilmiştir. Al alaşımına katılan B ve Bi elementleri çok az miktarda olduğu için alaşımın homojenliğinin sağlanması amacıyla eriyik alaşım yaklaşık 5 dk boyunca 700 °C'ye ayarlanan vakum indüksiyon fırınında oluşan manyetik alan etkisiyle karıştırılmıştır. Alaşım numunelerini oluşturmak ve eriyik alaşımı dökmek için 10 mm çapında ~150 mm uzunluğunda grafit döküm kalıbı hazırlanmıştır. Hazırlanan eriyik alaşım daha sonra vakumlu sıcak döküm fırınında alaşımın boşluksuz bir şekilde akması için 700 °C'ye kadar ısıtılan grafit döküm kalıbına dökülmüştür. Döküm işleminden sonra grafit döküm kalıbının kapağı kapatılarak döküm kalıbı oda sıcaklığında bulunan bir mermer blok üzerine bırakılarak serbest olarak doğrusal katılaştırılmıştır. Katılaştırma sonucunda kütlesi ~21 g, uzunluğu ~ 100 mm ve çapı 10 mm olan alaşımlar elde edilmiştir. Katılaştıran alaşım numuneleri kalıptan çıkartılarak Struers Minitom marka hassas kesme cihazında ~1.8 mm kalınlığında olacak şekilde eşit parçalara ayrılmıştır. Son olarak kesilen bu parçalar sırasıyla 1200-2400-4000 grid SiC zımpara kağıtları ile her iki yüzeyi de sulu zımparalama işleminden geçirilerek parlatılmıştır. İşlem sonrası her bir parçanın kütlesi ~0.37 g olacak şekilde tartılmış, ardından etanol ve ultrasonik banyoda ultra saf su ile temizlenerek hidroliz deneyleri için hazır hale getirilmiştir.

2.2. Hidrojen Gazı Ölçüm Sistemi

Alaşımların hidrojen gazı üretim ölçümleri Şekil 2.1'de gösterilen hidrojen gazı üretim sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde hidroliz reaksiyonunun gerçekleştirildiği ve üretilen hidrojen miktarının ölçüldüğü 4 boyunlu ve 100 ml kapasiteye sahip ceketli yuvarlak tabanlı bir şişe kullanılmıştır. Her bir ölçümde ceket içerisine 80 ml 3M NaOH çözeltisi kullanılmış ve her bir deney sonrasında çözelti yenilenmiştir. Ceket içerisindeki çözelti sıcaklığını istenilen ölçüm sıcaklığına getirmek için Polyscience marka bir ısıtıcı soğutucu sistem kullanılmıştır. Hidroliz reaksiyonu sırasında açığa çıkan gaz öncelikle yıkama banyosunda bulunan ultra saf suda yıkanmış ve ardından bir gaz kurutma sistemi yardımı ile kurutulmuştur. Çıkan hidrojen gazı miktarının anlık ve toplam ölçümleri Line Tech marka 2 l/dk ve 50 ml/dk'lık ikili akış ölçer sistemi ile ölçülmüş ve ölçülen değerler kaydedilmiştir. B ve Bi katkılı alaşım numunelerindeki anlık hidrojen üretim miktarları arasındaki fark çok büyük olduğundan akış ölçer sistemlerinin limitlerinin üstündeki ve altındaki değerleri herhangi bir veri kaybına uğramaksızın ölçebilmek amacıyla ikili kütle akış ölçer sistemi kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Hidrojen üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deneysel ölçüm sisteminin şematik gösterimi

