

La-Mg-Ni-Co Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemi ile Sentezlenmesi ve  
Hidrojen Depolama Karakteristiklerinin Belirlenmesi

Nurten Başak Dürger

**DOKTORA TEZİ**

Metallerji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim 2019

Synthesis of La-Mg-Ni-Co Alloys by Electro-deoxidation Method and  
Determination of Their Hydrogen Storage Characteristics

Nurten Başak Dürger

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Metallurgical and Materials Engineering

October 2019

La-Mg-Ni-Co Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemi ile Sentezlenmesi ve Hidrojen  
Depolama Karakteristiklerinin Belirlenmesi

Nurten Başak Dürger

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilimi Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Anık

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

Ekim 2019

## ONAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Nurten Başak Dürger'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "La-Mg-Ni-Co Alaşımlarının Elektrodeoksidasyon Yöntemi ile Sentezlenmesi ve Hidrojen Depolama Karakteristiklerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Mustafa Anık

**İkinci Danışman** : -

**Doktora Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Mustafa Anık

**Üye** : Doç Dr. Hakan Gaşan

**Üye** : Prof. Dr. Ender Suvacı

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Nurşen Koç

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Emrah Dölekçekiç

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN  
Enstitü Müdürü



## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım klavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa Anık danışmanlığında hazırlamış olduğum “La-Mg-Ni-Co alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemi ile Sentezlenmesi ve Hidrojen Depolama Karakteristiklerinin Belirlenmesi” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamada yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 17/10/2019

Nurten Başak Dürger

İmza

## ÖZET

Sunulan çalışmanın amacı AB<sub>5</sub> ve AB<sub>3</sub> tipi hidrojen depolama alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmesidir. Çalışmada LaNi<sub>5</sub>, La(Ni<sub>0.1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) AB<sub>5</sub> alaşımları ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> AB<sub>3</sub> alaşımı başarılı bir şekilde elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen alaşımların elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristiği incelenmiştir.

La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> fazının La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşumunda terminal faz görevi gördüğü saptanmıştır. La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> aynı zamanda eriyik CaCl<sub>2</sub> ile reaksiyona girmekte ve indirgenmesi zorlu olan LaOCl fazını oluşturmaktadır. Bu henüz çok erken saatlerde bile oluşan LaNi<sub>5</sub> fazının dönüşümünün tamamlanmasını geciktirmektedir. X ışını kırınım pikleri La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>'un iki aşamada oluştuğunu göstermiştir. Öncelikle La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> LaNi<sub>5</sub>'e indirgenmekte, ardından LaNi<sub>5</sub> (NiMg)O katı eriyiği ile La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>'u oluşturmaktadır. Sonuç olarak yüksek indirgenme hızının elektro-deoksidasyonun sonlanması ve kalıntı LaOCl gibi problemlere yol açabileceği saptanmıştır. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımının üretiminde, LaOCl'un indirgenmesi proses parametrelerinin hassas bir şekilde kontrolü ile gerçekleştirilebilmiştir. Nihai AB<sub>3</sub> tipi yapı kalıntı LaNi<sub>5</sub> ile birlikte 10 saat elektro-deoksidasyon sonrasında elde edilmiştir.

Sonuçlar elektro-deoksidasyonun hidrojen depolama alaşımlarının üretiminde umut vadeden bir yöntem olduğunu göstermektedir. Co'nun Ni ile yer değiştirmesi AB<sub>5</sub> alaşımlarının deşarj kapasitesini arttırmıştır. LaNi<sub>5</sub>, La(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 223 mAhg<sup>-1</sup>, 282 mAhg<sup>-1</sup>, 314 mAhg<sup>-1</sup> ve 325 mAhg<sup>-1</sup>'dir. AB<sub>3</sub> yapısındaki La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımı ise 278 mAhg<sup>-1</sup> maksimum hidrojen depolama kapasitesi göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektro-deoksidasyon, hidrojen depolama, AB<sub>5</sub> alaşımları, AB<sub>3</sub> alaşımları.

## SUMMARY

The aim of the presented study was the production of AB<sub>5</sub> and AB<sub>3</sub> type hydrogen storage alloys via electro-deoxidation method. Specifically, LaNi<sub>5</sub>, La(Ni<sub>0.1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) AB<sub>5</sub> type alloys and La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> AB<sub>3</sub> type alloys were synthesized successfully via this method. Further, the electrochemical hydrogen storage properties of these alloys were characterized.

It was observed that La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> is a kind of the terminal phase leading to the formation of La-Ni and La-Mg-Ni phases. La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> reacted also with molten CaCl<sub>2</sub> to form LaOCl reduction of which was challenging. LaOCl retarded the formation of LaNi<sub>5</sub> during the electro-deoxidation. The X-Ray diffraction peaks indicated that the formation of La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> occurred in two steps. First La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> was reduced to LaNi<sub>5</sub>, then LaNi<sub>5</sub> reacted with (Ni-Mg-O) solid solution to form La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>. It was concluded that a high reduction rate might lead to problems like discontinuity in deoxidation and a sample structure with retained LaOCl. Experimental studies showed that the reduction of LaOCl was highly related to deoxidation kinetics. In the production of La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alloy, LaOCl reduction was achieved by fine tuning of the process parameters. The final AB<sub>3</sub> type structure was obtained with retained LaNi<sub>5</sub> after 10 hours electro-deoxidation.

Overall results of this study showed that the electro-deoxidation is a promising technique for the production of hydrogen storage alloys. Substitution of Ni with Co increased the discharge capacity of AB<sub>5</sub> alloys. LaNi<sub>5</sub> and La(Ni<sub>0.1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) alloys had a 223 mAhg<sup>-1</sup>, 282 mAhg<sup>-1</sup>, 314 mAhg<sup>-1</sup> and 325 mAhg<sup>-1</sup> maximum discharge capacities respectively. The maximum discharge capacity of La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alloy was 278 mAhg<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Electro-deoxidation, Hydrogen storage, AB<sub>5</sub> alloys, AB<sub>3</sub> alloys.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora eğitimim süresince beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ANIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte değerli yorumları ve yönlendirmeleri ile katkı sağlayan Prof. Dr. Ender SUVACI ve Doç Dr. Hakan GAŞAN'a teşekkür ederim. Her zaman yol gösteren koşulsuz destek veren hocam Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK'e, vizyonumu genişletme fırsatı sağlayan Prof. Dr. Efrain CARRENO MORELLI'ye teşekkür ederim. Çalışmalarımı destekleyerek tamamlanmasına imkan sağlayan İsmail İrfan AYHAN ve Caner GÜNEY'e; manevi desteklerinden ötürü Dr. Sinem KÜLTÜR, Helene STRESE, Dr. Öğr. Üyesi Neşe ÖZTÜRK KÖRPE ve Dilek DUR'a; deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Duygu ÖZDEMİR, Duygu AKPINAR, Dr. Alanur BİNAL AYBAR ve Can ÖZDEN'e teşekkür ederim. XRD analizlerinde verdikleri destekten ötürü Dr. Hakan ŞAHİN, Prof. Dr. Deniz UZUNSOY ve Züliyet ADIGÜZEL'e teşekkür ederim. Deney düzeneyine verdiği teknik destek ve gerçekleştirdiği Reitveld analizinden ötürü Akın ÖZCAN'a teşekkür ederim. Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan ESOGÜ BAP komisyonuna "201415C102" no'lu projeye verdikleri destekten ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Babam Nusret HATIRNAZ, annem Neşe HATIRNAZ ve abim Erdinç HATIRNAZ'a bana inandıkları ve benim kendime inanmamı sağladıkları için; ailem Hakkı, Hülya ve Emre DÜRGER'e verdikleri destek ve fedakarlıklar için; çalışmalarımın sonuna gelebilmemde en büyük destekçim ve motivasyonum olan eşim İsmail DÜRGER ve oğlum Demir DÜRGER'e sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	vi
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xvi
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	4
2.1. FFC Cambridge Prosesi .....	4
2.1.1. Hücre dizaynı (FFC hücreleri) .....	11
2.1.2. Elektrolit seçimi ve hazırlanması .....	12
2.1.3. Katot tasarımı .....	15
2.1.4. Anot malzemeleri.....	18
2.1.5. Elektro-deoksidasyon mekanizması.....	19
2.1.6. 3 Faz sınırı dinamik modelleri .....	23
2.1.7. Elektro-deoksidasyon prosesi ile alaşım üretimi.....	32
2.2. Hidrojen Depolama ve Metal Hidrürler .....	37
2.2.1. Hidrojen depolama alaşımları için ön koşullar .....	40
2.2.2. AB <sub>5</sub> alaşımları .....	40
2.2.2.1. <u>LaNi<sub>5</sub> alaşımlarında Co ilavesinin hidrojen depolama karakteristikleri üzerine etkisi</u> .....	46
2.2.3. AB <sub>3</sub> alaşımları .....	47
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	58
3.1. Elektro-deoksidasyon Deney Düzenegi .....	58
3.2. Metal Oksit Elektrotların Üretimi .....	59

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. Elektrolitin Hazırlanması .....	60
3.4. Elektro-deoksidasyon Prosesi .....	61
3.5. Karakterizasyon .....	61
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>63</b>
4.1. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x= 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) ve $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ Alaşımlarının Üretiminde Kullanılan Elektrolitin Ön Elektrolizi.....	63
4.2. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x: 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon ile Üretimi .....	64
4.2.1. Sinter yapısı .....	64
4.2.2. $\text{LaNi}_5$ alaşımlarının gelişimi.....	69
4.2.3. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x:0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının gelişimi.....	73
4.2.4. Üretilen $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x: 0, 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının hidrojen depolama karakteristikleri .....	85
4.3. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon ile Üretimi .....	88
4.3.1. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{NiO}$ sinter yapısı .....	88
4.3.2. La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşumu .....	94
4.3.2.1. <u>La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşum mekanizması</u> .....	104
4.3.3. Optimize edilmiş koşullarda $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ alaşımlarının gelişimi.....	118
4.3.4. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ alaşımlarının hidrojen depolama karakteristiği.....	125
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>128</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>130</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>138</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. TiO <sub>2</sub> 'nin kalsiyotermik reaksiyonu şematik gösterimi.....	7
2.2. Elektro-deoksidasyon hücresi şematik gösterimi.....	10
2.3. a) Elektro-deoksidasyon deney düzeneği b) elektro-deoksidasyon pilot üretim üst kısmı (d, e, f) diğer bir elektro-deoksidasyon deney düzeneği .....	12
2.4. a)900°C'de kalsiyum klorür eriyiği içerisinde b) 650°C'de lityum klorür eriyiği içerisinde tungsten çalışma elektrotu ile çevrimsel voltagram.....	15
2.5. Literatürde çeşitli çalışmalarda kullanılan katot tasarımları .....	17
2.6. 1173K'de Ti-Ca-O-Cl sistemi için E/pO <sup>2-</sup> diyagramı .....	22
2.7. a) eriyik içerisinde bulunan oksit pelet ve elektroliz hücresi b) yüzeyde 3PI ilerleyişi c) pelet içerisinde 3PI ilerleyişinin şematik gösterimi .....	23
2.8. W-SiO <sub>2</sub> elektrotunun şematik çizimi.....	25
2.9. W-SiO <sub>2</sub> elektrotunun SEM görüntüleri a) potansiyel uygulanmadan b) 0 ve 2.2 V arasında bir çevrim potansiyel uygulandığında (850°C'de CaCl <sub>2</sub> eriyiğinde) c-d) potansiyel uygulandıktan sonra .....	25
2.10. İletken/yalıtkan/elektrolit 3 faz sınırında elektrokimya incelemesi için oluşturulmuş ince tabaka modeli şematik gösterimi.....	26
2.11. Farklı potansiyelerde elektroliz süresi ile a) akım b) indirgenen alanın çapı arasındaki ilişki .....	29
2.12. Uygulanan elektrot potansiyeli ile a) indirgenen alanın çapı ve sürenin, V <sub>D</sub> =D/t ve b) akım ve sürenin VI =I/t, logaritmik ilişkisi .....	29
2.13. a) M (metal)/ MX (bileşik)/ elektrolit 3 faz sınırlarının penetrasyonu ile yalıtkan silindir elektrodun elektrkimyasal indirgenmesinin şematik gösterimi b) elektrik devresi simülasyonu. ....	32
2.14. LaNi <sub>5</sub> alaşımının ticari üretim yöntemi ve elektro-deoksidasyonla üretiminde akış şeması..	34
2.15. Elektro-deoksidasyon öncesinde a) NiO taneleri, b) 1,30 V, c) 1,50V, c) 1,75V'de 11 saat elektro-deoksidasyon uygulandıktan sonra elde edilen tanelerin SEM görüntüleri.....	36
2.16. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Mekanizması.....	38
2.17. LaNi <sub>5</sub> yüzeyinin şematik gösterimi.....	42

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.18. Hidrojenin oksit-Ni arayüzeyinde difüzyonunun şematik gösterimi.....	43
2.19. a) LaNi <sub>5</sub> kristal yapısı b) tetragonal ve c) oktahedral boşluklar.....	44
2.20. Hidrojen depolama sırasında katalitik etki.....	44
2.21. LaNi <sub>3</sub> şematik kristal yapısı.....	49
2.22. La-Mg-Ni sistemi için kristal yapı dizilimi şematik gösterimi.....	51
2.23. La-Mg-Ni sisteminde hidrojen depolama sonrasında kristal yapıda gerçekleşen hacim değişimi.....	57
3.1. Elektro-deoksidasyon prosesinde kullanılan hücre düzeneği.....	58
3.2. Elektro-deoksidasyon prosesi şematik hücre tasarımı.....	59
3.3. a) preslenmiş numuneler (b) sinterleme sonrası katot tasarımı.....	60
3.4. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x:0; 0,1; 0,2; 0,3) ve La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımlarının elektrolit kurutma prosedürü. .	60
4.1. Ön elektroliz işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.....	63
4.2. LaNi <sub>5</sub> üretimi için hazırlanan oksit karışımlarının farklı koşullarda sinterleme sonrası X-Işın desenleri.....	64
4.3. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x = 0,1; 0,2; 0,3) üretimi için hazırlanan La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO-CoO bileşimin sinterleme sonrası X ışını desenleri.....	65
4.4. CoO-NiO Faz diyagramı.....	66
4.5. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0; 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarını üretmek üzere 1200°C’de 2 saat süre ile sinterlenen La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO-CoO karışımından oluşturulan numunenin XRD sonuçlarında Co oranlarına bağlı olarak NiO piklerinin açılarındaki kayma.....	67
4.6. a) LaNi <sub>5</sub> ve La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x = 0,1(b); 0,2(c); 0,3(d)) alaşımlarının sinterleme sonrasında elde edilen SEM görüntüleri.....	68
4.7. LaNi <sub>5</sub> ’in elektro-deoksidasyon ile üretiminde reaksiyon yolu.....	70
4.8. LaNi <sub>5</sub> üretiminde sinterlenmiş numune ile 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numunelerin X-ışını desenleri.....	71
4.9. LaNi <sub>5</sub> üretiminde 8, 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numunelerin X-ışını desenleri.....	71
4.10. LaNi <sub>5</sub> üretiminde 20 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.....	72



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.11. LaNi <sub>5</sub> üretiminde (a) Sinterlenmiş, (b) 2 saat, (c) 6 saat, (d) 10 saat (1000X), (e) 10 saat (2000X) ve (f) 10 saat-yüzey (2000X) elektro-deoksidasyon yapılmış numunelerin SEM görüntüleri (20 kV). .....	73
4.12. 2 saat elektro-deoksidasyon sonrası La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının X-ışını desenleri. ....	76
4.13. 4 saat elektro-deoksidasyon sonrası La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının X-ışını desenleri. ....	76
4.14. 6 saat elektro-deoksidasyon sonrası La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının X-ışını desenleri. ....	77
4.15. 10 saat elektro-deoksidasyon sonrası La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının X-ışını desenleri. ....	77
4.16. 15 saat elektro-deoksidasyon sonrası La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının X-ışını desenleri. ....	78
4.17. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarının X-ışını desenleri. ....	78
4.18. Co-Ni faz diyagramı.....	79
4.19. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x:0; 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarında LaNi <sub>5</sub> pikinde kırınım açısındaki kayma.....	80
4.20. Elektro-deoksidasyon öncesinde ve sonrasında potanın görünümü. ....	81
4.21. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x:0,1) alaşımı için 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş oksit karışımı a) 1000X b) 2000X, 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası c) 1000X d) 2000X, 25 saat elektro-deoksidasyon sonrası e) 1000X f) 2000X SEM görüntüleri (20kV). ....	82
4.22. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x:0,2) alaşımı için a) 1200°C'de 2 saat süre sinterlenmiş oksit karışımı (1000X), 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası b), c), e) (1000X), f) 2000X, 25 saat elektro-deoksidasyon sonrası g) 1000X h) 2000X SEM görüntüleri (20kV). ....	83
4.23. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x:0,3) alaşımı için 1200°C'de 2 saat süre sinterlenmiş oksit karışımı a) 1000X b) 2000X, 20 saat süre ile elektro-deoksidasyon sonrası c) 1000X d) 2000X, 25 saat süre ile elektro-deoksidasyon sonrası e) 1000X f) 2000X SEM görüntüleri (20 kV). ...	84
4.24. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0; 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarında 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası elde edilen EDS analizleri. ....	85

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.25. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen $\text{LaNi}_5$ ve $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x= 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının şarjdeşarj çevrim sayısına bağlı olarakdeşarj kapasitesindeki değişim. ....	86
4.26. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilmiş $\text{LaNi}_5$ alaşımının 1., 7., 13. ve 30. çevrim şarj/deşarj eğrileri.....	87
4.27. $\text{LaNi}_3$ ve $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretimi için hazırlanan oksit toz karışımının $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterleme sonrası elde edilen X-Işın desenleri.....	89
4.28. NiO-MgO faz diyagramı .....	90
4.29. $\text{LaO}_{1.5}$ -MgO-NiO faz diyagramı.....	91
4.30. MgO ilavesi ile a) NiO, b) $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ve c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ piklerinde kayma.....	92
4.31. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretimi için hazırlanan $\text{La}_2\text{O}_3$ -MgO-NiO toz karışımının $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterleme sonrası elde edilen SEM görüntüleri a) 1500X b) 4000X (20kV).....	94
4.32. L1, L2, L3 numunelerinde sırasıyla 2 saat, 4 saat ve 15 saat elektro-deoksidasyon uygulandıktan sonra elde edilen X-Işın desenleri. ....	96
4.33. L1, L2 ve L3 deneylerinde elde edilen reaksiyon yolu. ....	97
4.34. L1 ve L2 numunelerinin ait akım-süre grafikleri a) 4 saat b) 30 dk elektro-deoksidasyon sürelerinde.....	98
4.35. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretiminde $740^\circ\text{C}$ 'de 4 saat elektrodeoksidasyona uğramış numunede taramalı elektron mikroskobu görüntüsü: a) sinter sonrası b) genel görüntü 50X c) kabuk bölgesi 1500X d), 4000X e) oksit bölgesi 1500X f) 4000X (20kV). ....	99
4.36. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretiminde $740^\circ\text{C}$ 'de 15 saat elektrodeoksidasyona uğramış numunede taramalı elektron mikroskobu görüntüsü: a) sinter sonrası 1500X b) genel görüntü 50X, c) kabuk bölgesi 1500X d) oksit bölgesi 1500X (20 kV). ....	100
4.37. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretiminde L4, L5, L6 ve L7 nolu numunelere sırasıyla 2 saat, 4 saat, 6 saat ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulandıktan sonra elde edilen X-Işın desenleri. ....	101
4.38. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretiminde L4, L5, L6 ve L7 deneylerinde elde edilen reaksiyon yolu. ....	102
4.39. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretiminde L1, L2 ve L5 numunelerinin elektro-deoksidasyonu sırasında elde edilen akım-zaman eğrileri.....	103
4.40. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ üretiminde $740^\circ\text{C}$ 'de 4 saat elektro-deoksidasyona (2,6- 2,8V aralığında) uğramış L5 numunesinde taramalı elektron mikroskobu görüntüsü: a) sinter sonrası b) yüzey altı 1500X c) 4000X d) merkez 4000X.....	104

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.41. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde a) 1200°C’de sinterleme sonrasında numune yapısı b) numunenin eriyiğe daldırılması sonrasında numune yapısı. ....	106
4.42. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde yüksek potansiyel uygulamasında a) deoksidasyon başlangıcında numune yapısı b) deoksidasyon sonrasında numune yapısı c) 4 saat deoksidasyon sonrasında numunenin stereo mikroskop görüntüsü. ....	106
4.43. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde daha yüksek aşırı potansiyel uygulanması ile numune yapısında gerçekleşen sonlanmış deoksidasyon mekanizması şematik gösterimi. ....	108
4.44. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde optimum potansiyel uygulamasında a) deoksidasyon başladığında b) deoksidasyon devam ederken c) deoksidasyon tamamlandığında numune yapısı. ....	108
4.45. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde ideal deoksidasyonda ile numune yapısında gerçekleşen mekanizma şematik gösterimi. ....	110
4.46. LaNi <sub>5</sub> ve La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretimi için hazırlanan oksit karışımlarının 1200°C 2 saat sinter sonrası elde edilen X-Işın desenleri. ....	113
4.47. 740°C’de 4 saat süre ile elektro-deoksidasyon yapılmış numunelerin X-Işın desenleri. ....	114
4.48. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde L8, L9 ve L10 numunelerine ait akım-süre grafikleri a) deoksidasyon süresince b) deoksidasyonun ilk 30 dakikasında. ....	115
4.49. 740°C’de 30 dk süre ile deokside edilmiş numunelere ait akım süre grafikleri. ....	116
4.50. 740°C’de 30 dk süre ile deokside edilmiş numunelere ait X-Işın desenleri. ....	117
4.51. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> üretiminde elektro-deoksidasyon sırasında gözlemlenen akım-süre grafiği. ....	119
4.52. 2, 4 ve 6 saat deoksidasyon sonrası elde edilen X-Işın desenleri. ....	120
4.53. 10, 15 ve 20 saat deoksidasyon sonrası elde edilen X-Işın desenleri. ....	120
4.54. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımlarının üretiminde 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında elde edilen XRD sonuçlarında gerçekleştirilen Reitveld analizi. ....	121
4.55. a) 500°C b) 750°C ve c)900°C’de hesaplanmış La-Mg-Ni faz diyagramı. ....	123
4.56. Optimum elektro-deoksidasyon koşullarında elde edilen La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> için reaksiyon yolu. ..	123
4.57. Optimum elektro-deoksidasyon koşullarında elde edilen La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> için sinter, 4 saat ve 20 saat deoksidasyon sonrası SEM görüntüleri. a) sinter sonrası b)genel görüntü c merkez 4 saat d) yüzey altı 4 saat e) merkez 20 saat f) yüzey altı 20 saat (20 kV). ....	124
4.58. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> elektrotunun şarj deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişim. ....	125