2.3. Alaşım Karakterizasyonu

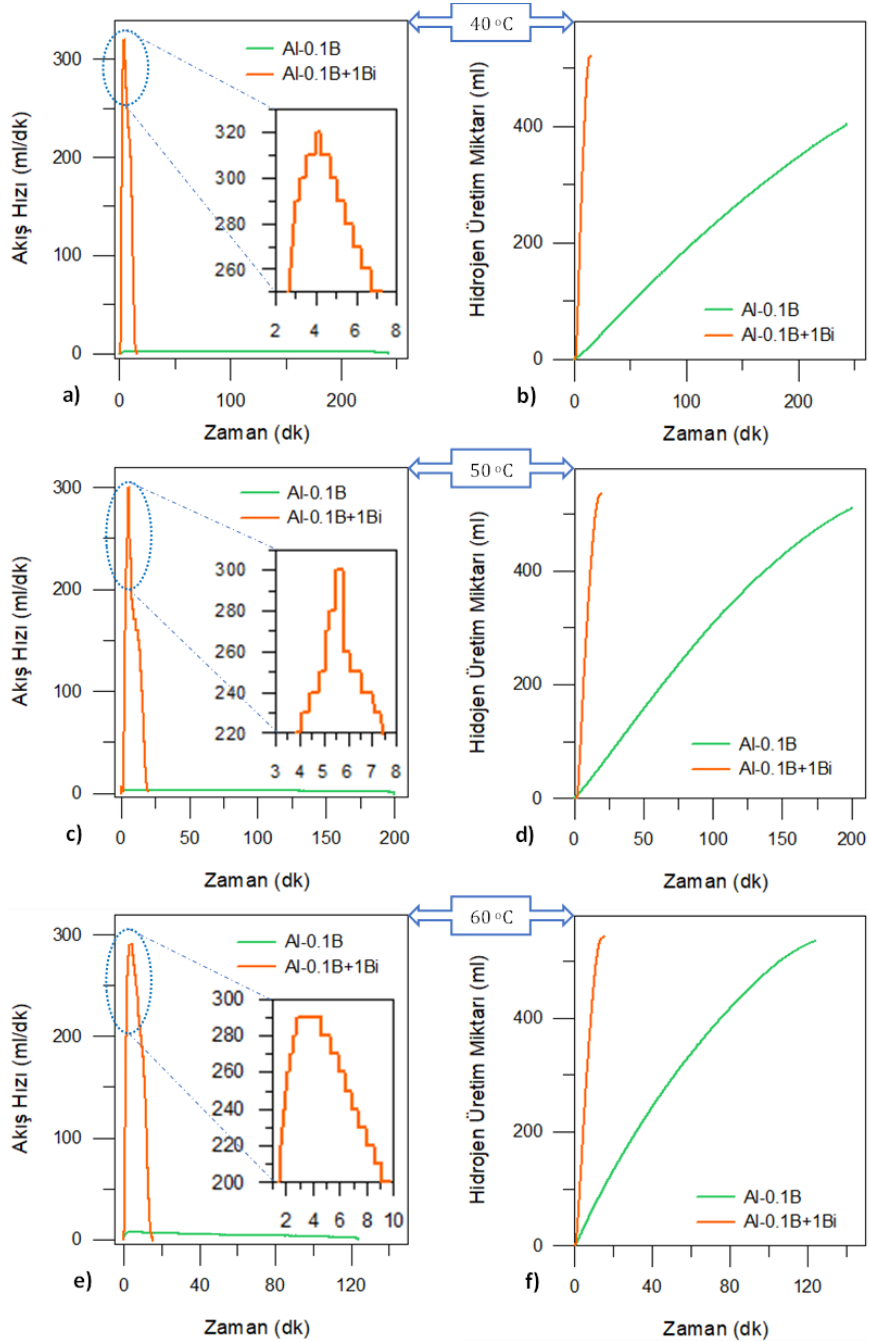
Hidrojen gaz ölçümleri gerçekleştirilen numunelerin korozyon sonrası yüzey yapılarının ve kimyasal bileşimlerinin saptanabilmesi için numuneler 40 °C'de yaklaşık 120 s boyunca 3M NaOH çözeltisinde korozyona uğratılmıştır. Korozyon sonrası numuneler ultra saf su ile temizlenerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin yüzey yapılarını gözlemek ve kimyasal bileşimlerini tespit etmek için FE-SEM (Zeiss Gemini 500) ve FE-SEM-EDX (EDAX Inc.) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Alaşımların Hidrojen Üretim Performansı