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli oksitlerin ergimiş klorürdeki elektrot potansiyelleri.....	11
2.2. Element ilavelerinin alaşımların elektrot performanslarına etkileri.....	45
2.3. AB <sub>3</sub> alaşımları için kristalografik parametreler.....	50
2.4. Literatürde La-Mg-Ni alaşımlarının üretimi ve hidrojen depolama özellikleri.....	52
4.1. Farklı kobalt içeriklerinde sinterleme sonrası elde edilen fazlar.....	65
4.2. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0; 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarını üretmek üzere 1200°C’de 2 saat süre ile sinterlenen La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO-CoO karışımından oluşturulan numunenin XRD sonuçlarında Co oranlarına bağlı olarak faz açılarında ve d mesafelerindeki değişim.....	66
4.3. Elektro-deoksidasyon sürelerine göre yapıda bulunan fazlar.....	70
4.4. Farklı deoksidasyon sürelerine göre yapıda bulunan fazlar.....	74
4.5. La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x=0; 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarında 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerinde Co oranlarına bağlı olarak LaNi <sub>5</sub> fazı açılarında ve d mesafelerindeki değişim.....	80
4.6. LaNi <sub>5</sub> ve La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x= 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarında elde edilen hidrojen depolama karakteristikleri.....	87
4.7. LaNi <sub>5</sub> ve La(Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> (x= 0,1; 0,2; 0,3) alaşımlarında latis parametreleri ve birim hücre hacmindeki değişim.....	88
4.8. LaNi <sub>3</sub> ve La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> hedef alaşımları için hazırlanan oksit karışımlarında sinterleme sonrası XRD analizlerinde NiO ve La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> piklerinde gözlemlenen 2θ açıları ve d mesafesi değerleri.....	93
4.9. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımının üretiminde deneysel çalışmada kullanılan numunelere ait kodlar ve proses parametreleri.....	95
4.10. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımının üretiminde L1, L2 ve L3 numunelerinin elektro-deoksidasyonu sonrası elde edilen fazlar.....	96
4.11. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımının üretiminde L4, L5, L6 ve L7 numunelerinin elektro-deoksidasyonu sonrası elde edilen fazlar.....	102
4.12. NiO’ın Ni’e indirgenmesi ile gerçekleşen molar hacim değişimi.....	105
4.13. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımının üretiminde deneysel çalışmada kullanılan numunelere ait kodlar ve proses parametreleri.....	112

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.14. La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımlarının üretiminde 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında elde edilen XRD sonuçlarında gerçekleştirilen Reitveld analizine göre ağırlıkça % faz miktarları.....	122
4.15. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında sentezlenen LaNi <sub>5</sub> ve La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub> alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri .....	126

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler**

h

**Açıklama**

Saat

V

Volt

**Kısaltmalar**

EDS

Enerji Dağılım Spektrometresi

IR

Dinamik Voltaj

XRD

X-Işını Kırınımı

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Toplumun sürdürülebilir gelişiminde enerji depolama ve çevrimi gibi temiz enerji teknolojileri önemli bir rol oynamaktadır. Fosil yakıtların tüm Dünya’da neden olduğu hava kirliliği ile baş etmede temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi en kritik konulardan birini oluşturmaktadır. Temiz enerji teknolojileri arasında elektrokimyasal teknolojiler en uygulanabilir, çevreye uyumlu ve sürdürülebilir olanlarıdır. Ulaşım, portatif/mikrogüç kaynakları gibi uygulamalarda ikincil (veya şarj edilebilir) bataryalar ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji teknolojileri kullanılmaktadır. Çeşitli uygulama alanlarındaki elektrokimyasal enerji cihazlarındaki enerji ve güç yoğunluklarındaki artan talep ile maliyet ve ömür gibi uygulanabilirliği ve ticarileşmesini kısıtlayan konularda daha fazla araştırma ve geliştirme yapılması gerekmektedir.

Hidrojen enerjisi, fosil yakıtlarının yerine kullanılabilecek en gelecek vadeden temiz enerji kaynaklarından biridir. Hidrojen depolama üç farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir: Bunlar i) basınçlandırılmış gaz ii) kriyojenik sıvı iii) metal hidrürler, karmaşık hidrürler ve karbon malzemeleri gibi katı yakıt şeklindedir. Hidrojen depolamada metal hidrürler üzerine daha derinlemesine araştırmalar yapılmıştır. Şarj edilebilir nikel-metal hidrür (Ni-MH) bataryalardaki nikel elektrot batarya kapasitesini belirlemektedir. Yine de, MH elektrotların enerji yoğunluğunu arttırmak bu gibi bataryaların performansını arttırmak için gereklidir.  $AB_5$  ( $CaCu_5$  tipi) ve  $AB_2$  ( $MgCu_2$  veya  $MgZn_2$  Laves fazı) hidrojen depolama alaşımları ile ilgili literatürde birçok çalışma vardır (Zhou vd., 2013; Tliha vd., 2007; Song vd., 2015; Tliha vd., 2010; Slepski v d., 2010; Kim vd., 1999; Ovshinsky ve Fetcenko, 2001; Ruiz vd., 2010).  $LaNi_5$  alaşımı teorik olarak 372 mAh/g maksimum hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Fakat gerçekte oksitlenme ve hacim değişimi gibi nedenlerden dolayı bundan çok daha düşük kapasitelere sahiptir.  $LaNi_5$  alaşımı Al, Co, Mn, Mo, Fe gibi alaşım element ilaveleri ile hidrojen depolama kapasiteleri ve kararlılıkları geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlar arasından Co’ın  $LaNi_5$ ’in kapasite koruma oranını olumlu etkilediği birçok çalışmada raporlanmıştır (Asona vd., 2003; Willems ve Buskow, 1987; Sakai vd., 1991; Liaoa vd., 2004). Yapısında  $AB_5$  ve  $AB_2$  birimlerini bulunduran  $AB_3$  alaşımları ise günümüzde  $AB_5$  alaşımlarından daha iyi hidrojen depolama karakteristikleri ile ilgi çekmektedir.  $AB_3$  ( $PuNi_3$  tipi) bileşiğinin yapısı  $AB_5$  ve  $AB_2$

birimlerinin bir araya gelmesi ile elde edilmektedir. Literatürde  $\text{LaNi}_3/\text{CaNi}_3$  ve  $\text{AB}_3$  (A: Dy, Er, Tb, Gd; B: Fe veya Co) fazlarının hidrürleme karakteristikleri üzerine yapılan çalışmalar  $\text{AB}_3$  alaşımlarının  $\text{LaNi}_5$ 'ten daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir Oesterreicher vd., (1976); Oesterreicher vd., (1980); Takeshita vd., (1974); Bechman vd., (1976). Yeni nesil Ni-MH bataryaları günümüzde nadir toprak, magnezyum ve geçiş metallere oluşan  $\text{AB}_{3-4}$  tipi kompozit malzemelerden elde edilmektedir. Bu elektrot malzemeleri 2004 yılında Sanyo Elektrik Ltd. üreticisinin bataryalarda kullanması ile ticarileşmiş ve AA (2700mAh) ve AAA (1000 mAh) ölçülerinde Ni-MH bataryaları olarak piyasaya sunulmuştur (Garche, 2009).  $\text{AB}_3$  alaşımları arasında ise yüksek hidrojen depolama kapasitesi ile  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımı dikkat çekmektedir.

Ticari hidrojen depolama alaşımları ergitme yöntemi ile alaşımlandırılmaktadır. Bu yöntemde alaşım elementlerinin ayrı olarak ekstraksiyonu sonrasında vakum altında ergitme alaşımlandırma ve döküm gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile üretimde metallere ergime sıcaklığı farklılıkları nedeni ile alaşım tasarımında kısıtlamalar bulunmaktadır, aynı zamanda alaşımlarda homojen yapının elde edilmesi oldukça zordur. Yapının homojenize edilmesi için uzun sürelerde ısı işleme ihtiyaç vardır. Daha sonrasında üretilen ingotlar toz haline getirilerek negatif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu tip çok aşamalı proseslerde enerji tüketimi oldukça yüksek ve üretim hızı yavaştır. La-Mg-Ni sistemlerinde olduğu gibi ergime sıcaklıkları birbirinden farklı metallere alaşımlandırılmasında ise düşük ergime sıcaklığına sahip metalin buharlaşması gibi sorunlar yaşanmaktadır. Açıkça görülmektedir ki hidrojen depolama alaşımlarının üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve daha etkili üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Elektro-deoksidasyon yöntemi alaşım üretiminde oksit karışımlarının eriyik tuz içerisinde indirgenmesi ile daha ekonomik ve kolay bir yol sunmaktadır. Literatür araştırmaları  $\text{ReNi}_5$  tipi alaşımların elektro-deoksidasyon ile üretiminin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Qui vd. (2006)  $850^\circ\text{C}$ 'de eriyik tuzda  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ve  $\text{NiO}$  oksit karışımından  $\text{TbNi}_5$  alaşımını üretmiş ve indirgenme mekanizmasını araştırmıştır. Ji vd. (2010) eriyik  $\text{LiCl}$  içerisinde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ve  $\text{NiO}$  karışımının elektrokimyasal indirgenmesi ile  $\text{NdNi}_5$  alaşımını elde etmiştir. Zhu vd.  $\text{LaNi}_5$  hidrojen depolama alaşımını elektro-deoksidasyon yöntemi ile elde etmiştir. Zhao vd. (2009)  $\text{CeNi}_5$ 'in elektrokimyasal üretimini raporlamış ve sinterleme sıcaklığı, deoksidasyon potansiyeli ve sıcaklığı gibi proses



parametrelerinin etkileri üzerine çalışmıştır. Bazı araştırma grupları ise ergimiş tuzda elektrokimyasal olarak Ce, CeNi<sub>5</sub>, La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>5</sub> ve Nd-Ni elde etmiştir (Zhao vd., 2009; Claux vd., 2011; Yasuda vd., 2013)

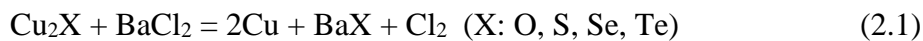
Bu çalışmada AB<sub>5</sub> tipi LaNi<sub>5</sub>, La(Ni<sub>01-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) ve AB<sub>3</sub> tipi La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> hidrojen depolama alaşımlarının elektro-deoksidasyon ile üretimi ve hidrojen depolama karakteristiklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Alaşımların elektro-deoksidasyon ile üretiminde indirgenme mekanizması üzerine durulmuştur. Co ilaveli LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımları ilk defa bu çalışmada elektro-deoksidasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Çalışma toplam beş bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde genel giriş yapıldıktan sonra ikinci bölümde elektro-deoksidasyon yöntemi tanıtılmış ve mekanizması üzerine durulmuştur. Yine ikinci bölümde hidrojen depolama ve hidrojen depolama alaşımları hakkında literatürden edinilen bilgiler sunulmuştur. Üçüncü bölümde tezin konusunu oluşturan elektro-deoksidasyon yöntemi ile LaNi<sub>5</sub>, La(Ni<sub>01-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımlarının üretiminde ve karakterizasyonunda kullanılan meteryal, yöntemler ve parametrelerden bahsedilmiştir. Dördüncü bölümde AB<sub>5</sub> ve AB<sub>3</sub> alaşımları ayrı bölümlerde ele alınmıştır. AB<sub>5</sub> alaşımlarının üretimi ve Co ilavesinin deoksidasyon mekanizması ve hidrojen depolama karakteristiğine etkisi incelendikten sonra sonra La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımlarının üretiminde yüzey kaplanması, kalıntı fazlar gibi konulara açıklık getirilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

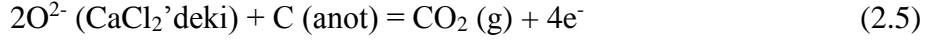
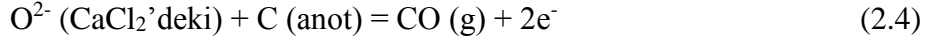
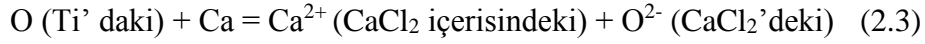
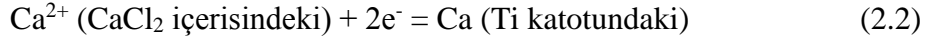
### 2.1. FFC Cambridge Prosesi

Elektrik akımının metalürjik bir araç olarak kullanımı 19. yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır. 19. yüzyıl başlarında galvanik hücrede alkali metallerin kendi eriyik tuzlarından indirgenebilecekleri keşfedilmiştir (Dirks, 1863: Abdelkader vd.den (2013)). İlk endüstriyel elektrolitik hücre 1869 yılında bakır elektrolitik arıtımı için Swansea’de kurulmuştur. 1886 yılında ergimiş  $Al_2O_3$  içeren kriyolit ( $Na_3AlF_6$ ) banyosunun elektrolizi ile alüminyum üretimi konusunda patent yayınlanmıştır. Yıllar geçtikçe metallerin elektrokimyasal tekniklerle üretimi ve saflaştırılmasında hatırı sayılır gelişmeler kaydedilmiştir (Habashi, 1997: Abdelkader vd.den (2013)).

Elektrolitik arıtma sıklıkla kullanılan elektro-metalürjik bir tekniktir. Geleneksel olarak elektro-arıtma saf olmayan metalin anodik olarak çözdürülerek safsızlaştırılması ve katotta birikmesidir. Ward ve Hoar (1961) ilk defa oksijen gibi metalik olmayan empüritelerin katodik rafinasyon tekniği ile metalden koparılabilceğini raporlamıştır. Elektrokimyasal teknik ile çözülmüş oksijen, kükürt, selenyum, tellür ergimiş bakırdan kolayca giderilmiştir. Deoksidasyon hücresinde ergimiş baryum klorür elektrolit olarak, karbon anot olarak kullanılmıştır. Oksijen ve diğer metalik olmayan safsızlıklar  $BaCl_2$ ’nin ayırma potansiyelinin üzerinde bir potansiyel uygulanarak katottan uzaklaştırılmıştır. Oksijen (S, Se veya Te) ve uygulanan potansiyelle katotta biriken baryum metali arasındaki kimyasal reaksiyon oksijen gidermenin mekanizması olarak düşünülmektedir. Toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir (Abdelkader vd., 2013).



Daha sonra Okabe vd. (1996) aynı yöntemi kullanarak titanyum ve diğer reaktif metallere atomik oksijeni katodik olarak ayırmıştır. Titanyum katot ve karbon anot arasında uygulanan 3V’luk sabit voltaj altında deokside edici kalsiyum (2.1)’e göre katotta oluşmaktadır. Kalsiyum daha sonra (2.2) ile titanyumu deokside ederek oksijen iyonlarını sistemden CO veya  $CO_2$  gazları olarak (2.3) ve (2.4)’e göre uzaklaştırmaktadır.



FFC Cambridge prosesi katodik arıtma tekniği ile birçok benzer yöne sahiptir. Bundan dolayı öncelikle bu prosesin anlaşılması faydalı olacaktır. Deoksidasyon reaksiyonlarında oksijen giderilmesi oksijen potansiyeli metal/oksit numuneden daha düşük olan bir çevrede gerçekleşmektedir. Bu koşula ulaşmak için birçok yöntem bulunmaktadır, en yaygın kullanılanı, dış indirgeyici ajanın kullanımınıdır. Örnek olarak metal/oksit'te bulunan oksijen, indirgeyici ile kimyasal reaksiyonu sonucunda aşağıdaki eşitlikler gerçekleşir (Mohandas ve Fray, 2004).



M(O) içerisinde çözülmüş oksijen bulunan metal, R indirgeyici, RO oksit üründür. Tipik reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir.



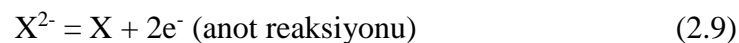
Metaldeki denge oksijen konsantrasyonu termodinamik olarak aşağıdaki eşitlikle açıklanmaktadır.

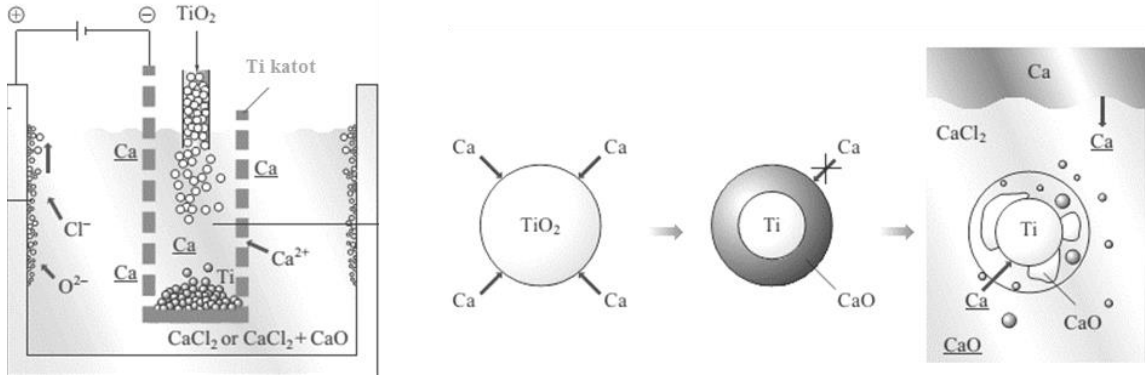
$$[\text{O}] = (a_{\text{CaO}}/a_{\text{Ca}})(1/\gamma_{\text{O}}) \exp (\Delta G^{\circ}/RT) \quad (2.8)$$

$\Delta G^{\circ}$  (2.7) nolu reaksiyonun standart serbest enerji değişimi,  $a_{\text{CaO}}$  ve  $a_{\text{Ca}}$  sırasıyla kalsiyum oksit ve kalsiyumun aktiviteleri ve  $\gamma_{\text{O}}$  metalde bulunan oksijenin aktivite katsayısıdır. (2.8) nolu eşitlikte açıkça görülmektedir ki belirli bir sıcaklıkta metalde elde edilebilecek minimum oksijen konsantrasyonu kalsiyum oksit ve kalsiyumunun aktivite oranları ( $a_{\text{CaO}}/a_{\text{Ca}}$ ) ile doğru orantılıdır. Bu oranın düşük olması ile daha etkili bir deoksidasyon gerçekleştirilir. Ortamda dış indirgeyici bulunması durumunda (2.7) nolu eşitlikte örneklendiği gibi CaO oluşur ve birim aktivitede metal yüzeyinde kalın bir

kaplamaya neden olabilir. Bu kalın tabaka oksijen içeren metalin indirgeyici ile temasına engel olur ve  $a_{CaO}/a_{Ca}$  değeri yükselir ( $a_{CaO}/a_{Ca} \gg 1$ ). Bu koşullarda termodinamik olarak belirlenen konsantrasyonlara ulaşılamaz. Örnek olarak  $TiO_2$ 'nin kalsiyotermik indirgenmesi durumunda, termodinamik olarak ~500 ppm olarak hesaplanırsa da kinetik faktörler oksijen saflığını birkaç bin ppm' de sınırlandırır.  $a_{CaO}/a_{Ca}$  oranı deoksidasyon reaksiyonunun  $CaO$  ve  $Ca$ 'un çözünebileceği bir ortamda gerçekleştirilerek düşük tutulabilir. Toprak alkali metal klorürleri, özellikle  $CaCl_2$  ve  $BaCl_2$  ilgili metal oksitleri çözebilmektedir. Böylece deoksidasyon prosesleri için uygun eriyik tuz ortamı sağlamaktadırlar. Ergimiş kalsiyum klorür  $900^\circ C$ 'de yaklaşık molce %20  $CaO$  (Threadgill, 1965; Wenz vd., 1969; Perry ve McDonald, 1985) ve %2-4 (Peterson ve Hinkebein, 1959; Sharma, 1970; Zaisteve ve Mogutnov, 2001) kalsiyum çözmektedir.  $CaO$ 'in yüksek termodinamik kararlılığı kalsiyum klorür eriyiğinin bir diğer lehine faktördür. Böyle bir ortamda gerçekleşen deoksidasyon prosesinde metal üzerindeki  $CaO$  tabakası erir ve indirgenmiş metal üzerindeki bariyer ortadan kalkar. İndirgeyici ( $Ca$ ) de eriyik içerisinde çözünebilir bu reaksiyon alanına çok daha rahat ulaşabilmesini sağlar. Eğer eriyik kalsiyumca doyarsa,  $a_{Ca}=1$  olur. Bu durumda  $a_{CaO}/a_{Ca} < 1$  olur ve deoksidasyon daha etkili olur. Tipik bir örnek olarak  $TiO_2$ 'in kalsiyotermik indirgenmesi şematik olarak Şekil 2.1 gösterilmiştir (Hu ve Chen, 2017). Şekil 2.1'de şematik olarak anlatılmakta olan  $TiO_2$ 'nin kalsiyotermik reaksiyonunda  $Ca$ ,  $TiO_2$  ile reaksiyona girer ve  $CaO$  oluşur, oluşan  $CaO$   $Ti$  metalinin etrafında bir kabuk oluşturur. Bu kabuk  $Ca$ 'un daha fazla katot ile reaksiyona girmesini engeller. Fakat kalsiyumca doymuş eriyik içerisinde, deoksidasyon sonucunda oluşan  $CaO$  eriyik içerisinde çözünür ve böylece deoksidasyonun devamlılığı sağlanmış olur.

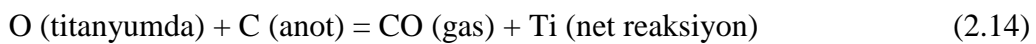
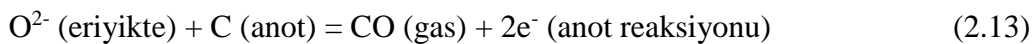
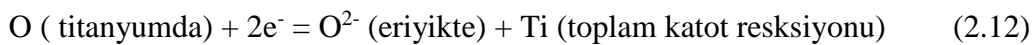
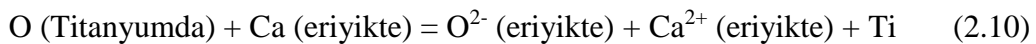
Chen ve Fray (2001a) oksijen, selenyum ve tellür içeren ergimiş bakır ile benzer bir deney gerçekleştirmiştir. Uygulanan potansiyel  $CaCl_2$  ve  $BaCl_2$ 'nin ayrışma potansiyelinden düşük olmasına rağmen, ergimiş bakırda deoksidasyon gerçekleştirebilmişlerdir. Bu gözlem ile  $Ca$  ve  $Ba$ 'un bakır katotta elektrokimyasal üretimi ve oksijen ile kimyasal reaksiyonları deoksidasyon için gerekli olmadığı anlaşılmıştır. Empürite elementlerin katodik reaksiyonları ile anotta deşarj olduklarını aşağıdaki reaksiyonlarla açıklamışlardır.  $X$  O, S veya Se'u ifade etmektedir.





Şekil 2.1. TiO<sub>2</sub>'nin kalsiyotermik reaksiyonu şematik gösterimi (Hu ve Chen, 2017).

Yüksek saflıkta metaller genellikle elektronik uygulamalarda kullanılırlar. Örnek olarak Kroll prosesi ile üretilen titanyum birkaç yüz ppm çözülmüş oksijen içermektedir ve bu tip uygulamalar için saflaştırılması önemlidir. Titanyumun saflaştırılması, yüksek oksijen afinitesi nedeni ile çok zordur. Titanyumda oksijen giderilmesi ile ilgili birçok teknik geliştirilmiştir (Okabe vd., 1990, 1991, 1992). Bu teknikler genellikle 1000-1250°C civarında kalsiyumca doymuş kalsiyum klorür eriyiği içerisinde oksijen ve kalsiyumun kimyasal reaksiyonunu içermektedir. Kalsiyum halojenür fluks deoksidasyon yöntemi ile 20 ppm oksijen içeren titanyum üretimini gerçekleştirebilmişlerdir (Mohandas ve Fray, 2004). Okabe vd. (1993) kalsiyum- halojenür fluks deoksidasyon yöntemini modifiye ederek, elektrokimyayı bu yöntemle dahil etmişlerdir. Elektrokimyasal deoksidasyon yönteminde, hücre yapısı yukarıda bahsedilen katodik arıtma yöntemi ile aynıdır. Safsızlık içeren metal katodu, grafit anodu ve ergimiş kalsiyum klorür elektroliti oluşturmaktadır (Ward ve Hoar, 1961). Kalsiyum metali katotta birim aktivitede oksijen ile reaksiyona girerek CaO oluşturur. CaO eriyik içerisinde çözünür ve elektroliz olarak deoksidant Ca metalini oluşturur. Böylece Ca metali katot ile reaksiyona girerek deoksidasyon gerçekleşir. Okabe vd. (1993) aşağıda reaksiyonları verilen bu yöntemle titanyumda yaklaşık 10 ppm oksijen seviyelerinde safsızlık elde edebilmişlerdir (Mohandas ve Fray, 2004).



Kalsiyum halojenür eriyiği elektro-deoksidasyon yöntemi katı itriyum ve toprak alkali metallerde oksijen gidermede etkili bir şekilde uygulanmıştır. Bu yöntem ile 5700 ppm içeren itriyum metali ve 2000 ppm'den daha fazla oksijen içeren toprak alkali metallerde (La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er) birkaç saat elektroliz sonrasında oksijen seviyeleri 100 ppm'in altına düşürülebilmektedir (Mohandas ve Fray, 2004).

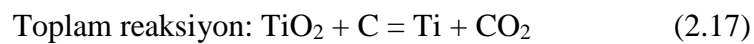
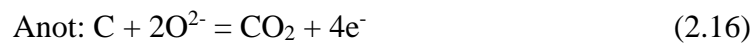
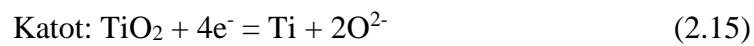
Elektro-deoksidasyon yöntemi kalsiyum halojenür deoksidasyon yöntemine göre birçok avantaja sahiptir. Öncelikle deoksidant olarak metalik kalsiyumun eklenmesine gerek yoktur. CaO kalsiyum klorür eriyiği içerisinde çözünüp elektroliz oldukça, eriyiğin aktivitesi düşük seviyelerde tutulabilir ve proses süresince yükselmez. Kalsiyum halojenür elektro-deoksidasyon yöntemi ile titanyum elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak oluşan kalsiyum ve onun oksijen ile reaksiyonu deoksidasyon reaksiyonları için gerekli olmayabilir. (2.12)'de toplam reaksiyona bakıldığında kalsiyumun tepkiyen olarak bulunmadığı görülmektedir. Buna ek olarak Okabe vd. (1993) deoksidasyonun 950°C'de kalsiyum klorürün teorik ayrışma potansiyelinden daha düşük potansiyelde (2.5V) dahi gerçekleştiğini raporlamışlardır. Bu durumda deoksidasyon kalsiyum klorürün elektrolizi ile oluşan kalsiyum metali ile değil, daha düşük potansiyelerde ergimiş eriyik içerisinde çözülmüş olan CaO'in elektrolitik ayrışması ile oluşan Ca metali ile gerçekleşmektedir. Chen vd. (2001b) de kalsiyum klorür eriyiği içerisinde 950°C'de 2.5 V'ta titanyumda alfa kabuğuna kısmi deoksidasyon gerçekleştirmiştir. Chen ve Fray (2001a) benzer gözlemlerini oksijen, kükürt ve tellür içeren eriyik bakırın katodik arındırılmasında raporlamışlardır. Titanyum metalinin kalsiyum halojenür electro-deoksidasyonu ile indirgenmesinin de benzer mekanizmaya sahip olması muhtemeldir. Metal/oksijen katı çözeltilisinin deoksidasyonu ve FFC grubu tarafından raporlanan TiO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesi arasında çok yakın benzerlikler vardır. Tek farklılık oksijenin kimyasal halidir (Mohandas ve Fray, 2004).

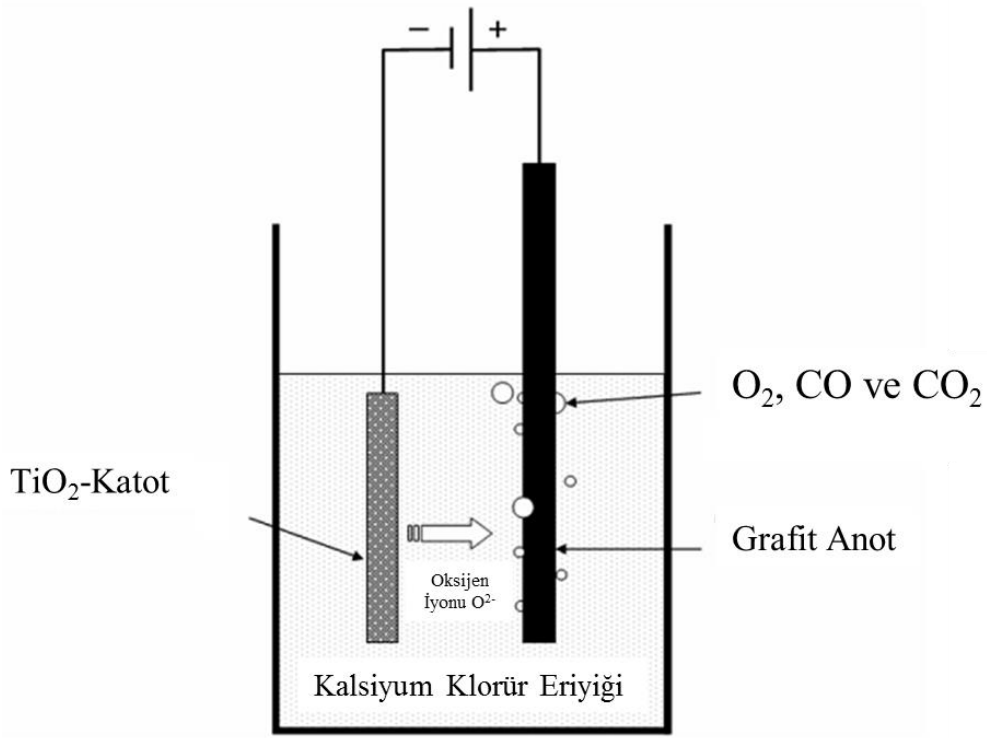
Chen, Fray ve Farthing 90'lı yılların sonlarında ergimiş tuz elektrolizi ile metal ve alaşımlarını katı oksitlerinden üretimi üzerine yeni bir prosesi raporlamışlardır (Chen vd., 2000). Bu proses FFC (Fray-Farthing-Chen) Cambridge prosesi olarak 1997 yılında keşfedilmiş ve kalsiyum klorür katı eriyiğinde titanyum folyo üzerinde katı oksit filmlerinin indirgenmesinin mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonrasında diğer metal oksitler için de uygulanabilirliği laboratuvar deneyleri ile ortaya konulmuş ve Fray-Farthing-Chen (FFC)

Cambridge prosesi, düşük maliyetli, temiz elektrokimyasal metal ekstraksiyonu ve ergimiş tuz yardımı ile özellikle oksit ve sülfürler gibi minerallerden alaşımların direkt olarak eldesi üzerine 1998 yılında patentlenmiştir (Chen vd., 1998). Bu konuda yapılmış birçok çalışma FFC Cambridge prosesinin enerji sarfiyatında diğer yöntemlere göre avantajları üzerine durmuştur. Yayınlanmış çalışmalara bakıldığında, Ti metalinin FFC Cambridge prosesiyle üretiminde enerji tüketimi 20kWs/kg olduğu raporlanmıştır. Endüstride Ti'un üretilmesinde kullanılan Kroll prosesi ile laboratuvar ortamında üretiminin enerji tüketimi 50 kWs/kg üzerindedir. Diğer metallerin veya alaşımların üretiminde de benzer sonuçlar raporlanmıştır. Bu sonuçlar FFC Cambridge prosesinin şu anda sürdürülmekte olan metal üretim yöntemlerine ticari alternatif olduğunu göstermektedir (Chen, 2013).

FFC Cambridge prosesi, yüksek sıcaklık eriyik tuz elektrolizi prosesidir. Patenti göstermektedir ki Ti, Si, Zr, Hf, Sm, U, Al, Nd, Mo, Cr, Nb, Ni, Ta, Fe, Ce, Tb, V ve alaşımları oksit, sülfür, karbür veya nitrür şeklindeki başlangıç malzemelerinden bu yöntemle üretilebilmektedir. Fakat neredeyse tüm çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak metal oksitleri kullanılmıştır. Bu yüzden titanyum dioksitin elektro-deoksidasyonu FFC Cambridge prosesi için tipik bir örnek oluşturmaktadır (Mohandas ve Fray, 2004).

Bu örnekte yüksek sıcaklıktaki (~950°C) FFC hücresinde (Şekil 2.2) ergimiş kalsiyum klorür elektroliti içerisinde titanyum dioksit katı katot, grafit ise anot olarak kullanılmıştır. Elektroliz süresince, TiO<sub>2</sub> içerisindeki oksijenler, elektron alırlar ve oksijen iyonlarına dönüşürler ve sonunda Ti metali oluşur. Uygulanan elektrik potansiyeli ve yüksek sıcaklıktaki eriyiğin etkisiyle, oksijen iyonları katottan ayrılıp eriyik elektrolit boyunca anoda doğru hareket ederler. Bu iyonlar grafit anotta deşarj olurlar ve CO veya CO<sub>2</sub> olarak açığa çıkarlar. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Mohandas ve Fray, 2004);





Şekil 2.2 Elektro-deoksidasyon hücresi şematik gösterimi.

Deoksidasyon prosesinin elektrokimyasal mekanizmasını anlayabilmek için Chen ve Fray (2002) çalışma elektrotu olarak kullandıkları oksit kaplanmış titanyum folyoya 800-900°C'lerde ergimiş kalsiyum klorür içerisinde çevrimsel voltametri deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Voltamogramlar oksijenin TiO<sub>2</sub> tabakasından iyonlaşmasının Ca çökmesinden daha az katodik potansiyelerde gerçekleştiğini göstermiştir. Chen ve Fray (2001b) kalsiyum klorür eriyiği içerisinde çeşitli oksitlerin oksijen iyonlaşma potansiyellerini termodinamik olarak hesaplamışlardır. Bu hesaplamalar göstermektedir ki kalsiyum çökmesi ( $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$ ) oksijenin iyonlaşmasına ( $\text{O} + 2e^- = \text{O}^{2-}$ ) göre çok daha negatif potansiyelerde gerçekleşmektedir (Çizelge 2.1). Bu çalışmada deokside edilmiş titanyum katodu kimyasal analize tabi tutulmuş ve içerisinde Ca metali tespit edilmemiştir. Aynı şekilde anodik gaz içerisinde klorin gazı bulunmamıştır. Kalsiyum ve klorinin bulunmaması, elektro-deoksidasyon sırasında kalsiyum klorürün ayrışmadığını göstermektedir. TiO<sub>2</sub>'nin deoksidasyonunda CaCl<sub>2</sub>'nin 900°C'de ayrışma potansiyelinden daha düşük IR düşüşleri de hesaba katılarak 3V potansiyel uygulanmıştır (Mohandas ve Fray, 2004).



Çizelge 2.1. Çeşitli oksitlerin ergimiş klorürdeki elektrot potansiyelleri (900°C).

Elektrot Reaksiyonları	Potansiyel (E <sub>0</sub> ) (V)
$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$	2,713
$2PbO + 4e^- = 2O^{2-} + 2Pb$	2,082
$SnO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Sn$	1,734
$MoO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Mo$	1,650
$2/5Nb_2O_5 + 4e^- = 2O^{2-} + Nb$	1,209
$2/3Cr_2O_3 + 4e^- = 2O^{2-} + 4/3Cr$	1,189
$2/5Ta_2O_5 + 4e^- = 2O^{2-} + 4/5Ta$	1,038
$TiO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Ti$	0,750
$ZrO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Zr$	0,349
$2/3Al_2O_3 + 4e^- = 2O^{2-} + 4/3Al$	0,348
$2TiO + 4e^- = 2O^{2-} + Ti$	0,338
$UO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + U$	0,337
$HfO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Hf$	0,211
$2MgO + 4e^- = 2O^{2-} + 2Mg$	0,143
$2Ca^{2+} + 4e^- = 2Ca$	-0,060

(2.17)'de belirtildiği gibi  $TiO_2$ 'in elektro deoksidasyonunda toplam reaksiyon  $TiO_2 + C = Ti + CO_2$  ( 950°C,  $\Delta_f G^0_{rean} = -326,5$  kJ/mol)' a göre teorik potansiyel 0,85 V'tur. Fakat uygulanan potansiyel IR düşüşlerini ve polarizasyon kayıplarını tolere etmek için teorik indirgenme potansiyelinden çok daha yüksek olmalıdır. Daha yüksek uygulanan potansiyel oksit katottan iyonlaşan oksijenlerin elektrot-elektrolit ara yüzeyine difüzyonuna yardımcı olarak elektro-deoksidasyonu hızlandırabilmektedir (Mohandas ve Fray, 2004).

### 2.1.1. Hücre dizaynı (FFC hücreleri)

Literatürde sunulan çalışmalar incelendiğinde deneysel olarak hazırlanan FFC hücreleri benzerlik göstermektedir. Elektrotlar alümina, magnezya, grafit veya metal pota içerisine eriyik ile birlikte yerleştirilirler. Pota flanşlı bir hücre içerisinde bulunur. Sıcaklık eriyiğe daldırılan bir termokupl ile ölçülür. Hücrede sızdırmazlık sağlanması için o-ring kullanılmaktadır. Proses süresince atmosfer kontrolünün sağlanması için inert gaz giriş borusu ve atık gaz çıkış borusu bulunmaktadır. Mohandas ve Fray (2011 ) farklı olarak iki

oksit elektrotun aynı elektrolit içerisinde birbirinden bağımsız olarak indirgendiği hücre tasarımını kullanmışlardır (Mohandas, 2013). Literatürde çalışılan bazı hücre tasarımları Şekil 2.3’de sunulmuştur.



Şekil 2. 3 a) Elektro-deoksidasyon deney düzeneği (Mohandas vd., 2011) b) elektro-deoksidasyon pilot üretim üst kısmı (Schwadt vd., 2010) (d, e, f) diğer bir elektro-deoksidasyon deney düzeneği (Hu ve Chen, 2017).

### 2.1.2. Elektrolit seçimi ve hazırlanması

Birçok elektrolitik proses gibi, FFC Cambridge prosesi de sıvı elektrolit içerisinde gerçekleştirilmektedir. Fakat üç yönde diğer elektrolitik proseslerden ayrılmaktadır. İlk olarak burada kullanılan elektrolit iyonik akımı geniş sıcaklık aralığında iletmeli ve katı katottan elektrokimyasal indirgenme ile oluşan  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  ve  $Cl^-$  gibi anyonları çözüp taşıyabilmelidir. İkinci olarak indirgenecek katı bileşiğin elektrolit içerisinde çözünmemesi ya da mümkün olduğu kadar az çözünmesi gerekmektedir. Son olarak katı bileşiğin indirgenmesinin elektrolitin ayrışmasından önce gerçekleşebilmesi için elektrolit potansiyel çalışma aralığı yeterince geniş olmalıdır (Chen, 2013).

Yakın zamanda yapılan çalışmalarda metal oksitlerin FFC Cambridge prosesi ile elektro-deoksidasyonunda florür tuzlarının kullanımı raporlansa da, bu tuzların büyük ölçekli üretimlerde kullanımı toksik özellikleri nedeni ile çevresel kirliliğe neden olabilmektedir (Gibilaro vd., 2011). Literatürde metalik inert anot ile ergimiş karbonat tuzlarının kullanımı da raporlanmıştır (Yin vd., 2011b). Ergimiş karbonat yakıt hücrelerinin geliştirilmesi ve geçmişten günümüze bu konuya ilginin varlığı nedeni ile karbonat eriyiklerinin FFC Cambridge prosesinde kullanımının geliştirilmesi birçok teknik avantaja sahiptir. Fakat bu çevreye duyarlı tuzlar sadece demir oksit gibi daha az reaktif metal oksitlerin indirgenmesinde etkilidirler. Bunun nedeni karbonat iyonlarının ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) elektro-indirgenmesi ile katotta karbon birikmesi daha reaktif metal oksitlerin indirgenmesinden çok daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (Chen, 2013).

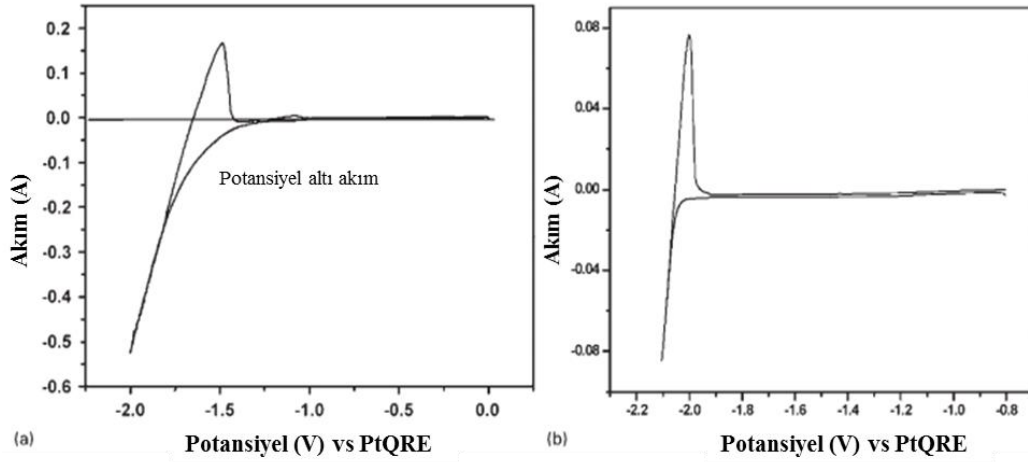
Elektro-indirgenme proseslerinde yüksek sıcaklık eriyik tuzlarının haricinde sulu elektrolitler veya iyonik çözeltiler de kullanılmıştır.  $\text{AgCl}$ 'nin  $\text{Ag}$  metaline elektro-indirgenmesinin sulu veya organik elektrolitlerde gerçekleştirildiği bilinmektedir. Bu suda çözünebilir klorür elektro-indirgenmenin kinetiğini anlatan birleşik/metal/elektrolit 3 faz sınırı modeli çalışmalarında kullanılmıştır (Deng vd., 2005; Xiao vd., 2007). Benzer bir çalışma  $114^\circ\text{C}$ 'de konsantre  $\text{NaOH}$  içerisinde hematit tanelerinin ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) elektrokimyasal olarak demir metaline indirgenmesinde yapılmıştır (Yuan vd., 2009). Bu çalışma daha ileriye götürülerek katodun ince bir film olarak sisteme sokulması ile  $2\text{M NaOH}$  çözeltisinde fcc  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün oda sıcaklığında bcc demir filmine elektro-indirgenebileceği kanıtlanmıştır. Oda sıcaklığında yapılan araştırmalar katı bakırlı klorürlerin bakır nanopartiküllerine elektro-indirgenmesinde oda sıcaklığı eriyik tuzları olarak da bilinen iyonik sıvıların kullanımı ile genişletilmiştir (Chen, 2013).

Kalsiyum klorür ve lityum klorür nem tutucu yapıları nedeni ile elektro-deoksidasyon prosesi öncesinde kurutulmalıdır. Chen ve Fray (2002)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun kurutulmasında 4 aşamalı ısıtma prosedürü uygulamışlardır. Cam, alümina veya titanyum hücre içerisindeki tuz  $20^\circ\text{C}$ 'den  $90^\circ\text{C}$ 'ye  $60^\circ\text{C}/\text{h}$  hızında çıkarılmış  $90^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kaldıktan sonra  $300^\circ\text{C}$ 'ye  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  ile ısıtılmıştır. Ardından  $300^\circ\text{C}$ 'de 4 saat tutulmuştur. İlk iki adım fiziksel olarak absorblanan suyun giderilmesi sonraki aşama ise kimyasal olarak bağlı olan suyun giderilmesi için yapılmaktadır.  $90^\circ\text{C}$ 'den sonra yavaş ısıtma hızı tuz tanelerinin topaklanmaması için gerekli olup  $300^\circ\text{C}$  hidrolizi minimize etmek için seçilmiştir. Yaklaşık

200°C’de LiCl ve CaCl<sub>2</sub> tuzlarının vakum ortamında kurutulması da etkili bir yöntemdir. Kurutulmuş tuz içerisinde hidroliz nedeni ile (  $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  ) genellikle düşük miktarlarda CaO (~0,1 mol) bulunur. CaCl<sub>2</sub> eriyiği içerisinde grafit anotun kullanımı birçok parazit reaksiyonlara neden olmaktadır. Eriyik içerisinde CaO’ın varlığı bunu şiddetlendirmektedir. Bu durum FFC Cambridge prosesinde CaCl<sub>2</sub> eriyiği içerisine CaO ilavesinden kaçınılmasına neden olmuştur. Fakat elektrokimyasal prosesin başında O<sup>2-</sup> iyonlarının taşınması eriyik içerisinde bulunan kalan CaO aracılığı ile gerçekleştiği farz edilmektedir. Schwandt vd. (2009) FFC prosesinde TiO<sub>2</sub>’nin indirgenmesinde CaCl<sub>2</sub> eriyiğine molce %2 CaO ilave etmişler ve CaO ilavesi ile akım verimliliğinin arttırılabileceğini raporlamışlardır (Mohandas, 2013).

Eriyik içerisindeki oksit konsantrasyonunun kontrol edilmesi önemlidir. Bu değer in eşik değeri geçmesi ile tersinir reaksiyonlar gerçekleşerek metal oksit oluşabilmektedir. Bu indirgenen metalin kimyasal doğasına bağlı bir durumdur. Örnek olarak 650°C’de uranyum metalinin reaksiyonu uygulanabilir değildir ve bundan dolayı uranyum oksidin elektro-indirgenmesinde eriyik içerisindeki Li<sub>2</sub>O konsantrasyonu kritik bir parametre değildir. Benoit vd. (2010) daha yüksek CaO içeriğine sahip CaCl<sub>2</sub>-CaO eriyiğinde seryum metalinin oluşum veriminde büyük bir düşüşe neden olduğunu ve bundan dolayı eriyik içerisinde O<sup>2-</sup> konsantrasyonunun maksimum ağırlıkça %1 olması gerektiğini raporlamışlardır (Mohandas, 2013).