Al-ağ.%0.1B ikili ve Al-ağ.%0.1B+ağ.%1Bi üçlü alaşımlarının hidrojen üretim performansları 3M NaOH alkali çözelti içerisinde araştırılmıştır. Hazırlanan alaşım numunelerinin kalınlıkları 1.8 ± 0.01 mm, çapları 10 ± 0.01 mm ve yüzey alanları 2.135 ± 0.04 cm² olacak şekilde hazırlanmıştır. 3M NaOH sulu çözelti içerisindeki deneyler 40 °C, 50 °C ve 60 °C olacak şekilde 3 farklı ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her iki alaşıma ait zamana bağlı hidrojen akış hızı ve üretilen toplam hidrojen miktarları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Alaşım numunelerinin a) 40 °C, c) 50 °C ve e) 60 °C’deki hidrojen akış hızı grafikleri, b) 40 °C, d) 50 °C ve f) 60 °C’deki üretilen hidrojen miktarı grafikleri

Şekil 2.1a, c ve e’de görüleceği üzere artan sıcaklık değerleri ile Al-B ikili alaşımının akış hızı değerleri sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artmış ve sırasıyla 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklık değerleri için maksimum 2.07 ml/dk-3.35 ml/dk ve 7.51 ml/dk olarak elde edilmiştir. Burada görüldüğü üzere 40 °C sıcaklık değerinden 60 °C sıcaklık değerine çıkıldığında hidrojen akış hızı değeri 3.63 kat artmıştır. Aynı zamanda 40 °C sıcaklık değerinde yaklaşık 250 dk süren reaksiyon 60 °C sıcaklık değerine gelindiğinde yaklaşık 120 dk sürerek reaksiyon süresi neredeyse yarı yarıya kısalmıştır. Üçlü Al-B+Bi alaşımında ise Bi katkılananın Al-B ikili alaşımına göre akış hızında ve reaksiyon süresinde şaşırtıcı etkisi yine aynı grafiklerden görülmektedir. Üçlü alaşımında en yüksek akış hızı ve en kısa reaksiyon süresi 40 °C sıcaklık değeri için sırası ile 320 ml/dk ve 15.3 dk olarak elde edilmiştir. Bu değer 40 °C sıcaklık değerinde ikili Al-B alaşımına göre en yüksek akış hızında yaklaşık 155 kat artış ve reaksiyon süresinde ise yaklaşık 16 kat bir azalma sağlamıştır. Al-Bi alaşımlarda Bi elementinin reaksiyonu hızlandırıcı etkisi, Al-Bi nano boyutlu galvanik hücrelerin çözelti içerisinde hidroliz reaksiyonu esnasında yapı içerisinde oluşumu ve aktif yüzey alanındaki artış gibi nedenlerden kaynaklandığı literatürde yer almaktadır [15]. Bi katkısının sıcaklık artışı ile maksimum akış hızında azalmaya, hidrojen üretim miktarında ve reaksiyon süresinde ise artmaya sebep olduğu görülmektedir. Şekil 2.1 b, d ve f’de ise sırasıyla 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklık değerleri için zamana bağlı olarak her iki alaşıma ait üretilen toplam hidrojen miktarları görülmektedir. Her üç sıcaklık değerinde gerçekleşen reaksiyon sonuçlarına göre üçlü Al-B+Bi alaşımından üretilen toplam hidrojen miktarı hemen değişmemekle birlikte reaksiyon süresi sıcaklık artışı ile artmaktadır. İkili Al-B alaşımında ise 40 °C sıcaklık değeri için üretilen toplam hidrojen gazı miktarı 402.2 ml elde edilmişken 60 °C sıcaklık değerinde bu miktar 535 ml değerinde elde edilmiştir. Muhtemelen bu artış akış ölçerinin ölçüm sınırları ile ilgilidir. 40 °C sıcaklık değerinde hidrojen akış hızı zamanla oldukça yavaşlamaktadır ve bu akış hızı değerleri akış ölçerinin ölçüm sınırlarının (1 ml/dk-50 ml/dk) altına düştüğünden dolayı ölçülememektedir. Ancak 60 °C sıcaklık değerinde daha yüksek akış hızı elde edildiği için ölçülebilen toplam hidrojen miktarı daha fazla olmaktadır.