Elektrolit eriyiğin kimyasal ve elektrokimyasal karakteristiği elektro-deoksidasyon prosesini etkileyebilir. Örnek olarak Ca, CaCl<sub>2</sub> eriyiği içerisinde yüksek çözünürlüğe sahiptir ve bundan dolayı katodik polarizasyon sırasında Ca potansiyel altı akımları gözlemlenebilir (Şekil 2.4a). Uygulanan potansiyel kalsiyum metalinin katodik depolanmasına yeterli olmasa dahi, potansiyel altı bölgesinde bulunan Ca<sup>+</sup> ve Ca eriyiğe indirgenme atmosferi sağlayabilir. Lityum metalinin lityum klorür içerisindeki düşük çözünürlüğü nedeni ile lityum potansiyel altı akımları göz ardı edilebilir derecede düşüktür. Bundan dolayı eriyik indirgeyici bir atmosfer sağlayamayabilir.



Şekil 2.4 a)900°C’de kalsiyum klorür eriyiği içerisinde b) 650°C’de lityum klorür eriyiği içerisinde tungsten çalışma elektrotu ile çevrimsel voltagram.

### 2.1.3. Katot tasarımı

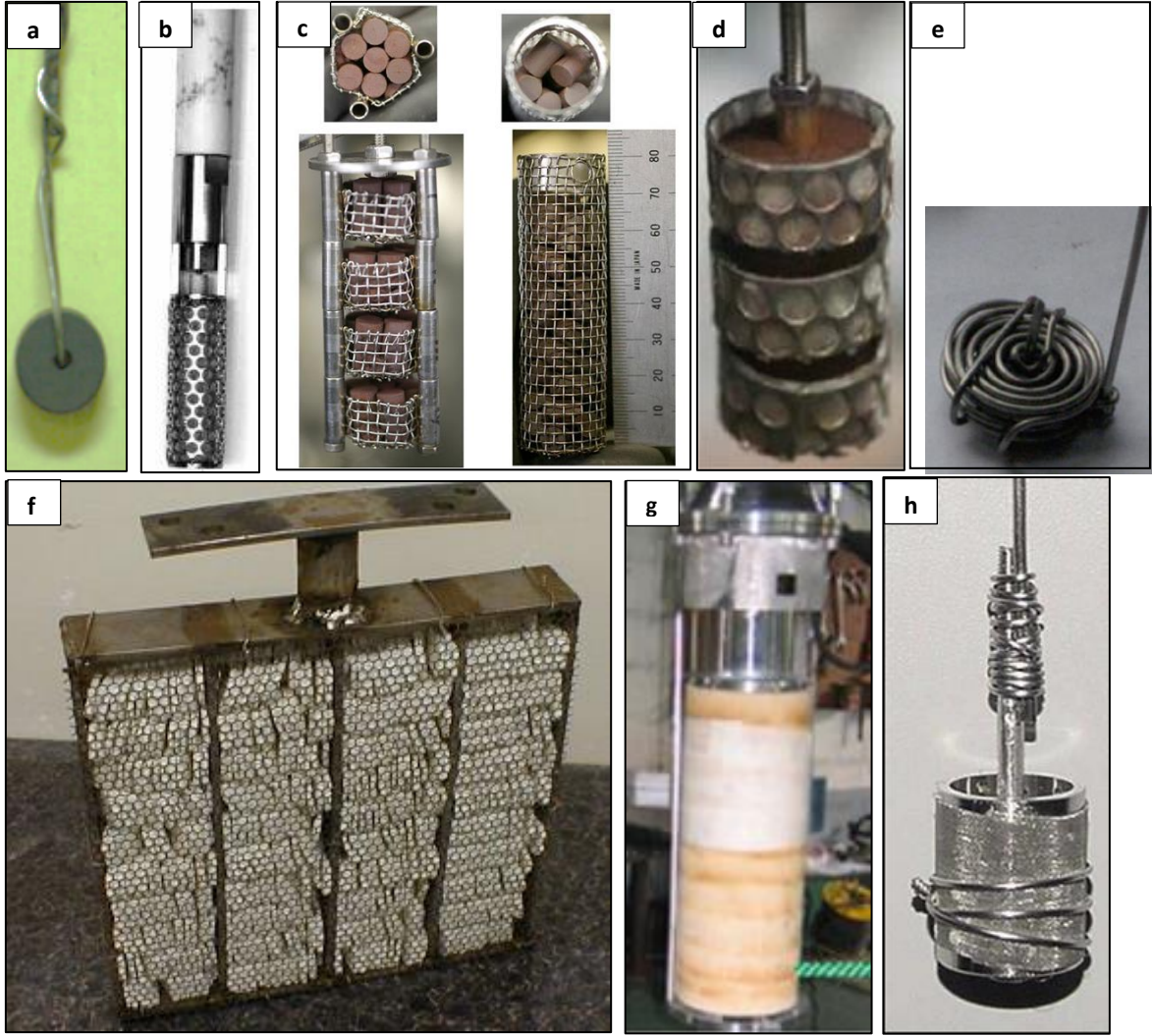
FFC prosesinde katı oksit katodu oluşturmaktadır. Laboratuvar deneylerinde çeşitli boyutlarda silindirik peletler kullanılmaktadır. Genellikle oksit tozları preslenmekte ve ardından belirli sıcaklıkta sinterlenmektedir. Polimerik bağlayıcılar preslenmiş oksit tozlarının mukavemetini attırmak için kullanılabilir. Sinterleme sıcaklığı dikkatle ele alınması gereken konulardan biridir. Çünkü oksit peletin yoğunluğu prosesin kinetiğini doğrudan etkileyen parametrelerden biridir. FFC prosesinde oksit katodun belirli ölçüde açık porlara sahip olması gerekmektedir. Bu eriyiğin numunenin iç bölgelerine de temasını sağlamakta ve difüzyon yolunu kısaltarak süreci hızlandırmaktadır (Mohandas ve Fray, 2004).

Birçok çalışmada oksit katotlar, tozlarının preslenip pelet veya disk haline getirilmesi ve ardından sinterlenmesi ile hazırlanmaktadır. Sinterleme oksit pelette birçok fiziksel ve kimyasal değişikliklere neden olur. Sinterleme ile numuneye yeterli mukavemet ve mekanik bütünlük sağlanarak proses sırasında eriyik içerisinde ufalanması engellenmektedir. Yüksek sıcaklıkta sinterlemek tane büyümesi ile numunenin elektrik iletkenliğini artırır fakat açık porozite azalacaktır. Elektro-deoksidasyon çalışmalarında genellikle oksit peletler 20-40 % porozite içermektedir. Fakat bazı çalışmalarda düşük açık poroziteye sahip (7%, 1250°C’de sinterlenmiş) TiO<sub>2</sub> peletleri tamamıyla titanyum metaline indirgenebilmiştir (Mohandas ve Fray, 2009). Alexander vd. (2011) TiO<sub>2</sub>’nin elektro-indirgenmesinde benzer bir çalışma sunmuşlar ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin farklı indirgenme süreçleri

olacağını belirtmişlerdir. Çalışmada 1250°C’de sinterlenen peletlerde (%7 porozite) deoksidasyon sonrasında düşük oksijen içeriği (~5000 ppm) gözlemlenirken, 1000°C’de sinterlenen peletler ( %43,3 porozite) kırılğan bir yapıya sahip olmuş ve deoksidasyon sonrasında daha yüksek seviyelerde oksijen içermiştir. Vishnu vd. (2013) 1100°C ve 1400°C’de sintelenen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peletlerinde aşağı yukarı benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Yine de bu sonuçlar oksitlerin elektro-deoksidasyonunda sinterleme sıcaklığı ve sinterlenmiş peletteki açık porozitelerin büyük etkisi olduğunu göstermektedir. Optimum koşulların sağlanması elektro-deoksidasyonun devamlılığı için önemlidir. Peletlerin yeterince yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ve açık poroziteye (>%40) sahip olması elektro-deoksidasyon için en etkili koşulları oluşturacaktır. Centeno-Sanchez vd. (2007) >%75 poroziteye sahip TiO<sub>2</sub> ile yaptığı deneylerde katot geometrisinin (porozite ve kalınlık) indirgenme hızına etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Choi vd. (2013) UO<sub>2</sub> katot formu üzerine yaptıkları çalışmada daha düşük yoğunluk ve boyutun indirgenme hızını arttırdığını raporlamışlardır (Mohandas, 2013).

Elektrotlar farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Metal oksit katot, katodik akım toplayıcısına farklı şekilllerde bağlanabilmektedir (Şekil 2.5). Laboratuvar deneylerinde, oksitler pelet/disk şeklinde şekillendirilip metal tele bağlanmakta nikel (Schwandt ve Fray, 2005; Schwandt ve Fray, 2007; Mohandas ve Fray, 2009), tantalum (Kurata vd., 2008; Lizuka vd., 2007; Vishnu vd., 2013), paslanmaz çelik veya metal file basket (Sakamura ve Omori, 2008; Choi vd., 2012 ) ile hücreye konulmaktadır. Bazı çalışmalarda ise katot elektrotlar metal/grafit pota içerisine alt tabanına yerleştirilmiştir (Chen vd., 2000). KAERI (Kore Atomik Enerji Araştırma Enstitüsü) paslanmaz çelik akım toplayıcısı ortasına yerleştirilen içerisinde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> tozları bulunan porlu magnezya pota kullanmıştır (Park vd., 2006). Hermann vd. (2007) yine benzer bir mekanizmayı U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> elektro-indirgenmesinde kullanmıştır. Herman vd. (2006) toz halindeki nükleer yakıt oksit atığının (PEP) elektro-indirgenmesinde başka bir ilgi çekici yöntem de geliştirmiştir. Burada oksit toz ortasına paslanmaz çelik akım toplayıcı yerleştirilmiş gözenekli/sinterlenmiş paslanmaz çelik pota içerisine yerleştirilmiştir. Titanyum üretiminde FFC Cambridge prosesinden faydalanan British Titanium Plc. firması TiO<sub>2</sub> ham malzemesi alçı kalıba döküm ile üretilmekte ve gözenekli metal pota içerisine yerleştirmektedir (Schwandt vd., 2010).





Şekil 2.5 Literatürde çeşitli çalışmalarda kullanılan katot tasarımları a) Schwandt ve Fray, 2005; Schwandt ve Fray, 2007; Mohandas ve Fray, 2009 b) Hermann vd., 2007 c,d) Sakamura ve Omori, 2008 e) Zhao vd., 2010 f) Schwandt vd., 2010 g) Park vd., 2006.

Harici bir devreden gelen elektronlar, metal akım toplayıcısı ile oksit katota iletilmektedir. Metal akım toplayıcısı ile oksit katot arasında iyi bir fiziksel temas bulunmalıdır.  $TiO_2$  gibi iyi iletken oksitlerde küçük bir temas yeterli olacaktır. Fakat  $SiO_2$  gibi zayıf elektrik iletkenliğe sahip katotlarda akım toplayıcısı ile çok iyi bir temas olmalıdır. Nohira vd.(2003) kuartz plakasında ( $SiO_2$ ) indirgenmenin sadece akım toplayıcısı ile temas halindeki bölgelerde gerçekleştiğini göstermiştir. Bundan dolayı özellikle zayıf iletkenlik gösteren metal oksitlerin indirgenmesinde iletken metal ile temas yüzeyinin oldukça önemli olduğunu göstermektedir (Mohandas, 2013).

#### 2.1.4. Anot malzemeleri

Neredeyse tüm deneysel çalışmalarda anot olarak grafit çubuk tercih edilmektedir. Fakat ticari FFC proseslerinde çevreyi kirletme potansiyeli nedeniyle problem oluşturmaktadır. Bunun yanında elektroliz sırasında karbon anodunda oluşan  $\text{CO}_2$  gazı  $\text{O}^{2-}$  iyonları ile reaksiyona girip  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarını oluşturup  $\text{CaCl}_2$  eriyiği içerisinde çözünebilmektedirler. Oluşan  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları katoda difüz olup karbona indirgenebilmektedir. Karbon üründe depolanıp üründe kirlenmeye neden olmaktadır. Bu durum hücre içerisinde anot ve katot arasına membran konularak önlenmektedir. Fakat membran boyunca IR düşüşleri oluşup enerji sarfiyatını arttırabilmektedir (Wang ve Xiao, 2013).

Yine de grafit iyi elektrik iletkenliği, kolay ulaşılabilir ve ucuz olması gibi özellikleri ile eriyik tuz elektrolizinde tercih edilen bir anot malzemesidir. Grafit  $\text{Cl}^-$  iyonlarına inert fakat  $\text{O}^{2-}$  iyonlarına reaktiftir. Bu nedenle elektro-deoksidasyon proseslerinde sarf olarak kullanılır. Kompakt grafit çubukları FFC hücrelerinde anot olarak kullanılır. Termodinamik hesaplamalar  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının grafit anot üzerinde reaktif deşarjı ile  $\text{CO}_2$  oluşumu platinyum anotta  $\text{O}^{2-}$  deşarjı için gerekli potansiyelden yaklaşık 1V daha düşük potansiyelde gerçekleştiğini göstermektedir (Roine, 2002; Mohandas, 2011). Yine de FFC hücrelerinde grafit anot platinyum anota göre daha yüksek aşırı potansiyele sahip olması nedeni ile daha çok tercih edilmektedir (Mohandas, 2011). Porlu anotta  $\text{CO}_2$  oluşumu ve eriyik tuzun yüksek sıcaklıklardaki konveksiyon akımları grafit anotun aşınmasına neden olmaktadır. Eriyik içerisinde biriken karbon tozları prosesi karmaşıktır bundan dolayı kontrol altında tutulması gerekmektedir.

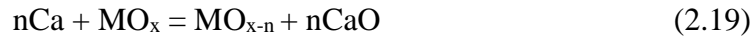
Elektro-deoksidasyon proseslerinde grafit anotla karşılaştırıldığında platin anot daha güvenilir gözükmektedir. Fakat platin oldukça pahalı bir metal olup, eriyik tuz içerisinde kullanımı dikkat gerektirmektedir. Platinin klor eriyikleri ile etkileşimi, çözünmesine neden olmakta ve bu durum anotun sarf olmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda anot malzemesinin eriyik içerisinde çözünmesi oksijen içeriği açısından önem kazanmaktadır. Platin anot inert olmalı ve eriyiğin oksijen içeriğini değiştirmemelidir.



Elektro-deoksidasyon hücrelerinde kullanılmak üzere birçok malzeme inert anot olarak kullanımı açısından test edilmiştir (Jiao ve Fray 2010; Goto vd., 2006, Kado vd., 2008, Burheim and Haarberg 2010,; Kilbi vd., 2010; Park vd., 2013). Yin vd., (2011a) eriyik CaCl<sub>2</sub>-CaO sistemi için inert metalik anot geliştirmişlerdir. Fakat bu çalışmaların ticari olarak kabul görmesi için zaman gerekmektedir.

### 2.1.5. Elektro-deoksidasyon mekanizması

İndirgenme mekanizmaları içinde iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Ono-Suzuki (OS) olarak isimlendirilen ilk mekanizma elektrolitte bulunan CaO'ten kalsiyum elde edilmesi ile elektron transfer adımı (2.18) ve metal oksidin kalsiyotermik indirgenmesi ile kimyasal reaksiyon adımı (2.19) içermektedir. İkinci mekanizma kalsiyum oluşumu gerçekleşmeden sadece elektron transfer tipi reaksiyonlarla metal oksidin direkt olarak metale indirgenmesi (2.20) ile FFC Cambridge prosesidir (Abdelkader vd., 2013).



Aslında OS mekanizmasında (2.18) ve (2.19) nolu reaksiyonların toplamı (2.20) nolu eşitlik ile aynı sonucu vermektedir. Yine de iki mekanizma arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. 1) Bazı nadir toprak oksitleri haricinde birçok bilinen metal oksitlerin direkt elektrokimyasal indirgenmesi CaO'ten Ca dönüşümüne ihtiyaç duymadan termodinamik olarak daha düşük katodik potansiyellerde gerçekleşebilmektedir. 2) OS mekanizmasında indirgeyici Ca<sup>+</sup> iyonu veya metalik kalsiyum hücre içerisinde herhangi bir konumda oluşabilir, direkt elektrokimyasal indirgenmede ise sadece katotta gerçekleşebilir. Suzuki ve arkadaşları bu proseste elektron transfer adımı ve kimyasal indirgenme adımlarını iki ayrı hücrede gerçekleştirmiştir (Abdelkader vd., 2013).

OS prosesinde kalsiyum biriktirmenin bazı dezavantajları bulunmaktadır. 1) oluşan kalsiyum metali ile eriyiğin elektronik iletkenliğini arttırmakta bu da faradik olmayan akım ve parasitik reaksiyonların artarak enerji sarfiyatını yükseltmektedir. CaO'in ayrışma koşulları altında direkt elektrokimyasal indirgenme de gerçekleşecektir. Yine de oksijen

taşınma hızı yüzeyde bulunan kalsiyum metal tabakası nedeni ile daha yavaş gerçekleşebilmektedir.

Yarı-hücre reaksiyonlarının termodinamik fizibilitesinin belirlenmesinde Nerst eşitliğinden faydalanılmaktadır.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M} a_{O^{2-}}^x}{a_{MO_x}} \quad (2.21)$$

Birim aktivitede ( $a=1$ ), logaritmik kısım sifıra eşit olmakta ve standart elektrot potansiyeli  $E^{\circ}$  aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilmektedir.

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (2.22)$$

Çeşitli metal oksitlerden oksijenin iyonlaşması için gerekli minimum potansiyel (2.22) nolu eşitlikten hesaplanabilmektedir. Fakat elektro-deoksidasyon prosesi tek aşamalı lineer bir eşitlik hesabından çok daha karmaşıktır. Oksit katodun ve elektrolitin birbiri ile etkileşimi, eriyik içerisinde farklı elektro-aktif yapılar (alkali metal katyonları,  $CO_3^{2-}$ , katottan çözünen bileşikler) ve katotta veya elektrolitte gerçekleşen kompozisyon değişiklikleri elektro-deoksidasyon prosesinde termodinamik hesaplamaları zorlaştırmaktadır.

Kalsiyum klorür tuzu için, kalsiyum ve klor oluşumu, eriyiğin indirgenme ve oksidasyon potansiyellerinin altında ve üstündeki potansiyellerle sınırlıdır. Sürekliliğin sağlanması için 1173 K'de birim aktivite kalsiyum oluşumu referans noktası olarak alınmıştır (2.23). Birim atmosfer kısmi basıncında klorun oluşum standart elektron potansiyeli 3.214V'tur.



$$E_{Ca} = E_{Ca}^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log a_{Ca} \quad (2.25)$$

$$E_{Cl} = E_{Cl}^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log P_{Cl_2} \quad (2.26)$$

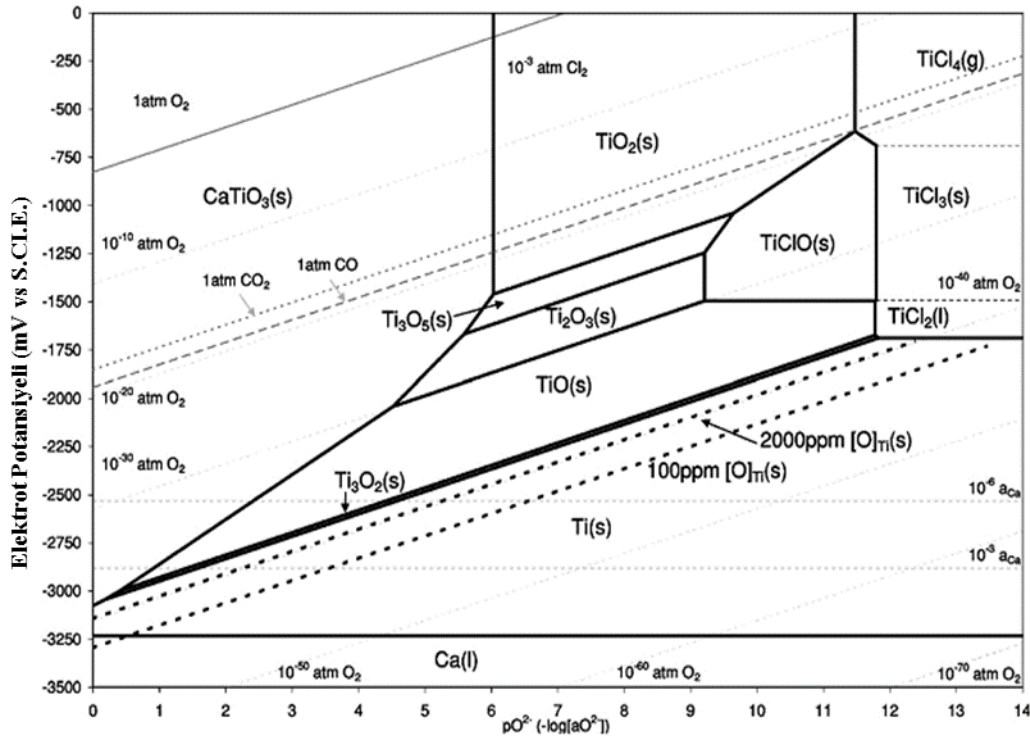
Birim aktivitede çözülmüş CaO standart durum oksijeni tanımlanarak oksijen ve oksit iyonları sisteme dahil edilebilmektedir (Dring vd. 2005). Oksijen gazının kısmi basıncı ve oksit iyonlarının aktivitesi, negatif logaritma ile belirtilmiş ve aşağıda belirtilen (2.28) Nerst eşitliğine göre herhangi bir potansiyelde yarım-hücre reaksiyonları ile hesaplanabilmektedirler (2.27).



$$E_{O^{2-}} = E_{O^{2-}}^0 + \frac{2.303RT}{2nF} \log(P_{O_2}^{(1/2)} / P_{O^{2-}}) \quad (2.28)$$

Benzer olarak diğer bileşenleri de (Titanyum ve ilgili oksitleri, klorür ve oksiklorür bileşikleri) benzer yaklaşım ve termodinamik verilerle Little-wood diyagramları ( $E/pO^{2-}$ ) diyagramına uyarlanması mümkündür (Dring vd., 2005). Little-wood diyagramları eriyik elektrolitteki olası kararlı fazları  $pO^{2-}$  ( $pO^{2-} = -\log a_{O^{2-}}$ ) ile ifade edilen sistem bazikliğine göre haritalandırmaktadır. (2.28) nolu eşitlik belirlenen oksijen basıncında  $pO^{2-}$  ile  $E$  arasında lineer ilişki olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı  $TiCl_4$ 'ten  $TiCl_3$  oluşması gibi  $pO^{2-}$  den bağımsız reaksiyonlarda yatay çizgi iki bileşenin de eriyik  $CaCl_2$ 'de bulunabileceği potansiyeli göstermektedir. Buna karşın  $TiO_2$ 'nin klorlanması gibi ( $TiCl_4$ ) elektron transfer prosesi içermeyen reaksiyonlar için dik çizgiler belirtilen oksijen kısmi basıncında iki bileşiğin dengede olduğunu göstermektedir. Sınırlar içerisindeki bölgeler birim aktivitedeki faz alanını ifade etmektedir. Örnek olarak  $TiCl_4$  olarak belirtilmiş bölgede, titanyumun sadece  $TiCl_4$  bileşiği bulunabilir. Ancak eriyik  $Ti^{4+}$ ,  $Cl^-$  ve  $O^{2-}$  iyonlarını içerebilir.