Elde edilen deneysel sonuçlardan her iki alaşıma ait GSO (Gaz Salınım Oranı), KO (Korozyon Oranı) ve MAH (Maksimum Akış Hızı) hesaplamaları yapılmıştır. Tablo. 2.1’ den görüldüğü üzere en yüksek GSO, KO ve MAH değerleri 40 °C sıcaklıkta üçlü Al-B+Bi alaşımından elde edilmiştir. 40 °C sıcaklık değerinde ikili alaşımında elde edilen KO değeri 0.53 ml/dkcm² iken Bi katkısı bu değeri 46.11 ml/dkcm² değerine çıkartıp korozyon oranında çok büyük bir artış sağlamıştır. Al-B ikili alaşımında ise en yüksek GSO, KO ve MAH değerleri 60 °C sıcaklık değerinde elde edilmiştir. Saf alüminyuma çok düşük oranda katkılanan (ağ.%0.1) B elementinin saf alüminyuma göre pozitif etkisi, Tablo 2.1’de verilen saf Al için 4M NaOH çözeltisinde 50 °C ve 60 °C sıcaklık değerlerinde elde edilmiş GSO ve MAH değerleri ile karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir [7]. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi 50 °C ve 60 °C sıcaklık değerlerinde saf Al için GSO değerleri sırası ile 0.91 ml/dkcm² ve 1.68 ml/dkcm² olarak elde edilmişken bu çalışmada Al-B ikili alaşımı için GSO değerleri sırası ile 1.19 ml/dkcm² ve 2 ml/dkcm² olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde 50 °C ve 60 °C sıcaklık değerlerinde saf Al için elde edilen MAH değerleri sırası ile 2.27 ml/dk ve 4.03 ml/dk iken bu çalışmada Al-B ikili alaşımı için sırası ile 2.27 ml/dk ve 4.03 ml/dk şeklinde elde edilmiştir.

Tablo 2.1. Alaşım numunelerinin farklı sıcaklık değerleri için elde edilen gaz salınım oranları, korozyon oranları ve maksimum akış hızları ve bu değerlerin literatür ile kıyaslanması.

| Alaşım | Çözelti Türü (NaOH) | Gaz Salınım Oranı (ml/dkcm ²) | | | Korozyon Oranı (mg/dkcm ²) | | | Maksimum Akış Hızı (ml/dk) | | |
|-------------|---------------------|---|---------|---------|--|-------|-------|----------------------------|---------|---------|
| | | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C |
| Saf Al | 4M | - | 0.91[7] | 1.68[7] | - | - | - | - | 2.27[7] | 4.03[7] |
| Al-0.1B | 3M | 0.77 | 1.19 | 2 | 0.53 | 0.82 | 1.39 | 1.65 | 2.54 | 4.27 |
| Al-0.1B+1Bi | | 63.58 | 57.87 | 53.45 | 46.11 | 40.53 | 37.58 | 135.75 | 123.55 | 114.13 |