Ca-O-Cl sisteminde titanyum içerisinde çözünen oksijen dengesinin dahil edilmesi ile  $E/pO^{2-}$  diyagramları FFC Cambridge prosesi açısından daha kullanışlı olmaktadır. Okabe vd. tarafından hesaplanan serbest enerji değişiminin kullanılması ile titanyumdaki oksijen içeriğine ait üç denge çizgisi diyagrama ilave edilmiştir. Şekil 2.6'da verilen Ca-Ti-O-Cl sisteminde görülmektedir ki düşük oksijen içerikli titanyum  $pO^{2-}$ 'ye bağlı olarak farklı potansiyelerde elde edilebilmektedir. Fakat düşük  $pO^{2-}$  değerlerinde, potansiyel elektrolitin ayrışmasına neden olarak kalsiyum birikmesine neden olabilmektedir. Diğer yandan ise yüksek  $pO^{2-}$  değerlerinde kalsiyum titanat kararlıdır ve çok daha yüksek katodik potansiyelerde indirgenebilmektedir.

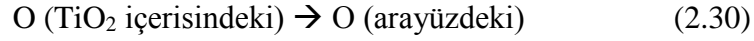
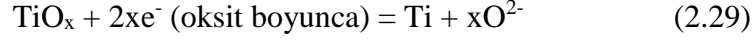


Şekil 2.6. 1173K'de Ti-Ca-O-Cl sistemi için E/pO<sup>2</sup>- diyagramı (Dring vd., 2005).

Uygulanan potansiyel ne olursa olsun, oksijenin katottan iyonlaşması, eriyik boyunca ilerlemesi ve anotta deşarj olması oldukça önemlidir. Oksijen iyonlarının eriyik içerisinde ilerlemesi çözülmüş CaO'deki oksijen iyonları ile değişimi ile gerçekleşmektedir. Yani kalsiyum klorür oksijen iyonlarının çözünmesi ve iletimi için önemli bir ortamı oluşturmaktadır. Bu mekanizmanın katodik oksijen iyonlaşması teorisine uyabileceği belirtilmektedir. Bu mekanizmada oksijen iyonu akımları ve deoksidasyon hızı eriyik içerisinde çözünen oksijen iyon miktarı ile sınırlıdır. Suzuki vd. (2003) kalsiyum iyonlarının elektro-deoksidasyon prosesinde önemli görevleri olduğunu ve birçok yan reaksiyonlara neden olabileceğini belirtmektedir. FFC prosesinde zayıf akım verimi (50%'den daha az) hücrede yan reaksiyonların gerçekleştirdiğini gösterebilmektedir. Redoks çevrimi ve elektronik iletkenlik de yine akım verimini etkileyen diğer unsurlardır ( Mohandas ve Fray, 2004).

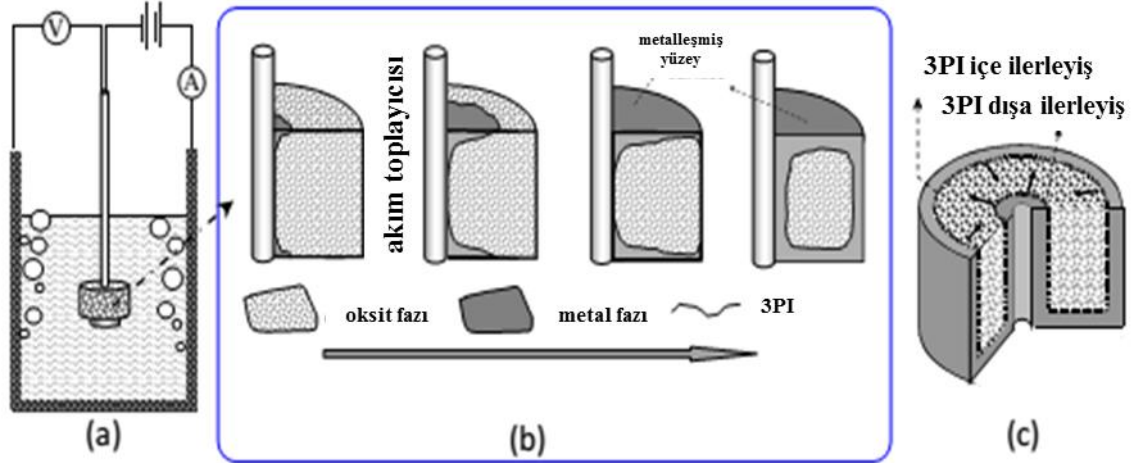
Çoğu metal oksitler yalıtkan olarak bilinmektedir. Bu yüzden elektrokimyasal bir hücrede bu oksitlerin katot olarak kullanılması şaşırtıcıdır. TiO<sub>2</sub>'in FFC prosesinde, az miktarda oksijenin oksit katottan iyonlaşması ile iletken olan magnelli fazları (TiO<sub>2-x</sub>) oluşmaktadır. Uygulanan potansiyelin etkisi ile akım kolektörüne yakın bölgelerde az miktarda oksijenin iyonlaşması mümkündür. Bu proseste elektrokimyasal reaksiyonlar katı

oksit ve eriyik tuz arasında gerçekleştiği ve elektronlar ve oksijen oksit boyunca ilerleyerek arayüze ulaştığı düşünülmektedir (Mohandas ve Fray, 2004).



$\text{ZrO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$  gibi iletken olamayan oksitler de FFC metodu ile indirgenebilmektedir. Bu durumda elektro-deoksidasyon mekanizması oksit, iletken malzeme ve eriyik tuz arasındaki 3 faz arayüzü ile açıklanmaktadır. İndirgenmenin gerçekleşmesi ile oluşan yeni metallere bu arayüz ilerlemektedir. Bu durum indirgenecek olan oksidin elektrik iletkenliğinin şart olmadığını göstermektedir. Fakat iletkenlik, indirgenme prosesinin daha hızlı bir kinetiğe sahip olması açısından arzu edilebilecek bir özellik olabilmektedir (Mohandas ve Fray, 2004).

### 2.1.6. 3 Faz sınırı dinamik modelleri

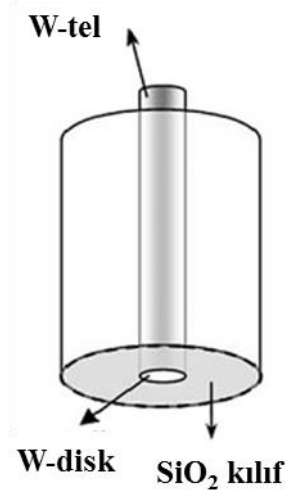


Şekil 2.7. a) eriyik içerisinde bulunan oksit pelet ve elektroliz hücresi b) yüzeyde 3PI ilerleyişi c) pelet içerisinde 3PI ilerleyişinin şematik gösterimi (Chen vd., 2004).

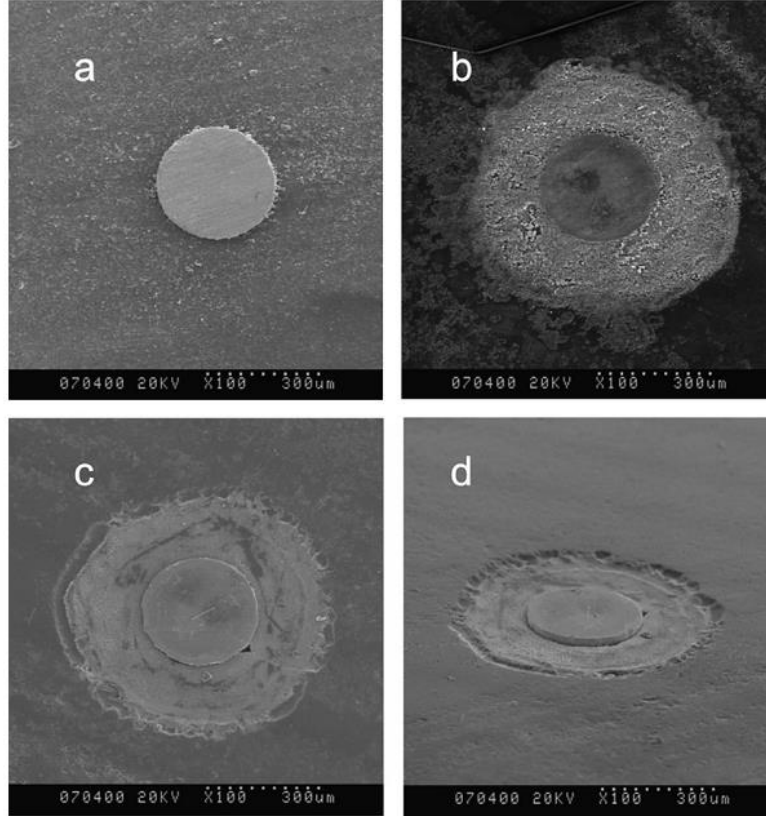
$\text{MO}_x(\text{s}) + 2xe^- \rightarrow \text{M}(\text{s}) + x\text{O}^{2-}$  reaksiyonu için elektrot sistemi 3 fazdan oluşur. Bunlar: metal, metal oksit ve oksijen iyonlarını taşıyan elektrolittir. Eğer oksit yalıtıksa, bu durumda metal faz elektron toplayıcısı görevini yapacaktır. Oksidin indirgenmesinde, elektronlar metal faz vasıtası ile okside geçecek ve aynı anda oksijen iyonları oksitten

elektrolite geçecektir. Bu durumda oksijenin katotta iyonlaşması için oksit ve akım kolektörünün iyi temas etmesi önemlidir (Wang vd., 2008).

Bu model W-SiO<sub>2</sub> elektrotunun CaCl<sub>2</sub> eriyiği içerisinde elektrokimyasal indirgenmesi üzerinden anlatılmıştır. Şekil 2.8’ de W-SiO<sub>2</sub> elektrotu şematik olarak gösterilmiştir. 100-300 µm çapında tungsten tel, silindirik şekilde olan SiO<sub>2</sub> peletine geçirilmiştir. Ardından numune eriyik tuza daldırılmıştır. Şekil 2.9’de W-SiO<sub>2</sub> elektrotunun SEM görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere numune ve tel arasında çok sıkı bir temas bulunmaktadır. İndirgenme sonrasındaki değişim ise Şekil 2.9 b, c ve d’de verilmiştir. SEM görüntülerinden şu sonuçları çıkarmak mümkündür: (1) kuartzın indirgenmesi W/SiO<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> üç faz sınırında başlamaktadır. Yeni oluşan Si taneleri ise yeni toplayıcı görevi görmektedir ve devam eden proseste Si/SiO<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> üç faz sınırında indirgenme reaksiyonları devam etmektedir. (2) açıkça görülmektedir ki üç faz sınırları numunenin yüzeyinde iç içe daireler şeklinde oluşmaktadır. (3) Si porlu yapıda oluşmaktadır ve numunede makroskobik olarak bir boyut değişimi gerçekleşmemektedir. Bu silikon ve kuartzın molar hacim oranları ile açıklanabilmektedir. Elektrolit porlu silikon tabakalarından kolayca girmekte ve böylece Si/SiO<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> üç faz sınırı aynı zamanda iç bölgelerde de oluşabilmektedir. (4) Üç faz sınırlarının ilerleyişi bu şekilde gerçekleşip elektro-indirgenme tamamlanmaktadır. (5) İndirgenme reaksiyonları numune merkezine doğrudan ilerleme göstermektedir fakat yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlarla kıyaslandığında oldukça yavaştır. Şekil 2.9 c ve d’de görülmektedir ki yüzeye paralel yönde reaksiyon uzunluğu 200µm iken, derinliği sadece 16µm’dir. Üç faz sınırlarının yüzeye paralel ve dik yönde ilerleyişlerindeki bu büyük farklılık, farklı kinetik yasalarına uyduklarını göstermektedir. Bunlar ‘ince tabaka 3PI (T3PI) modeli’ ve ‘Sızıcı 3PI (P3PI) modeli’ olarak açıklanmıştır (Wang vd., 2008).



Şekil 2.8 W-SiO<sub>2</sub> elektrotunun şematik çizimi.

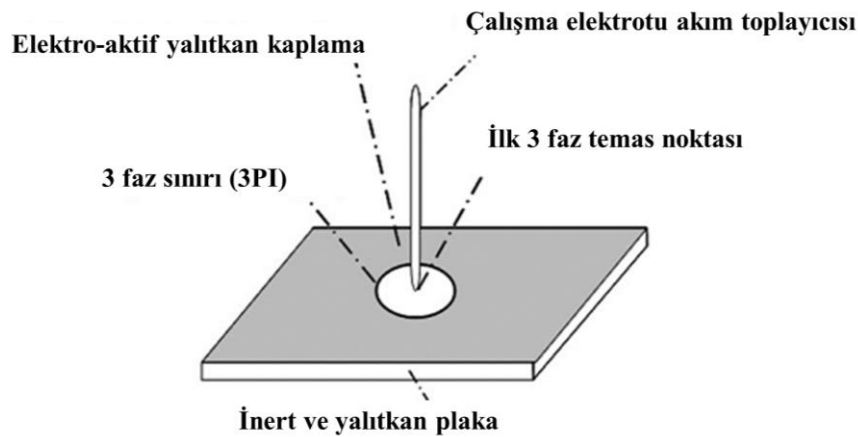


Şekil 2.9. W-SiO<sub>2</sub> elektrotunun SEM görüntüleri a) potansiyel uygulanmadan b) 0 ve 2.2 V arasında bir çevrim potansiyel uygulandığında (850°C’de CaCl<sub>2</sub> eriyiğinde) c-d) potansiyel uygulandıktan sonra (Wang vd., 2008).

Daha kolay anlaşılabilmesi için 3PI modellerindeki bazı kabuller şu şekildedir: (1) katı bileşik faz (KBF)’ın elektrik iletimi yoktur fakat elektrokimyasal olarak aktiftir (2) katı metal faz (KMF) uygulanan potansiyelde elektrokimyasal olarak inerttir (3) iki metal faz

arasındaki elektrokimyasal etkileşim sonunda ortaya çıkan iyonların iletimini sıvı elektrolit faz (SEF) sağlar (4) KBF'nin iyonik iletkenliği SEF ile kıyaslandığında ihmal edilebilir (5) 3PI'da elektron transferi sadece KBF ve KMF arasında gerçekleşir ve iki katı faz arasındaki çevrim KBF ve SEF arasındaki kütle transferi eşliğinde katı fazlar arasındaki nötrlük sağlanır (6) KBF ve KMF, SEF içerisinde çözünürlüğe sahip değil veya ihmal edilebilir çözünürlüğe sahiptir ve SEF, KBF ile etkileşime girebilecek elektrokimyasal aktiviteye sahip birimler içermez (Wang vd., 2008).

### 2.1.6.1. İnce tabaka 3PI modeli



Şekil 2.10. İletken/yalıtkan/elektrolit 3 faz sınırında elektrokimya incelemesi için oluşturulmuş ince tabaka modeli şematik gösterimi.

Bu model 3PI'ların yüzeyde ilerlemelerindeki kinetik davranışı açıklamaktadır. Daha basite indirgemek için, bunu yalıtkan ve elektrokimyasal olarak inert olan alt yapı yüzeyinde ayrı bir tabaka halinde ince ve porlu bileşik faz (KBF, yalıtkan ve elektrokimyasal olarak aktif) olarak ele alınmıştır. Porlu tabaka kalınlığı sıvı elektrolit faz, katı bileşik faz arasındaki iletimin daha etkili olması için ince tasarlanmıştır. Şekil 2.10'da mekanizma şematik olarak gösterilmiştir. Faraday yasasına göre, indirgenme prosesi için uygulanan potansiyelde, transfer edilen yük miktarı, belirli bir sürede indirgenen malzemenin miktarı ile doğrudan orantılıdır.  $h$  kalınlığındaki kaplama için (1) uygulanan sabit potansiyelde 3PI'lar boyunca sabit sıra akım yoğunluğu,  $i$ , (2) yüzey altında eşit sayıda paralel tabaka,  $m$ , (3) her tabakanın sadece bir 3PI'ya sahip olduğu kabul edildiğinde Faraday yasasından yola çıkılarak aşağıdaki eşitliğe ulaşılabilmektedir (Wang vd., 2008).



$$\int_0^t i\pi D(t)m dt = \frac{\pi(\frac{D(t)}{2})^2 h\rho}{M} zF \quad (2.31)$$

$D(t)$  ve  $\pi D(t)$  sırasıyla zamana bağlı çap ve dairesel 3PI'nın çevresi;  $M$ ,  $MX$  tabakasının molar ağırlığı;  $h$  ve  $\rho$  sırasıyla  $MX$  tabakasının kalınlığı ve görünen yoğunluğu ve  $z$  ve  $F$  sırasıyla transfer olan elektron sayısı ve Faraday sabitidir. Bu eşitlik (2.31) 3PI'ların tüm tabakalarda eşit boyutta olduğunu ve aynı hızda ve yönde değiştiğini kabul etmektedir. Her iki tarafın da zamana ( $t$ ) bağlı türevi alındığında:

$$\frac{dD(t)}{dt} = \frac{2mMi}{hzF\rho} \quad (2.32)$$

(2.32) nolu reaksiyonun integrali alındığında zamana bağlı çap ( $D(t)$ ) ve zaman ( $t$ ) arasında aşağıdaki eşitlik ortaya çıkmaktadır.

$$D(t) = \frac{2mMi}{hzF\rho} t = V_D t \quad (2.33)$$

(2.31) ve (2.32) eşitlik 3PI'nın çapının zaman ile orantılı olarak büyüdüğünü göstermektedir bu da sabit hız yani  $dD(t)/dt = V_D$  tanımlamaktadır. 3PI'daki toplam akım  $i\pi D(t) = i\pi V_D t$  ve  $m$  adet tabaka, ölçülebilir akım,  $I$  şu şekilde ifade edilebilir:  $I = im\pi V_D t$ . 2 nolu eşitlik ve (2.33) nolu eşitlik birleştirildiğinde:

$$I = \frac{2\pi m^2 M}{hzF\rho} i^2 t = \frac{\pi h z F \rho}{2M} V_D^2 t \quad (2.34)$$

(2.34) nolu eşitlik ölçülebilir olan toplam akımın zaman ile orantılı olduğunu göstermektedir. (2.33) nolu eşitlikten akım yoğunluğu,  $i$  ile 3PI'ların büyüme hızları,  $V_D$ , veya (2.34) nolu eşitlikten akım değişim hızı,  $I/t = V_I$  aşağıdaki gibi de belirtilebilmektedir.

$$i = \frac{hzF\rho}{2mM} V_D \quad (2.35)$$

$$i = \sqrt{\frac{hzF\rho}{2\pi m^2 M} V_I} \quad (2.36)$$

Aşırı potansiyelerde (overpotential) ( $\eta = |E - E^0|$ ),  $i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)$ , E uygulanan,  $E^0$  ise denge potansiyeli,  $i_0$  değişen akım yoğunluğu,  $\alpha$  yük transfer katsayısı, R gaz sabiti ve T sıcaklık olmak üzere (2.35) nolu ve (2.36) nolu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

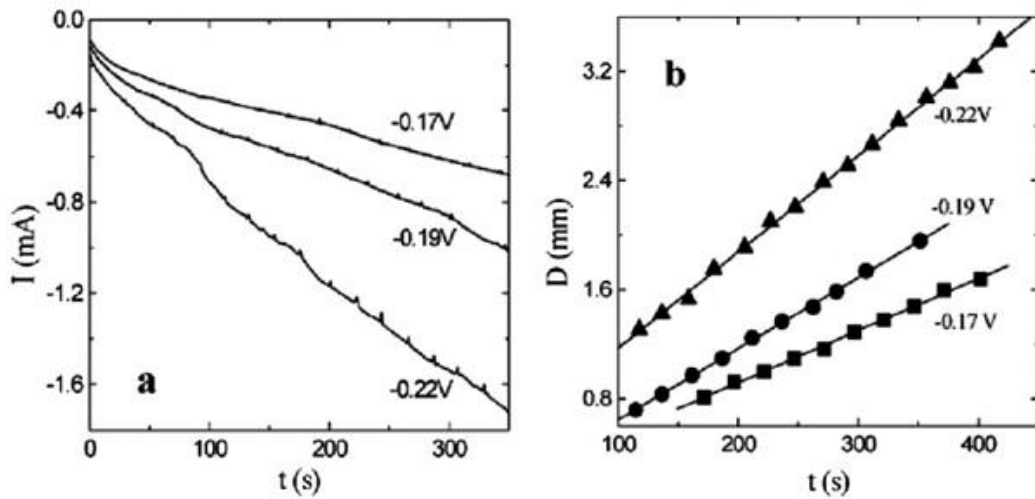
$$\ln|V_D| = \ln\left(\frac{2mM}{hzF\rho} i_0\right) + \frac{\alpha z F}{RT} \eta \quad (2.37)$$

$$\ln|V_I| = \ln\left(\frac{2\pi m^2 M}{hzF\rho} i_0^2\right) + \frac{2\alpha z F}{RT} \eta \quad (2.38)$$

$V_D$  ve  $V_I$  ölçülebilir parametreler olduğundan dolayı, (2.37) ve (2.38) nolu eşitlik uygulanan aşırı potansiyellerdeki yarı logaritmik değişimleri tahmin edebilmektedir. Aynı zamanda oluşacak eğrinin eğimi  $\alpha z$ ,  $\alpha$  veya  $z$  gibi parametrelerden çıkarılabilmektedir. Eğer filmin kalınlığı veya görünen yoğunluğu saptanabilirse, ürünün akım yoğunluğu,  $\eta F$  değeri (2.37) ve (2.38) nolu eşitlikten hesaplanabilmektedir (Wang vd., 2008).

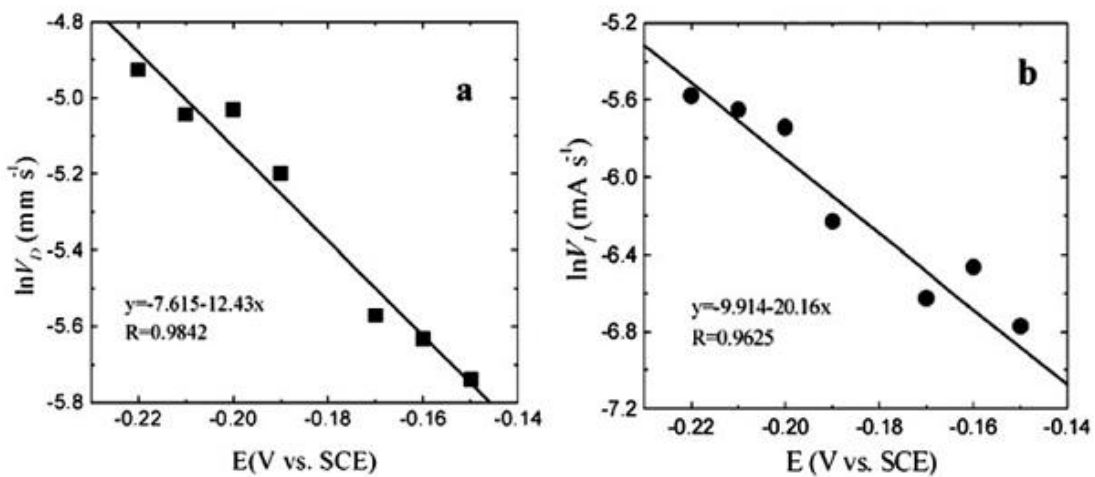
Bu modelin doğruluğu bir örnek ile onaylanmıştır. Örnekte cam alt katman üzerine kaplanan AgCl gözenekli tabakada (yaklaşık 50-80  $\mu\text{m}$  kalınlığında) gümüş tel çalışma elektrotu (akım kolektörü) olarak görev görmektedir. Farklı potansiyelerde elde edilen  $I \sim t$  eğrileri ve  $D \sim t$  ilişki diyagramları şekil 2.11’de gösterilmektedir. Açıkça görülmektedir ki (2.34)’ten tahmin edildiği gibi ilk 10 saniye haricinde, zamana bağlı olarak akım lineer şekilde değişmektedir.

Şekil 2.10a’da akım-zaman eğrisinin eğimi uygulanan potansiyelle artmaktadır. (2.37) ve (2.38)’den tahmin edildiği üzere benzer eğilim çap-zaman eğrisinde de gözlemlenmektedir. (2.37) ve (2.38)’e göre akım ve zamanın  $V_I = I/t$  veya çap ve zamanın  $V_D = D/t$  oranlarının logaritması uygulanan aşırı potansiyele veya uygulanan elektrot potansiyeline göre lineer olarak değişim göstermelidir. Burada  $V_I$  ve  $V_D$  Şekil 2.11’deki sırası ile a ve b’deki düz çizgilerin eğimini ifade etmektedir (Wang vd., 2008).



Şekil 2.11. Farklı potansiyellerde elektroliz süresi ile a) akım b) indirgenen alanın çapı arasındaki ilişki (Wang vd., 2008).

Şekil 2.12’de farklı potansiyellerde elde edilmiş lineer ilişkiler karşılaştırılmıştır. Şekil 2.12a ve b’deki düz çizgilerin eğimlerinin  $\alpha$  ile orantılı olduğu görülmektedir. Bu iki eğriden  $z=1$ ,  $\alpha=0.29 \pm 0.03$  bulunmuştur.  $m_{i0} 1.14 \pm 0.31 \times 10^{-4} \text{ Acm}^{-1}$  bulunmuştur. Burada  $i_0$  3PI üzerindeki akım yoğunluğu,  $m$  ise kuramsal birbirine paralel dairesel 3PI’ların miktarıdır.  $m_{i0}$  değerini geleneksel alan akım yoğunluğu ile karşılaştırılabilir yapmak için, bu değer tabaka kalınlığına bölünmelidir. Bu durumda  $m_{i0}/h$  değeri  $1.42 \pm 0.39 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$  bulunur ve bu değer  $\text{Ag}^+$  veya  $\text{AgCN}$  ve  $(\text{AgCN})^{2-}$  gibi bileşiklerinin indirgenmesinde karşılaştırılabilir bir değer olacaktır (Wang vd., 2008).



Şekil 2.12. Uygulanan elektrot potansiyeli ile a) indirgenen alanın çapı ve sürenin,  $V_D=D/t$  ve b) akım ve sürenin  $VI = I/t$ , logaritmik ilişkisi (Wang vd., 2008).

### 2.1.6.2. Penetre eden 3PI modeli

Bu model reaksiyon 34'e göre indirgenebilen, iletken olmayan metal bileşik (MX) mikroskobik boyutta bir silindir üzerinden anlatılacaktır. Silindir yan duvarları elektrokimyasal olarak izole edilmiş ve bitiş yüzeylerinden biri sıvı elektrolite batırılmıştır. Tel örgü metal (veya inert metal) akım toplayıcısı olarak elektrolite daldırılan yüzeye yerleştirilmiştir (Şekil 2.13a). Yeterli negatif potansiyel altında indirgenme akım toplayıcısı/MX/elektrolit 3PI'sında başlar. MX indirgenğinde,  $X^{z-}$  iyonları temas halindeki elektrolite taşınır ve daha sonrasında tüm elektrolit boyunca ilerler. İndirgenme sonucunda oluşan metal (M), MX ile molar hacim farklılıkları nedeni ile porlu yapıya sahip olacaktır (Xiao vd., 2007).



İndirgenme derinliğinde (L, cm), MX ve M fazları arasında birçok 3PI bulunmaktadır. Bu 3PI'lar belirli bir reaksiyon alanında (A) birbirleri ile bağlantılıdır ve küçük bir kalınlıkta ( $\delta$ , cm) genişlerler. Böylece katı elektrottaki toplam indirgenme Şekil 2.13a'da gösterildiği gibi 3PI'ların penetrasyonu veya 3PI'ların iç hareketi olarak açıklanabilir. 3PI'ların ilerleme hızı,  $v$  ( $\text{cm s}^{-1}$ )  $v = dL/dt$  olarak ifade edilebilir. Coulomb yasasından, ölçülmüş toplam akım, I ilerleme hızı ile aşağıdaki eşitlikle bağdaştırılabilir.

$$I = \frac{dQ}{dt} = qA \frac{dL}{dt} = qAv \quad 2.40$$

t zaman, q ( $\text{C cm}^{-3}$ ) birim hacim MX'i indirgemek için gerekli yük miktarıdır. Elektrokimyasal prosesleri anlatmak için en yaygın olarak kullanılan teorik yaklaşım elektrot ve elektrolit arayüzeyinde yük transferi için elektrokimyasal polarizasyon,  $\eta_{ct}$  isimlendirilen elektrot reaksiyonları veya akım yoğunluğunu i termodinamik ve kinetik itici güç ile ilişkilendiren Butler-Volmer (B-V) eşitliğidir. Nerst eşitliği ve Fick's yasaları birleştirildiğinde, B-V eşitliği elektrolitte reaksiyona giren/ürün kütle transferi etkisi konsantrasyon polarizasyonu,  $\eta_{ohm}$  olarak bilinmektedir (Xiao vd., 2007).

Butler-Volmer eşitliğine göre, elektrot/elektrolit arayüzeyinde elektrokimyasal proses için, elektrottaki akım yoğunluğu,  $i$ , aşırı potansiyel ( $\eta = |E - E^\circ| = \eta_{ct} + \eta_{ohm} + \eta_c$ ) ile hesaplanabilmektedir. Bu eşitlikte elektrot-elektrolit devre direncinden kaynaklanan ohmik polarizasyon göz ardı edilebilir olduğu varsayılmıştır. Elektrot-elektrolit devre direnci her zaman göz ardı edilebilir olmamasına rağmen B-V eşitliği uygulanabilmektedir. Bu elektrot/elektrolit arayüzey ile diğer elektrodun arasındaki mesafenin her zaman eşit olmasından ve böylece elektrot-elektrolit devre direncinin de eşit olmasından kaynaklanmaktadır (Bockris vd., 2000; Bard vd., 2001).

Şekil 2.13’de belirtilen dinamik 3PI sisteminde, indirgenme ile oluşan porlu metal tabakası bulunan elektrolitin direnci indirgenmenin devam etmesi ile artacaktır. Bu durum Şekil 2.13b’de elektrik devresinde açıklanmıştır. İndirgenme sırasında potansiyel uygulanması ile harekete geçen elektronlar porlu M boyunca ilerler ve 3PI’ya ulaşırlar. Nötrlüğü devam ettirebilmek için,  $X^{z-}$  iyonları MX fazından ayrılır ve 3PI’dan uzaklaşarak porlarda bulunan elektrolit vasıtası ile uzaklaşır. Porlu metal tabakasında oluşan katı ve çözeltili dirençleri sırası ile  $\rho_e$  ve  $\rho_s$ ’dir. Toplam direnç  $\rho$  ( $=\rho_e + \rho_s$ ) ise, reaksiyon derinliğinde ( $L$ ) porlu tabakanın ohmik direnci  $R_{ohm}$  aşağıdaki gibidir (Xiao vd., 2007).

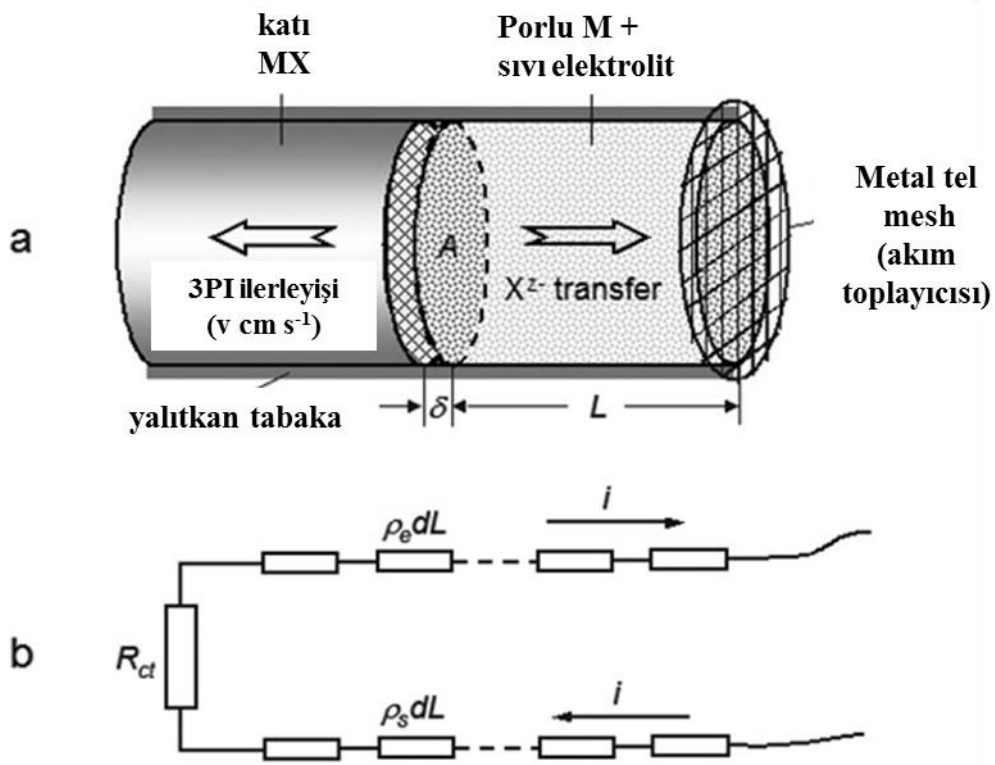
$$R_{ohm} = \rho L/A \quad 2.41$$

Açıkça görülmektedir ki  $R_{ohm}$  indirgenme derinliğinin dolayısıyla sürenin bir fonksiyonudur. Toplam akım debisi  $I$ , toplam ohmik polarizasyon  $\eta_{ohm}$  aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\eta_{ohm} = IR_{ohm} = \rho iL \quad 2.42$$

B-V eşitliği ohmik polarizasyonu içerecek şekilde yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.  $C_R^s$  ve  $C_R^0$  3PI yakınındaki eriyikteki  $X^{z-}$  konsantrasyonudur.

$$i = i^0 \exp \left[ \frac{\alpha n F (\eta - \eta_{ohm})}{RT} \right] - i^0 \frac{C_R^s}{C_R^0} \exp \left[ \frac{-\beta n F (\eta - \eta_{ohm})}{RT} \right] \quad 2.43$$



Şekil 2.13. a) M (metal)/ MX (bileşik)/ elektrolit 3 faz sınırlarının penetrasyonu ile yalıtkan silindirik elektrodun elektrokimyasal indirgenmesinin şematik gösterimi b) elektrik devresi simülasyonu.

Sonuç olarak görülmektedir ki indirgenme yüzeyde gerçekleşene göre, numune yüzeyinden derine doğru çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Potentiostatik koşullarda,  $\eta_{ohm}$  ve  $\eta_c$  artmasından dolayı numune derinliğine doğru indirgenme artan bir şekilde yavaşlamaktadır. İndirgenme süresi arttıkça akım ve reaksiyon derinliği ( $iL = \eta / \rho$ ) artmakta ve ardından sabit değerde ( $(iL)^*_E$ ) devam etmektedir.

### 2.1.7. Elektro-deoksidasyon prosesi ile alaşım üretimi

FFC Cambridge prosesi ile alaşımların porlu pelet veya tozlardan, direkt olarak oksit karışımlarından ergitme olmaksızın üretilebilmesi büyük avantaj sağlamaktadır. Bu yaklaşım hem termodinamik hem de pratik açıdan enerji tasarrufudur. Termodinamik olarak, kararlı alaşımı oluşturan elementler düşük enerji seviyesindedir. Bu yüzden metalleri ergitme yöntemi ile karıştırmada kullanılan enerji daha çok metallerin ergitilmesinde kullanılır ve bir kısmı ısı olarak açığa çıkar. Yani alaşımlandırma için gerekli enerjinin büyük kısmı bu öncül işlemlerde harcanır. Bu yüzden ergitme aşamasının elemine

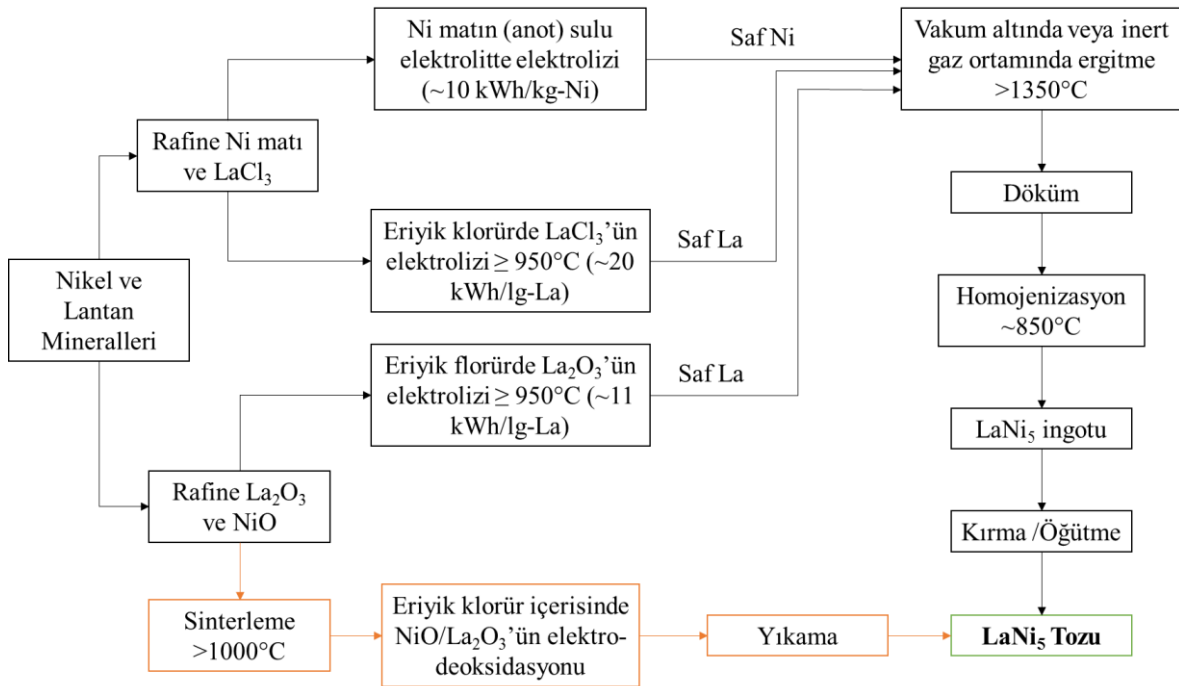
edilmesiyle büyük ölçüde enerji tasarrufu sağlanabilir. FFC Cambridge prosesiyle geleneksel ergitme-döküm yöntemine göre çok daha az enerji harcanmaktadır (Chen, 2013).

Geleneksel yöntemlerde gerçekleştirilen tekrarlanan ergitme ve döküm prosesleri farklı yoğunluk ve ergime sıcaklığına sahip metallerin homojenliği sağlamak amaçlı yapılırlar. NiTi alaşımları gibi ergime sıcaklıkları ve yoğunlukları farklı metallerin alaşımlandırılmasında ergitme ve döküm yönteminin kullanımı nihai üründe segregasyon gibi sorunlara yol açmaktadır. Bu tip alaşımlar FFC Cambridge yöntemiyle üretilmektedirler (Chen, 2013).

Literatürde FFC Cambridge prosesi genellikle iki oksit karışımının alaşımlandırılmasında uygulanmıştır. Araştırmalarda titanyum alaşımları, hidrojen depolama alaşımları ( $Mg_2Ni$  (Ağaoğlu ve Orhan, 2018; Erden vd., 2014),  $TbNi_5$  (Qiu vd., 2006),  $LaNi_5 - LaNi_5Co$  (Zhu vd., 2007),  $La_2Ni_7$  (Anık vd., 2015a),  $La_2Ni_7-Co$  (Anık vd., 2015b),  $Nb_3Al/Nb_2Al$  (Yan ve Fray, 2009),  $Nb_3Sn-NbTi$  (Yan ve Fray, 2005), NbTi ve zirkonyum alaşımları en çok dikkat çeken alaşımları oluşturmaktadır.

Zhu vd. (2007) yaptıkları çalışmada  $LaNi_5$  tipi hidrojen depolama alaşımlarının FFC Cambridge prosesi ile üretimlerini raporlamışlardır. Bu çalışmada toprak alkali metallerin nem tutucu yapısı nedeni ile proses öncesi sinterlenerek daha kararlı fazların oluşturulması gerektiği belirtilmiştir.  $LaNi_5$  üretiminde başlangıç malzemesi olan  $La_2O_3$ 'ün  $CaCl_2$  ile kendiliğinden reaksiyonu sonucunda  $LaOCl$  olduğu belirtilmektedir ( $La_2O_3 + CaCl_2 = 2LaOCl + CaO$ ,  $\Delta G^\circ(850^\circ C) = -33.538$  kJ). Çalışmada  $La_2O_3$  ve NiO başlangıç malzemeleri farklı sıcaklıklarda ( $900-1400^\circ C$ ) sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında yapıda  $LaNiO_3$  ( $<1000^\circ C$ ),  $La_4Ni_3O_{10}$  ve  $La_3Ni_2O_7$  ( $1100-1250^\circ C$ ) ve/veya  $La_2NiO_4$  ( $>1300^\circ C$ ) fazları gözlemlenmiştir. Oluşan fazlar ile  $La_2O_3$ 'ün nem tutucu özelliğinden kaçınılmış hem de La ve Ni atomlarının birbirlerine yaklaşarak prosesin daha hızlı gerçekleşmesi sağlanabilmiştir. Elektro-deoksidasyon  $1200^\circ C$ 'de 2 saat sinterlenen numunelere  $850^\circ C$ 'de 2,6 ve 3,1V potansiyellerinde 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. 3,1 V potansiyel uygulanan numunede 6 saat sonunda  $LaNi_5$  fazının olduğu XRD sonuçlarında gözükmemektedir. Çalışmada hidrojen depolama alaşımlarının FFC Cambridge prosesi ile üretimleri ile geleneksel yöntemlere göre enerji sarfiyatı açısından çok büyük avantaj sağladığı belirtilmektedir. Geleneksel endüstriyel üretimlerde Ni metalinin ekstraksiyonu için  $\sim 10$  kWh ve La metali

için 11-20 kWh enerji harcanmaktadır. Bunlara ek olarak alaşımlandırmanın ergitilerek yapılması, homojenizasyon ve öğütme gibi işlemler ek enerji sarfiyatları getirmektedir.  $\text{LaNi}_5$ 'in elektro-deoksidasyon ile üretiminde ise 5,5 kWh'ın altında (kg-alaşım) enerji harcadığı belirtilmektedir. Aşağıda  $\text{LaNi}_5$  alaşımının endüstriyel metod ile üretimi ve FFC Cambridge prosesi ile üretimi karşılaştırılmıştır (Şekil 2.14).

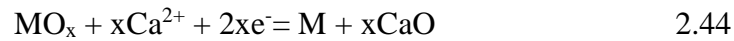


Şekil 2.14.  $\text{LaNi}_5$  alaşımının ticari üretim yöntemi ve elektro-deoksidasyonla üretiminde akış şeması.

Bhagat vd. (2008) Ti-15Mo alaşımını elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretmiştir.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{MoO}_2$  oksit karışımı 13 mm çapında silindirik peletler şeklinde  $1373^\circ\text{C}$ ' de 2 saat sinterlenmiştir. Çalışmada 6 saat elektro-deoksidasyon sonrasında numune yüzeyinde parlak Ti tabakası gözlemlenmiştir. Bu metalik tabakanın elektrolit ile numune merkezindeki oksit taneleri ile temasını engelleyebileceği ve porlarda bulunan elektrolitin  $\text{pO}^{2-}$  değerini düşüreceği belirtilmektedir. Bu durumda diğer oksit fazlar indirgenmek için daha negatif potansiyellere ihtiyaç duyacaktır. Fakat bu çalışmada numunede proses sırasında meydana gelen çatlama ile elektrolit teması devamlılığı sağlanabilmiştir. Deoksidasyon süresi arttıkça yeni oluşan metal tanelerinde büyüme gözlemlenmiştir. 20 saat sonunda ortalama tane boyutu 6  $\mu\text{m}$  iken 45 saatin sonunda 12  $\mu\text{m}$  boyutuna ulaşmıştır.