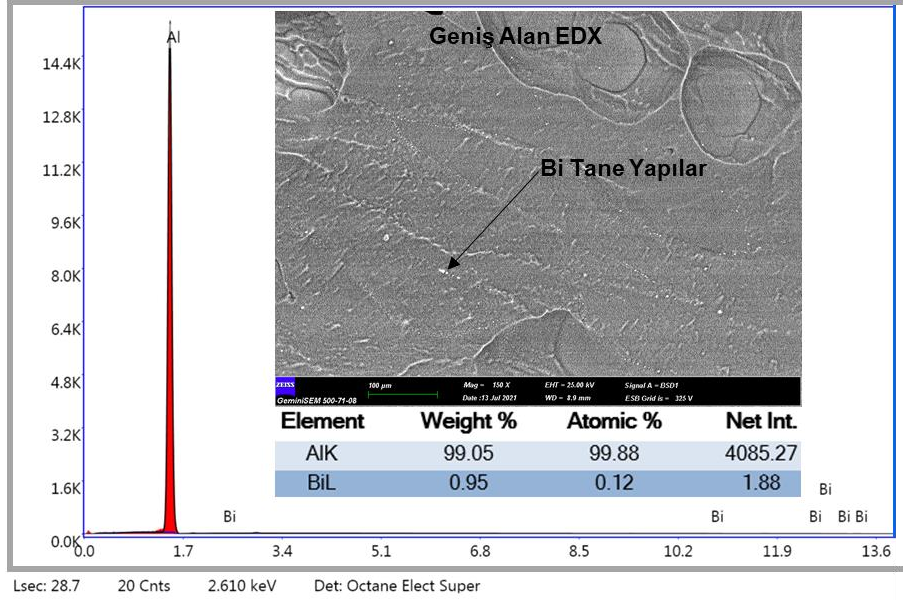
Al-0.1B alaşımına Bi katkılananın her üç sıcaklık değerinde de GSO ve KO’daki artışa etkileri muhtemelen hidroliz reaksiyonu esnasında yapı içerisinde Al-Bi galvanik hücrelerin oluşumu ve hidroliz esnasında aktif yüzey alanındaki artışlardan kaynaklanmış olabilir [15].

3.2. Alaşımların Yüzey Analizleri

Korozyon sonrası yüzeyin yapısı ve kimyasal analizi için Al-ağ.%0.1B+ağ.%1Bi üçlü alaşımı 180 s süresince 3M NaOH sulu çözeltisinde 40 °C sıcaklık değerinde korozyona uğratılmıştır. Yüzey görüntüsü 150 kat büyütülerek FE-SEM cihazıyla alınmıştır. Ayrıca FE-SEM-EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.1’de Al-0.1B+1Bi üçlü alaşımına ait yüzey görüntüsü, elementel analiz sonuçları ve pik şiddetlerinin dağılımını gösteren grafik yer almaktadır.

FE-SEM görüntüsü incelendiğinde Bi tane yapıları (beyaz renkli) Al matris içerisinde gözlenmektedir. Ayrıca Bi tanelerinin yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilediği gözlenmektedir. Geniş alan EDX analiz sonucuna göre

ağ.%0.95Bi tespit edilmiştir ve bu sonuç alaşımdaki deneysel Bi bileşimini yaklaşık olarak doğrulamaktadır. Fakat eser miktarda B elementi katkılı olduğu ve B elementinin atomik boyutunun oldukça küçük olduğu için FE-SEM-EDX analizinde B piki gözlenmemiştir. Bu durum muhtemelen B pik şiddetinin diğer elementler ile karşılaştırıldığında çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca numune yüzeyinde derin korozyon oyukları gözlemlenmemiştir. Genel olarak numunenin yüzeyi homojen bir şekilde korozyona uğramıştır. Ancak Bi tanelerinin çevresinde yüzey hafif derinleşerek taneler belirgin hale gelmiştir. Bu durum Bi tanelerinin muhtemelen numunenin aktif yüzey alanında ilave bir artış sağladığını düşündürmektedir. Bu analiz sonuçları üçlü alaşımın akış hızının yüksek olmasını destekler niteliktedir.



Şekil 2.1. Al-ağ.%0.1B+ağ.%1Bi alaşımına ait FE-SEM görüntüsü ve FE-SEM-EDX analiz sonuçları

4. Tartışma ve Sonuç

Vakum indüksiyon fırını içerisinde döküm yöntemi ile üretilen ikili Al-B ve üçlü Al-B+Bi alaşımlarının hidrojen üretim performansları 3M NaOH alkali çözelti içerisinde farklı sıcaklık değerleri için incelenmiştir. Öncelikle ikili Al-B alaşımında B katkısının hidrojen üretim performansına (GSO ve MAH değerlerine) etkisi literatürde neredeyse benzer şartlar altında elde edilmiş saf alüminyuma ait GSO ve MAH değerleri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda B katkısının hidrojen üretim performansına olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Sıcaklık artışı ile B katkılı ikili alaşımın hidrojen üretim performansları da beklenildiği gibi artmıştır. Bu artış hem akış hızı değerlerinde hem de hidrojen üretim miktarı değerlerinden görülmektedir.

İkili Al-B alaşımına Bi katkılananın pozitif etkisi de elde edilen sonuçlardan açık bir şekilde görülmektedir. Al-B alaşımının 40 °C'de korozyon oranı 0.53 mg/dkcm² iken bu değer Bi katkısı ile 46.11 mg/dkcm² değerine çıkmış ve korozyon oranını çok yüksek bir oranda artırmıştır. Bu artış üç sıcaklık değeri için de yüksek bir oranda gerçekleşmiştir. Bu artışın nedenleri hidroliz reaksiyonu esnasında yapı içerisinde Al-Bi galvanik hücrelerin oluşumu ve hidroliz esnasında aktif yüzey alanındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile hidrojen üretim miktarının yaklaşık 519 ml değerinden 542 ml değerine çıkması da sıcaklık artışı ile hidrojen üretim miktarının artabileceği gerçeğini göstermektedir.

Al-ağ.%0.1B ikili alaşımına ağ.%1Bi oranında katkı yapılarak yüksek akış hızı gerektiren hidrojen enerjisi uygulamalarında kullanılabilir alaşımlar oluşturulabilir. Sonuç olarak bu çalışmada Bi elementinin hidrojen üretim performansına olumlu katkısı görülmüş olup ileriki çalışmalarda daha geniş bir katkı aralığında performans değerlendirmesi için deneysel çalışmalar planlanmaktadır.

Kaynakça

- [1] H. Wang, Y. Chang, S. Dong, Z. Lei, Q. Zhu, P. Luo, Z. Xie, Investigation on hydrogen production using multicomponent aluminum alloys at mild conditions and its mechanism, International journal of hydrogen energy 38(3) (2013) 1236-1243.
- [2] W. Lattin, V.P. Utgikar, Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report, International Journal of Hydrogen Energy 32(15) (2007) 3230-3237.