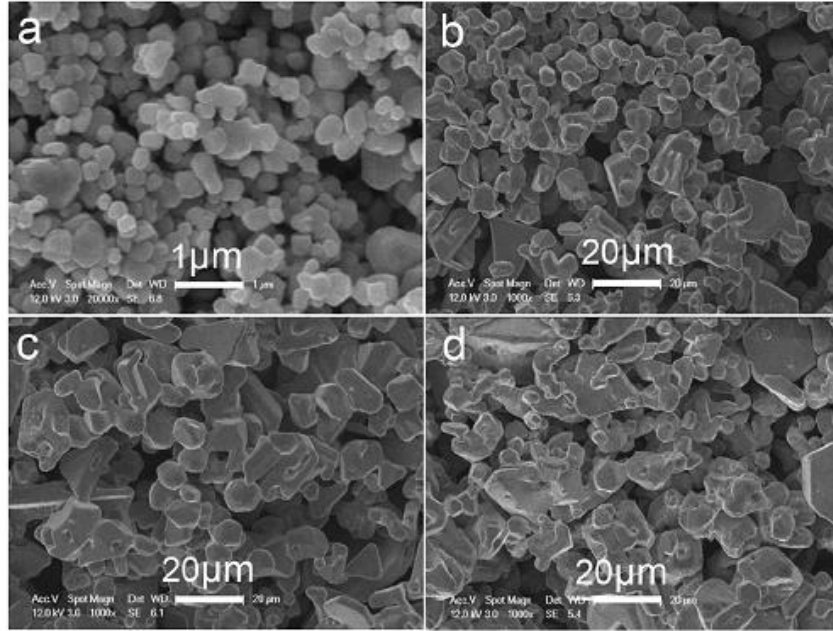
Qiu vd. (2006) yaptıkları çalışmada TbNi<sub>5</sub> alaşımını elektro-deoksidasyon ile üretmişlerdir. Çalışmada Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ve NiO tozları alkol ile bilyeli öğütücüde 10 saat süre ile karıştırılmış ardından 4 MPa basınçta preslenerek ~19 mm çapında 1,8-2,2 mm kalınlığında silindirik peletler haline getirilmiştir. Mo tel örgü içerisine yerleştirilen katot numune yine Mo tel vasıtası ile CaCl<sub>2</sub> eriyiğe daldırılmış ve 850°C’de 0,5-12 saat süre ile 0,5-3,2 V aralığında sabit voltajda deneyler gerçekleştirilmiştir. Katot peletin eriyiğe daldırılması ile Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e dönüşmektedir. 2,4 V’ın altında yapılan deneylerde Sadece NiO’in indirgenerek Ni metalini oluşturduğu belirtilmektedir. 2,4 ve 3,1 V arasında yapılan deneylerde NiO’in indirgendiği ve ardından Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün indirgenerek Ni ile tepkimesi sonucunda TbNi<sub>5</sub> fazının oluştuğu görülmektedir. Çalışmada 2,4 V’ta 30 dk deney sonucunda yüzeyde Ca(OH)<sub>2</sub> fazının bulunduğu görülmektedir. Eriyik tuz O<sup>2-</sup> veya CaO’e doymasıyla aşağıdaki reaksiyonla CaO oluştuğu belirtilmektedir.



FFC Cambridge prosesi aynı zamanda üçlü alaşımların üretiminde de etkili bir yöntemdir. Literatürde ilk örnek ferromanyetik şekil bellekli alaşım olan Ni<sub>2</sub>MnGa tozlarının FFC Cambridge yöntemiyle üretimi olmuştur. Üç oksit tozlarını belirlenen oranlarda karıştırıp, silindir peletler şeklinde basılıp, 540°C’de 2h süre ile sinterlenmesi ve ardından 900°C’de 3,0 V’ta eriyik CaCl<sub>2</sub> içerisinde elektro-deoksidasyon gerçekleştirilmesiyle alaşım tozları üretilmiştir (Chen, 2013).

Wang vd. (2011) Ni-35Ti-15Hf alaşımını elektro-deoksidasyonla üretmiştir. TiO<sub>2</sub>, NiO, HfO<sub>2</sub> tozlarının karışımı 1100°C’de 2 saat sinterlenerek 13 mm çapında silindirik peletler haline getirilmiştir. CP-Ti akım kolektörüne iliştirilen peletlere 3,2 V’ta 10 dk., 1, 3, 5, 9, 17 ve 24 saat süre ile deoksidasyon uygulanmıştır. Farklı sürelerde gerçekleştirilen deoksidasyonlarda gerçekleşen reaksiyonlar E-pO<sup>2-</sup> diyagramları ile açıklık getirilmiştir. Bu çalışmada NiTiO<sub>3</sub> ve NiO’in hızlı indirgenmesi elektrolitteki oksit iyon derişimi arttırması dolayısıyla pO<sup>2-</sup>’nin düşmesi ile yapıda CaTiO<sub>3</sub> ve HfTiO<sub>3</sub> gözlemlenmesine neden olmuştur. 12 saat elektro-deoksidasyon sonunda yapının tamamıyla NiTiHf alaşımına indirgendiği belirtilmektedir.

Tang vd. (2016) yaptıkları çalışmada  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  eriyiğinde NiO'in elektro-indirgenmesi ile Ni üretimini raporlamışlardır. Bu çalışmadaki dikkat çekici nokta uygulanan potansiyelin artışı ile (daha negatif potansiyel) yeni oluşan metal tanelerinde büyüme gözlemlenmiştir (Şekil 2.15). 200-400 nm boyutlarındaki NiO, 1,30 V'ta 11 saat indirgenmesi ile  $\sim 5\mu\text{m}$  boyutlarında Ni taneleri elde edilmiştir. Potansiyelin artırılması ile 1,50 V'ta  $\sim 10\mu\text{m}$  boyutlarında, 1,75 V'ta ise hem büyük hem de küçük taneler gözlemlenmiştir. Potansiyel uygulanması ile NiO öncelikle Ni atomlarına indirgenmekte, Ni atomları bir araya gelerek Ni tanelerini oluşturmaktadır. Uygulanan potansiyel NiO indirgenme hızını ve Ni çekirdeklenme merkezini etkilediği gibi Ni atomlarının yüzey difüzyonu prosesini de etkilediği belirtilmektedir.



Şekil 2.15. Elektro-deoksidasyon öncesinde a) NiO taneleri, b) 1,30 V, c) 1,50V, c) 1,75V'de 11 saat elektro-deoksidasyon uygulandıktan sonra elde edilen tanelerin SEM görüntüleri (Tang, 2016).

Aybar ve Anık (2017)  $(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  ( $x: 0,125; 0,25; 0,5$ ) alaşımları oksit karışımlarından eriyik  $\text{CaCl}_2$  içerisinde  $750^\circ\text{C}$ 'de elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiştir. Deoksidasyon sonrasında tüm numunelerde yapıda  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$  fazları gözlemlenmiştir. Mg miktarının artması ile hidrojen depolama kapasitesinde  $319\text{mAh/g}$ 'den  $379\text{mAh/g}$ 'a artış gözlemlenmiştir.

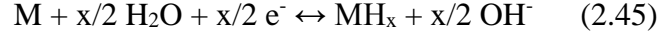
## 2.2. Hidrojen Depolama ve Metal Hidrürler

Metal hidrürler yerleşik ve mobil hidrojen depolama uygulamaları için umut vaat eden adaylardır. Şarj edilebilir piller arasında birçok uygulamada nikel-kadmiyum pilleriyle yer değiştirmiş olan Ni metal hidrür pilleri, en yaygın olarak kullanılanıdır. Piyasada Ni metal hidrür pillerinin hücre boyutları 30 mAh'den 250 Ah'e kadardır. Bu değerler Ni metal hidrür pillerinin kullanım alanlarını belirlemektedir. Uçak yangın detektörleri, izotop ayırma, mikro elektronik paketleme için hidrojen gaz giderici gibi diğer uygulama alanlarına da sahiptir. Dikkat çekici bir diğer uygulaması ESA (European Space Agency) Planck hedeflerinde kriyo soğutucu parçası olarak kullanımınıdır. Görüldüğü gibi metal hidrürler birçok alanda uygulama bulmaktadır. Fakat birçok araştırma ve geliştirme iki uygulama üzerinde durmuştur. Bunlar piller ve hidrojen depolamadır. Pil uygulamalarından geniş ölçüde faydalanılmaktadır. Fakat hidrojen depolama halen birçok problem barındırmaktadır. Hidrojenin metal hidrürlerde depolanmasındaki temel avantaj hidrojenin yüksek hacimsel yoğunluğa sahip olabilmesi ve hidrojenin emilim ve salınımının küçük hidrojen basınçlarında gerçekleşebilmesidir. (Hirscher, 2009)

Günümüzde Ni/MH piller şarj edilebilir piller olarak taşınabilir güç kaynakları, elektrik cihazları (EV), takılabilir hibrit elektrik araçları (PHEV), hibrit elektrik cihazlarında tercih edilir. Ni/MH pillerinin avantajları şu şekildedir: (1) yüksek özgül güç ve güç yoğunluğu (2) esnek hücre boyutları 30 mAh-250 mAh, (3) yüksek potansiyellerde (320+ V) emniyetli kullanım (4) emniyetli şarj deşarj (5) bakım gerektirmemesi (6) mükemmel termal özellikler (7) basit ve ucuz şarj ve elektronik kontrol devreleri (8) çevresel uyumluluk ve geri dönüştürülebilir malzeme olmasıdır (Pan vd., 2011).

Ni/MH piller, negatif elektrot olarak hidrojen depolama alaşımı; pozitif elektrot olarak nikel hidroksit ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )'le birlikte potasyum hidroksit sulu çözeltisini içerir. Pil performansının elektrot aktif malzemelerin özelliklerine bağlı olması, araştırmacıları yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip hidrojen depolama alaşımları üzerine çalışmalar yapmasına itmiştir. Araştırmalar tek fazlı alaşımlardan çok fazlı alaşımlara ve hatta amorf veya nano kristal alaşımlara kadar yer bulmuştur. (Pan vd., 2011).

Bazı metaller/alaşımlar/metaller arası bileşikler (M) elektrokimyasal olarak şarj deşarj sırasında hidrojen depolayama/salınımı aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir.

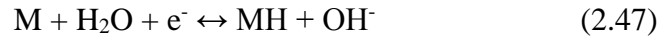


Bu durumda metal/alaşım/metaller arası bileşik sadece kataliz değil aynı zamanda hidrojen depolama malzemesidir. Şekil 2.16'da şematik olarak açıklanmış olan Ni/MH pillerinde gözlemlenen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir: (Pan vd., 2011).

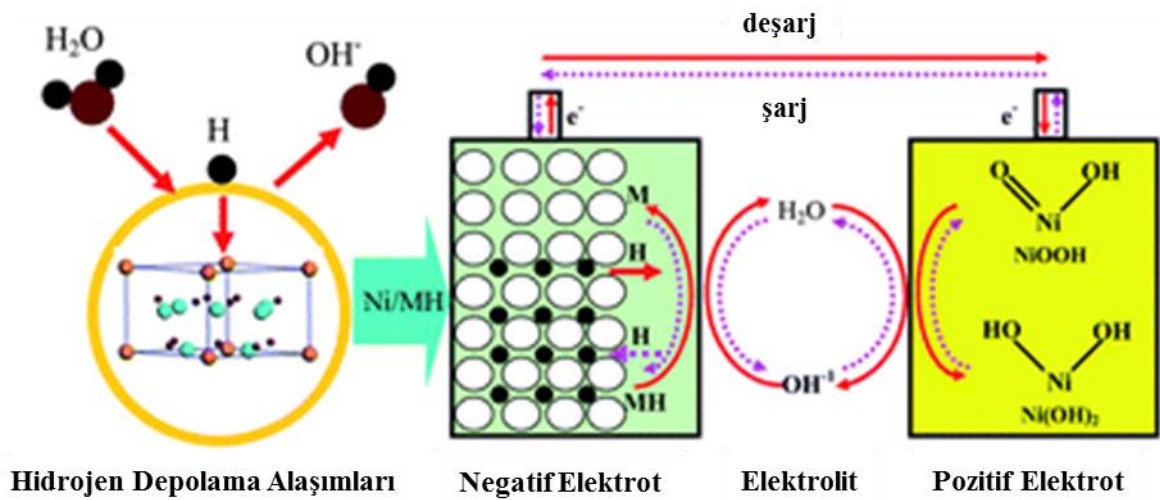
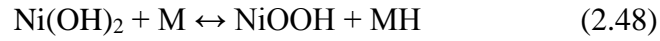
Pozitif elektrotta;



Negatif elektrotta;



Toplam reaksiyon;



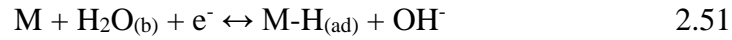
Şekil 2.16 .Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Mekanizması (Pan vd., 2011).

Şarj sırasında hidrojen depolama alaşımı negatif elektrotta metal hidrürü ve hidroksil iyonlarını oluşturmak için su ile reaksiyona girer ve pozitif elektrotta  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ' a yükseltgenir. Deşarj sırasında ise bu reaksiyonlar ters yönde gerçekleşir. Toplam reaksiyona baktığımızda şarj sırasında hidrojenin pozitif elektrottan negatif elektrota ilerlediği ve deşarj sırasında ise tam tersi yönde hareket ettiği için toplam reaksiyonda yer almadığı görülür (Pan vd., 2011).

Aslında hidrür oluşumu ve ayrışması deneyleri ara yüzey reaksiyonları ve kütle transferi gibi birçok kimyasal reaksiyonu içermektedir. Elektrokimyasal hidrür oluşum reaksiyonlarında (şarj), tepkiyen madde öncelikle elektrolitten katı/çözelti ara yüzeyine difüzyon ile sağlanır: (Pan vd., 2011).



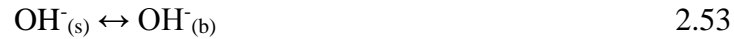
Daha sonra yük transfer reaksiyonları ara yüzeyde gerçekleşir.



İndirgeyici atomik hidrojen, kimyasal olarak yüzeyde absorbe olur. Ardından elektrokimyasal reaksiyon ürünleri difüzyon ile yüzeyden uzaklaşır. Bu absorblanan hidrojenin hidrojen depolama alaşımına emilimi ile katı eriyik fazının ( $\alpha$  fazı) oluşumunu içerir. (Pan vd., 2011).



$\text{OH}^-$  iyonları ise elektrolit kütesine iletilir.



Sonuç olarak absorblanan hidrojen, hidrojen depolama kütesi içerisinde difüzenerek hidrür fazını ( $\beta$ ) oluşturur.



Ters yöndeki reaksiyonlar elektrokimyasal hidrürün ayrışmasında gerçekleşir (deşarj) (Pan vd., 2011).

Kristal yapıları temel alındığında hidrojen depolama malzemeleri beş grupta sınıflandırılabilir: AB (FeTi), AB<sub>2</sub> (ZrFe<sub>2</sub>) , A<sub>2</sub>B(Mg<sub>2</sub>Ni) , AB<sub>3</sub>(GdFe<sub>3</sub>) ve AB<sub>5</sub> (LaNi<sub>5</sub>). Bunlar arasında AB<sub>2</sub> ve AB<sub>5</sub> tipi alaşımlar elektrokimyasal reaksiyonlardaki etkileyici karakteristikleriyle en yaygın olarak kullanılanlardır.

### 2.2.1. Hidrojen depolama alaşımları için ön koşullar

Birçok alaşım, hidrojenle reaksiyona girip metal hidrür oluşturabilir fakat tüm hidrojen depolama alaşımları Ni/MH pillerde negatif elektrot için aktif malzeme olarak kullanılamazlar. Daha önce bahsedildiği gibi Ni/MH pillerde kullanılan hidrojen depolama alaşımları hidrojen depolama rezervinden çok, hidrojen oluşumu ve yükseltgenmesinde kataliz rolü görmesi gibi farklı özellikleri için kullanılırlar. Bu yüzden iyi bir hidrojen depolama elektrot alaşımı aşağıdaki kriterleri sağlamalıdır (Pan vd., 2011):

- (1) Yüksek tersinir hidrojen depolama kapasitesi
- (2) Hidrojen şarj (indirgeme/emilim) vedeşarjı (yükseltgenme/salınım) için iyi bir kataliz
- (3) Kolay aktifleşebilir ve alkalın elektrolitte mükemmel korozyon direnci
- (4) Uygun hidrojen denge basıncı (25°C’de 5atm basınçtan yüksek olmaması)
- (5) İyi şarj/emilim vedeşarj/salınım kinetiği
- (6) Uzun çevrim ömrü
- (7) Düşük maliyet

### 2.2.2. AB<sub>5</sub> alaşımları

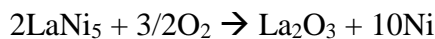
1990ların sonlarında Philips Eindhoven laboratuvarlarında AB<sub>5</sub> metaller arası bileşiklerin kalıcı manyetik özelliklerini araştırırken şans eseri bu malzemelerin özellikle LaNi<sub>5</sub>’in hidrojen depolama özelliklerini keşfettiler. Bu özel metaller arası bileşik her birimi için 6 hidrojen atomu emilimini gerçekleştirebilmektedir. Bu özelliği bu alaşımları potansiyel hidrojen depolama malzemelerine etkili adaylar yapmaktadır ve bu alaşım ve türevleri günümüze kadar bir çok çalışmada yer almıştır (Wronski vd., 2001; Cuevas vd.,

2001; Zhou vd., 2013; Tliha vd., 2007; Song vd., 2015; Tliha vd., 2010; Slepski v d., 2010; Kim vd., 1999; Ovshinsky ve Fetcenko, 2001; Ruiz vd., 2010)

Günümüzde AB<sub>5</sub> temelli hidrür yapıcı malzemeler hidrür alaşımları ailesinin en ticari ve çok yönlü bileşikleridir. Bu alaşımlarda A elementi genellikle toprak alkali metallere atom numarası 57'den 71'e kadar olan lantanitleri içerir. B elementi olarak Ni en çok kullanılan elementtir, çoğunlukla diğer geçiş metalleri ile birlikte kullanılırlar. A ve B elementlerinin oranı 1/5'e yakın olmalıdır. Fakat yüksek sıcaklıklarda LaNi<sub>5</sub> metaller arası bileşiğinin katı çözünürlük aralığı LaNi<sub>4.85</sub>'ten LaNi<sub>5.50</sub>'e değişmektedir.

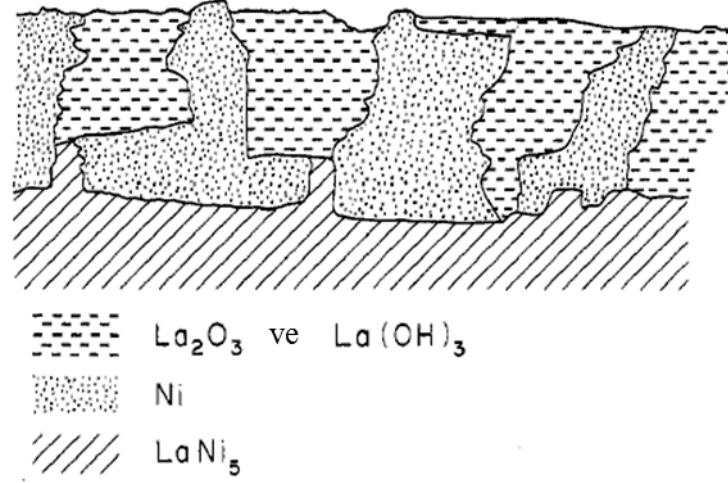
AB<sub>5</sub> metaller arası bileşikler nikel metal hidrür pillerde negatif elektrot olarak en çok kullanılan malzemelerdir. 1970'lerde dahi LaNi<sub>5</sub>'in nikel metal hidrür pillerde negatif elektrot malzemesi olarak kullanımı raporlanmıştır. Fakat bu uygulamalarda LaNi<sub>5</sub> alaşımı oldukça yüksek denge basıncı ve az çevrim ömrüne sahiptir. Kısa çevrim ömrü, örnek olarak çevrim sırasında kapasite düşüşü, lantanyumun yükseltgenmesiyle yüzeyde La(OH)<sub>3</sub> ve nikel tanelerinin oluşumu yüzünden gerçekleşmektedir (Cuevas vd., 2001). Diğer bir neden de hidrojen depolama sırasında gerçekleşen hacim değişimi ile negatif elektrotun ufalanmasıdır. Bu durum diğer geçiş metallerinin alaşıma eklenmesi ve Ni atomlarıyla yer değiştirmesi ile iyileştirilebilmektedir. B tipi yer-alan atomlarının katı çözünürlüğü arayer elementine göre değişir. Örnek olarak, M= Co, Pt veya Cu için katı çözelti LaNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> tamdır. Fakat M=Si için x≤0.6, M=Fe için x≤1.2, M=Al için x≤1.3 veya M=Mn için x≤2.2 olmalıdır (Percheron-Guégan vd., 1985). Nikelin kobaltla kısmi olarak yer değiştirmesinin LaNi<sub>5</sub> alaşımlarının çevrim kararlılığına olumlu etkisi vardır.

LaNi<sub>5</sub> yüzeyinde La(OH)<sub>3</sub> ve elemental nikel bulundurmaktadır. Wallace vd. (1979) yüzeyde bulunan bu pasif tabakaya rağmen LaNi<sub>5</sub>'in nasıl hidrojeni absorbladığını yaptıkları çalışmada açıklamışlardır. Yüzeydeki oksit tabakası iki şekilde oluşmaktadır: 1) çözünmüş oksijenin yüzeye göç etmesi ve LaNi<sub>5</sub> ile reaksiyonu veya 2) LaNi<sub>5</sub>'in atmosferik oksijen ile reaksiyonu. LaNi<sub>5</sub>'in oksijenle reaksiyonu sonucunda aşağıdaki reaksiyon (2.55) gerçekleşir.



2.55

Oksit oluştuğunda Ni ayrılarak yüzeyde belli aralıklarda bulunur (Şekil 2.17) Böylece yüzeyde 50-100 Å kalınlığında Ni ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  karışımı bulunmaktadır. Eğer sistem  $\text{H}_2$  ile temas ederse, atomik hidrojen oluşacak ve hızlıca oksit tanelerine ulaşacaktır. Daha sonrasında  $\text{La}_2\text{O}_3$  ile etkileşimi sonucunda  $\text{La}(\text{OH})_3$  oluşacaktır (Wallace vd., 1979).

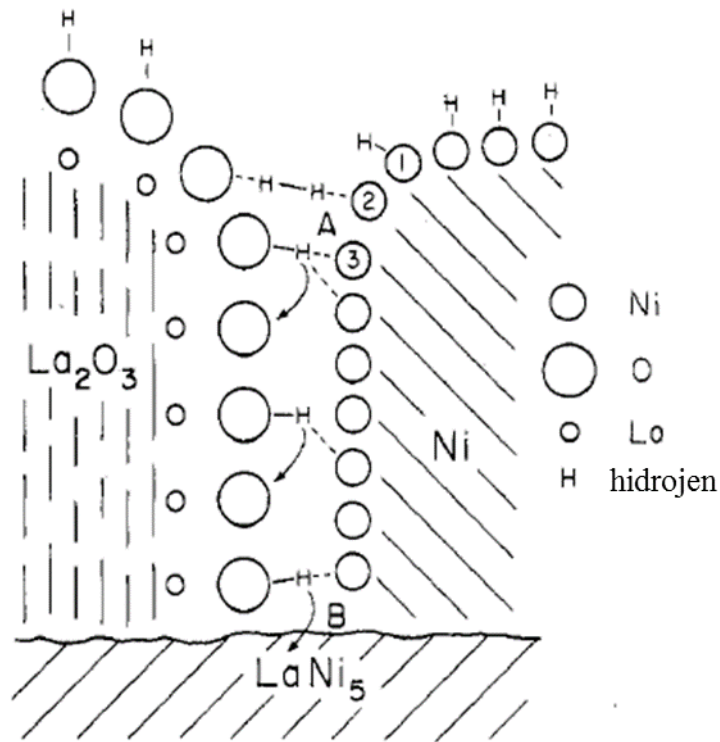


Şekil 2.17. LaNi<sub>5</sub> yüzeyinin şematik gösterimi.