- [3] H. Wang, D.Y. Leung, M. Leung, M. Ni, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, *Renewable and sustainable energy reviews* 13(4) (2009) 845-853.
- [4] B. Tarasov, V. Burnasheva, M. Lototskiy, V. Yartys, Methods for hydrogen storage and metallic hydrides application, *Int Sci J Alternative Energy Ecol ISJAEE* 12(32) (2005) 14-37.
- [5] M.F. Kaya, O. Kahveci, H. Erol, A. Akkaya, Effect of low B addition on Al-Zn alloy's hydrogen production performance, *international journal of hydrogen energy* 46(29) (2021) 15192-15202.
- [6] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*, World Scientific 2011, pp. 265-270.
- [7] O. Kahveci, Antimony and boron support to aluminum's hydrolysis performance and an application of PEM fuel cell, *Fuel* 324 (2022) 124782.
- [8] M.q. Fan, L.x. Sun, F. Xu, Experiment assessment of hydrogen production from activated aluminum alloys in portable generator for fuel cell applications, *Energy* 35(7) (2010) 2922-2926.
- [9] L. Soler, J. Macanás, M. Munoz, J. Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, *Journal of power sources* 169(1) (2007) 144-149.
- [10] T. Huang, Q. Gao, D. Liu, S. Xu, C. Guo, J. Zou, C. Wei, Preparation of Al-Ga-In-Sn-Bi quinary alloy and its hydrogen production via water splitting, *international journal of hydrogen energy* 40(5) (2015) 2354-2362.
- [11] M.-q. Fan, L.-x. Sun, F. Xu, Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation, *Energy Conversion and Management* 51(3) (2010) 594-599.
- [12] Y. Liu, J.c. An, W.z. Jin, J. Cui, W. Zhang, Insight into the effect of In addition on hydrogen generation behavior and hydrolysis mechanism of Al-based ternary alloys in distilled water—A new active Al-Ga-In hydrolysis hydrogen generation alloy, *International Journal of Energy Research* 43(15) (2019) 8973-8984.
- [13] D. Qiao, Y. Lu, Z. Tang, X. Fan, T. Wang, T. Li, P.K. Liaw, The superior hydrogen-generation performance of multi-component Al alloys by the hydrolysis reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 44(7) (2019) 3527-3537.
- [14] T. He, W. Chen, W. Wang, S. Du, S. Deng, Microstructure and hydrogen production of the rapidly solidified Al-Mg-Ga-In-Sn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 827 (2020) 154290.
- [15] F. Zhang, K. Edalati, M. Arita, Z. Horita, Fast hydrolysis and hydrogen generation on Al-Bi alloys and Al-Bi-C composites synthesized by high-pressure torsion, *International Journal of Hydrogen Energy* 42(49) (2017) 29121-29130.
- [16] M.-Q. Fan, F. Xu, L.-X. Sun, Hydrogen generation by hydrolysis reaction of ball-milled Al- Bi alloys, *Energy & fuels* 21(4) (2007) 2294-2298.
- [17] Y. Liu, X. Liu, X. Chen, S. Yang, C. Wang, Hydrogen generation from hydrolysis of activated Al-Bi, Al-Sn powders prepared by gas atomization method, *International Journal of Hydrogen Energy* 42(16) (2017) 10943-10951.
- [18] T. Wang, F. Xu, L. Sun, L. Miao, L. Liao, S. Wei, Q. Yin, K. Zhang, Y. Li, Y. Wu, Improved performance of hydrogen generation for Al-Bi-CNTs composite by spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 860 (2021) 157925.
- [19] X. Liu, P. Zhang, J. Xue, C. Zhu, X. Li, Z. Wang, High energy efficiency of Al-based anodes for Al-air battery by simultaneous addition of Mn and Sb, *Chemical Engineering Journal* 417 (2021) 128006.
- [20] A. Parmuzina, O. Kravchenko, Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water, *International Journal of Hydrogen Energy* 33(12) (2008) 3073-3076.
- [21] F. Zhang, K. Edalati, M. Arita, Z. Horita, Hydrolytic hydrogen production on Al-Sn-Zn alloys processed by high-pressure torsion, *Materials* 11(7) (2018) 1209.
- [22] O. Kahveci, M.F. Kaya, Hydrogen production from Al-Cu alloy using electric vehicle's waste DC motor coils, *International Journal of Hydrogen Energy* 47(24) (2022) 12179-12188.
- [23] H.-S. Yoo, H.-Y. Ryu, S.-S. Cho, M.-H. Han, K.-S. Bae, J.-H. Lee, Effect of Si content on H₂ production using Al-Si alloy powders, *International journal of hydrogen energy* 36(23) (2011) 15111-15118.
- [24] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy, *Applied Catalysis A: General* 252(1) (2003) 173-183.