Yüzeydeki bu parçalı tabaka hidrojenin LaNi<sub>5</sub> ile etkileşimine izin vermektedir. Hidrojen Ni ve  $\text{La}(\text{OH})_3$ 'te çok düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı hidroksit-Ni ara yüzeyinden ilerleyerek LaNi<sub>5</sub>'e ulaşmaktadır (Şekil 2.18). Proses aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir (Wallace vd., 1979).

- $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2$  (Ni'de absorblanan)
- $\text{H}_2$  (Ni'de absorblanan)  $\rightarrow 2\text{H}$  (Ni'de absorblanan)
- LaNi<sub>5</sub> ile reaksiyon için ara yüzey difüzyonu
- LaNi<sub>5</sub> içerisinde difüzyon
- $\alpha - \text{LaNi}_5\text{-H} \rightarrow \beta - \text{LaNi}_5\text{-H}$ .

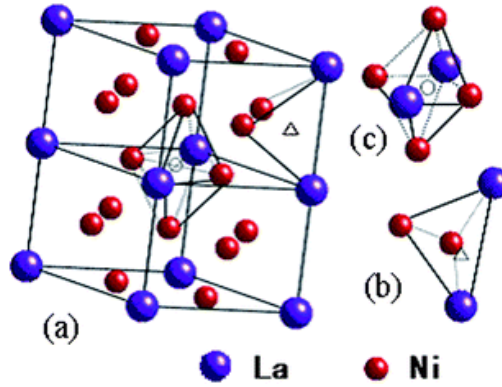




Şekil 2.18. Hidrojenin oksit-Ni arayüzeyinde difüzyonunun şematik gösterimi.

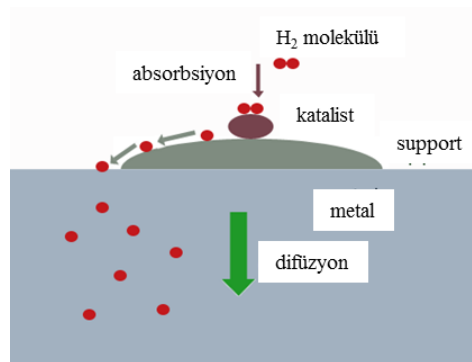
Diğer bir açıdan  $\text{LaNi}_5$ 'de lantanyum atomları lantanit elementleri ile yer değiştirerek katı eriyiğin toplam konsantrasyon aralığını tamamlar. A tipi atomlar toprak alkali metallerin doğal alaşımları (Mm) ile yer değiştirebilirler. Bu başlangıçta maliyet kaygılarıyla yapılan bir durum olsa da daha sonrasında Mm kullanımının çevrim ömrüne önemli etkileri olduğu görülmüştür (Adzic vd., 1995).

Neredeyse tüm  $\text{AB}_5$  metaller arası bileşikler  $\text{LaNi}_5$  ile aynı kristal yapıya sahiptirler.  $\text{LaNi}_5$   $\text{CaCu}_5$  tipi hegzagonal yapıya sahiptir (Şekil 2.19a). Bu yapıda 3 oktahedral (Şekil 2.19c) ve 3 tetragonal (Şekil 2.19b) boşluk bulunmaktadır. Hidrojen yerleşirken tetragonal boşlukları tercih eder (Pan vd., 2011).  $\text{LaNi}_5$  2 çeşit hidrür oluşturur. İlki düşük hidrojen içeriğiyle  $\alpha$  fazı,  $\text{LaNi}_5\text{H}_{0,3}$  ikincisi ise yüksek hidrojen içeriğiyle  $\beta$  fazı,  $\text{LaNi}_5\text{H}_{5,5}$ 'dir. Bu iki faz arasındaki birim kafes hacim değişimi %25 civarındadır.  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçerken kafesteki genişleme malzemenin ufanmasına neden olabilir (Kleperis, 2001).



Şekil 2.19. a) LaNi<sub>5</sub> kristal yapısı b) tetragonal ve c) oktahedral boşluklar.

Bir LaNi<sub>5</sub> birimi 6 hidrojen atomunu absorblayabilir ve LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> yapısını oluşturur. Bu teorik olarak hesaplanmış elektrokimyasal kapasite (372 mAh/g) ile aynıdır. Fakat yapılan çalışmalar göstermektedir ki bu malzemelerin çevrim kararlılığı ticari uygulamalar için çok düşüktür (Pan vd., 2011). 1984'ten bu yana LaNi<sub>5</sub> bileşiklerinin elektrokimyasal çevrim kararlılığı Ni atomlarının kısmen Co atomları ile yer değiştirmesiyle geliştirilmiştir (Willems vd., 1984). Bu buluş nikel metal hidrür pillerinin ticarileşmesinde büyük rol oynamıştır. O zamandan bu yana AB<sub>5</sub> tipi bileşiklerin elektrokimyasal performansının iyileştirilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda A kısmı yer değiştirmesi, B kısmı yer değiştirmesi, sitokiyometrik olmayan kompozisyon, tavlama ısıl işlemi, yüzey işlem denemeleri yapılmıştır. A kısmında La, Ce, Pr ve Nd ve B kısmında Ni, Co, Mn, Al, Sn veya Fe gibi elementlerden oluşan AB<sub>5</sub> tipi hidrojen depolama alaşımları 250-350 mAh/g kapasitelere sahiptir. La, Ce, Pr, Nd gibi ana elementler H<sub>2</sub> emilimini, Ni redoks reaksiyonları için katalitik aktiviteyi (Şekil 2.20), ve Al ve Fe elementler korozyon direnci sağlarlar (Çizelge 2.2). Günümüz Ni metal hidrür pillerinde kullanılan AB<sub>5</sub> tipi alaşımlarının tipik kompozisyonu MmNi<sub>3,5</sub>Co<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,3</sub> (Mm: toprak alkali metallerin doğal alaşımı La<sub>0,62</sub>Ce<sub>0,27</sub>Pr<sub>0,03</sub>Nd<sub>0,08</sub>)'dur (Pan vd., 2011).



Şekil 2.20. Hidrojen depolama sırasında katalitik etki.

Çizelge 2.2. Element ilavelerinin alaşımların elektrot performanslarına etkileri (Kleperis, 2001).

Kompozisyon	Elementler ve rolleri
AB <sub>5</sub> A yer değişimi: La <sub>1-y</sub> M <sub>y</sub> B <sub>5</sub>	Zr, Ce, Pr, Nd birim hücre hacmini düşürür, aktivasyonu arttırır, yüksek oranda deşarj ve çevrim ömrü, fakat metal hidrürde daha yüksek basınç dağılımı nedeniyle kendiliğinden deşarjı arttırır. La yerine Mm alaşımların kullanımı alaşım maliyetini düşürür.
AB <sub>5</sub> B yer değişimi: A(Ni <sub>1-z</sub> M <sub>z</sub> ) <sub>5</sub>	A=La, Mm; M=Co, Cu, Fe, Mn, Al; 0<z<0.24, Ni (1-z)>2.2 Absorblanan hidrojen miktarı ve elektrot kapasitesini düşürür. Co hidrürleme ile hacim büyümesini düşürür, iç hücre basıncının artışını erteler, korozyon oranını düşürür, elektrot çevrim ömrünü geliştirir, fakat alaşım maliyetini arttırır. Co' ın Fe ile yer değiştirmesi hücre performansını etkilemeden maliyeti düşürür, hidrürleme sırasında alaşımın çatlamasını azaltır. Al hidrür oluşum enerjisini arttırır, çevrim ömrünü uzatır. Mn depolanan hidrojen miktarını azaltarak denge basıncını düşürür. V hücre hacmini arttırır ve H'nin difüzyonunu geliştirir.
AB <sub>5</sub> B kısmına ekstra element ilavesi; A(Ni,M) <sub>5-x</sub> B <sub>x</sub>	A: La, Mm; M: Co, Cu, Fe, Mn, Al; B: Al, Si, Sn, Ge, In, Tl. Al, Si, Sn, Ge hidrit elektrotunun koroyonunu azaltır.

Çizelge 2.2 Element ilavelerinin alaşımların elektrot performanslarına etkileri (Kleperis, 2001).(devam)

Kompozisyon	Elementler ve rolleri
Sitokiyometrik olmayan alaşımlar; $AB_{5\pm x}$	A: La, Mm; B: (Ni, Mn, Al, Co, V, Cu). Ni yapıda dağılır. $MmB_{5.12}$ 'de yüksek katalik aktiviteyle $Ni_3Al$ tipi ikincil faz oluşur.
Alaşım ilavesiyle katalik aktivitenin artırılması $AB_5+DE_3$	D: Mo, W, Ir; E: Ni, Co. $DE_3$ katalik etki yapar.
İki hidrojen depolama alaşımının karışımı; $A^1B_5^1 + A^2B_5^2$	Elektrot performansını artırır.

### **2.2.2.1. LaNi<sub>5</sub> alaşımlarında Co ilavesinin hidrojen depolama karakteristikleri üzerine etkisi**

Kobalt ticari metal hidrür elektrotlarında kullanılan bir elementtir. Genel olarak yapılan çalışmalara bakıldığında  $LaNi_5$  metal hidrürlerin çevrim kararlılığını arttırdığı görülmektedir.

Asona vd. (2003) yaptıkları çalışmada Co'nun  $LaNi_5$ 'in çevrim kararlılığını olumlu etkilediğini raporlamışlardır.  $LaNi_5$  yapısında nikel ile kobaltın kısmi yer değiştirmesi  $LaNi_5$ 'in plato basıncını düşürmede ve hidrojen depolama sırasındaki hacim genişlemesini azaltmaktadır. Bunun sonucu olarak çevrim ömrünü arttırmada Co ilavesi etkili bir yöntemdir.  $LaNi_5-H_2$  sisteminde 3 faz oluşmaktadır. Bunlar  $\alpha$  katı eriyiği,  $\beta$  fazı ( $AB_5H_3$  tipi hidrür) ve  $\gamma$  fazıdır ( $AB_5H_6$  tipi hidrür). Kobaltın nikel ile kısmi yer değiştirmesi  $LaNi_5$ 'teki her iki faz dönüşümünün aktivasyon enerjilerini arttırmaktadır. Bu da Co ilavesinin  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının termodinamik kararlılığını artırması demektir. Sonuç olarak Co ilavesi deşarj kinetiği açısından dezavantaj sergilememektedir. Bu durumda Co ilavesinin optimum seviyede tutulması önemlidir.

Kobalt, hidrürlerin termodinamik kararlılığını ve korozyon direncini artırır. Kobalt aynı zamanda pahalı bir elementtir. Bu yüzden maliyetin düşürülmesi ve optimum hidrojen

depolama özelliklerine sahip alaşımın belirlenmesi adına kobalt miktarı önem kazanmaktadır. Willems ve Buskow (1987) yaptıkları çalışmada  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  ( $x=1-5$ ) alaşımlarını üretmiş ve molar hacim ( $V_H$ ) değerini düşürerek korozyonu azaltmıştır. Sakai vd., (1991)  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$  alaşımının korozyon direnci açısından en uzun ömürlü bileşimi olduğunu belirtmişlerdir fakat bu alaşım aynı zamanda yapılan denemeler arasında en düşük hidrojen depolama kapasitesini göstermiştir.

Liaoa vd. (2004) çalışmasında kobaltın Ni ile kısmi yer değiştirmesinin hidrürleme sırasında hacim genişlemesini ve sertliği düşürdüğü ve böylece elektrotun toz haline gelmesi ve korozyonunu azalttığını raporlamıştır. Aynı zamanda Co miktarının az tutulması ile deşarj kapasitesinde düşüşün az miktarda olması ve çevrim kararlılığında ortalama artış gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. Kobalt miktarının artışıyla daha küçük hacim genişlemesi gerçekleşmekte ve böylece çevrim kararlılığı artmaktadır. Hidrürleme sırasında daha düşük hacim genişlemesi daha az ufalanma ve böylece daha büyük tane boyutuna sahip olmasına neden olur. Bu da korozif elektrolit içerisinde daha az yüzey alanına sahip olmasını sağlar. Alaşım daha az korozyona uğrayacak ve daha iyi çevrim kararlılığına sahip olacaktır. Pan vd. (2005) yaptıkları çalışmada La-Mg-Ni-Co alaşımlarının hidrojen depolama özellikleri üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada elektrotun hidrojen depolama karakteristiğini etkileyen faktörleri korozyon ve malzemenin ufalanması olarak yorumlamışlardır. Başlangıçta elektrot alaşımının yüzeyi oldukça temizdir ve kolayca aktive olur fakat çevrim sayısı arttıkça alaşımdaki aktif elementler oksitlenir ve yüzeyde beyaz pasif bir tabaka oluşur ve bu tabaka alaşım boyunca içeriye ilerler. Genellikle hidrojen depolama sırasında ufalanma latis genişlemesi ve daralması nedeniyle gerçekleşmektedir. Ufalanma sonucu oluşan yeni temiz yüzeyler alkalın elektrolitte kolayca oksitlenir ve bu da hidrojen depolama kapasitesinde düşüşe neden olur. Buna ek olarak ufalanma alaşımda büyük ölçüde çatlaklara neden olur ve bu da kontak direncini artırır ve alaşım taneleri arasındaki iletkenliği azaltır.

### **2.2.3. AB<sub>3</sub> alaşımları**

Hidrojen depolama alaşımlarında arzulanan özellikler yüksek depolama kapasitesi, kolay aktivasyon, yüksek korozyon direnci, etkin kinetik performans, yüksek oran deşarj kabiliyeti ve düşük maliyettir. Pratikte tekli alaşım sisteminde bu özelliklerin tümünü elde

etmek zordur fakat kompozit hidrojen depolama alaşımı kullanılması bu özelliklerin elde edilmesinde etkili bir yöntemdir. Kompozit hidrojen depolama alaşımları genellikle iki veya daha fazla hidrojen depolama alaşımından veya hidrojen depolama alaşımı ve diğer bir metallerearası bileşikten oluşurlar. Genellikle ana malzeme iyi hidrojen depolama özelliklerine sahip bir alaşımdan oluşurken, ek malzemeyi aktivasyon özelliklerini arttıracak ve hidrojen şarj/deşarj kinetiğini geliştirecek yüzey aktifleyici maddeler oluşturur (Liu v.d. 2012).

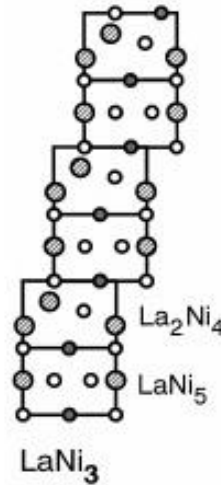
AB<sub>5</sub> ve AB<sub>2</sub> tipi alaşımlar iki geleneksel hidrojen depolama alaşımlarındandır. Her biri kendi avantajına sahiptir. Örnek olarak AB<sub>5</sub> alaşımları kolay aktive edilebilir ve AB<sub>2</sub> alaşımları yüksek depolama kapasitelerine sahiptirler. Fakat AB<sub>5</sub> alaşımları düşük hidrojen depolama kapasitelerine (<1,4 ağırlıkça %) sahiptirler ve AB<sub>2</sub> alaşımlarının katalitik aktiviteleri düşüktür. AB<sub>5</sub> ve AB<sub>2</sub> birimlerinin kombin edilmesi ile AB<sub>3</sub> alaşımları elde edilir. AB<sub>5</sub> üçte bir oranında ve AB<sub>2</sub> üçte iki oranında, AB<sub>3</sub> kristal yapısında bulunmaktadır (Liu v.d. 2012).

$$n(\text{AB}_3) = 1/3 n(\text{AB}_5) + 2/3 n(\text{AB}_2) \quad 2.56$$

AB<sub>3</sub> alaşımlarının hidrojen depolama kapasitesi ve karalılığı AB<sub>5</sub> alaşımlarından ve aktivasyon performansı AB<sub>2</sub> alaşımlarından daha iyidir. LaNi<sub>3</sub> ve CaNi<sub>3</sub> alaşımları AB<sub>3</sub> alaşımlarına örnektir. Normal atmosfer koşullarında hidrojen ile kolayca reaksiyona girerler ve LaNi<sub>3</sub>H<sub>5</sub> ve CaNi<sub>3</sub>H<sub>4,6</sub> hidrürleri sırasıyla 425 ve 620 mAhg<sup>-1</sup> teorik hidrojen depolama kapasiteleriyle oluşurlar. AB<sub>3</sub> alaşımlarında A Mm, Ca ve Mg içerebilir. Bu ilavelerle hidrojen depolama kapasitesi teorik olarak 500 mAhg<sup>-1</sup>'lere dayanmaktadır. Fakat genellikle pratikte 300-360 mAhg<sup>-1</sup>'lere ulaşmaktadır. Bunun yanında çevrim ömrü geliştirilmesi gereken özelliklerindedir (Liu v.d. 2012).

şekil 2.21'de LaNi<sub>3</sub> kristal yapısı görölmektedir. Yapısında LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> sıralı halde bulunmaktadır. AB<sub>3</sub>'un yapısal analizi Çizelge 2.3' de verilmiştir. Atomları için 2 çeşit yer ve B atomları için 3 çeşit yer bulunmaktadır. Çoğu hidrojen atomları 18h tipi tetrahedral boşluklara yerleşmektedirler. Bu boşluklar 2 A atomu ve 2 B atomu ile çevrenmişlerdir. Kalan hidrojen atomları üç B atomu ve bir A atomu ile çevrili 6c tipi tetrahedral boşluklara yerleşmektedirler. A1 atomlarını içeren yapı CaCu<sub>5</sub> kristal yapı özelliğini gösterirken A2

atomlarını içeren yapı ise C14 ve C15 Laves fazlarının karakteristiğini göstermektedir.  $AB_3$  yapısındaki A atomları (La) sadece A1 atomlarının pozisyonu olan 3a değil aynı zamanda 6c'de bulunan A2 atomlarının pozisyonlarında da bulunabilirler. La, Mg veya Ti ile kısmi yer değiştirebilir ve bu durumda A atomlarının yeri değişir çünkü Mg veya Ti atomları sadece 6c'de bulunabilirler. Bu durumda La atomları kalan yerlere yerleşmek durumundadırlar. Bu durum latis distorsiyonuna neden olur (Chen vd., 2000).



Şekil 2.21.  $LaNi_3$  şematik kristal yapısı (Kohno v.d., 2000).

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki  $LaNi_3$  hidrojen ile kolayca reaksiyona girmekte ve  $LaNi_3H_5$  yapısını oluşturmaktadır (Oesterreicher vd., 1976; Oesterreicher vd., 1980). (La,Mg)-Ni ikili sisteminde Mg'un La ile kısmi yer değiştirmesi katı reaksiyonlar sonucu çeşitli  $AB_x$  ( $x = (5n + 4)/(n + 2)$  ve  $n = 1, 2, \dots$  A= La, Mg ve B= Ni) fazı yapılarının oluşmasına sebep olmuştur.  $n=1$  için alaşımın sitokiyometrisi  $AB_3$  olmaktadır. La-Mg-Ni alaşım sistemlerinde  $AB_3$ 'ün kristal yapısı  $AB_5$  Haucke ve  $AB_2$  Laves yapılarının trigonal birim hücrede (uzay grubu R-3m) c eksenini boyunca kümelenmesiyle oluşur (Nwakwuo vd., 2013).  $AB_3$  yapısının  $AB_2$  yapısını bulundurmasından ötürü  $AB_3$ 'ten daha yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olacağı öngörülmüştür. Aynı zamanda  $AB_3$  yapısının özel kristal yapısı sayesinde A kısmında Mg, Ca, Ti ve diğer nadir toprak elementleri ile kombin edilebilmesi hidrojen depolama karakteristiklerinin geliştirilebilmesine olanak sağlamaktadır (Chen vd., 2000).

Çizelge 2.3. AB<sub>3</sub> alaşımları için kristalografik parametreler.

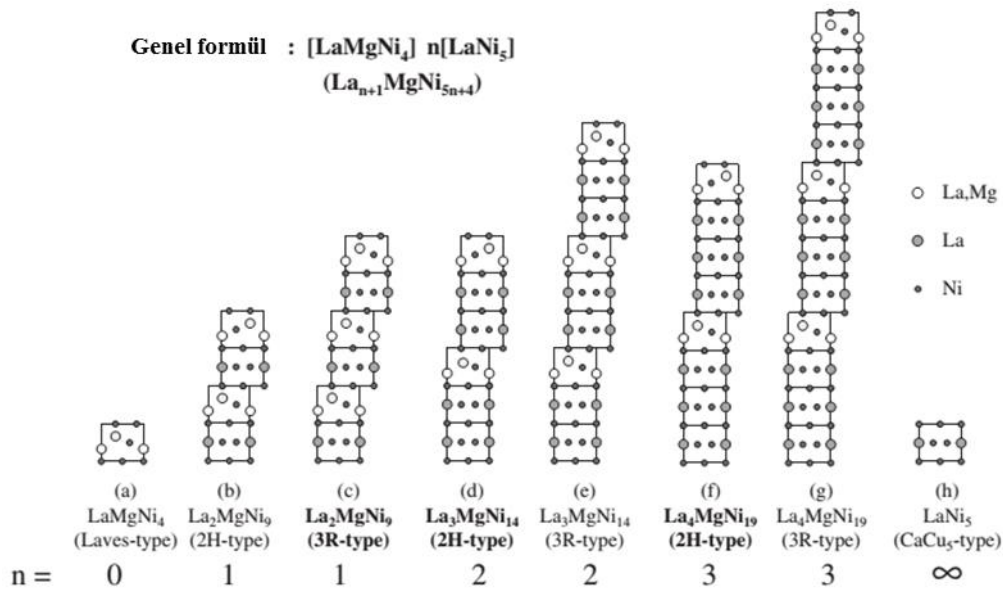
Atom	Konum	Atom Pozisyonları		
		x	y	z
A1	3a	0	0	0
A2	6c	0	0	0,143
B1	3b	0	0	0,5
B2	6c	0	0	0,3333
B3	18h	0,5	0,5	0,0833

Son yıllarda yüksek kapasiteye ve enerji yoğunluğuna sahip hidrojen depolama alaşımlarına olan ihtiyacın artması, La-Mg-Ni metaller arası bileşiklerine olan ilginin artmasına neden olmuştur. Yapılan bazı çalışmalarda Mg'un La ile kısmi yer değiştirmesinin hidrojen depolama kapasitesi ve absorpsiyon-desorpsiyon davranışlarının geliştirilmesinde etkili olduğu belirtilmiştir (Kohno vd., 2000; Denys ve Yartys, 2011; Kadir vd., 1999; Binal Aybar ve Anık (2017). La-Mg-Ni temelli alaşımlar geleneksel olarak kullanılan LaNi<sub>5</sub> temelli alaşımlara göre yaklaşık %30 daha fazla elektrokimyasal deşarj kapasitesi göstermektedirler (Wan vd., 2016). Bu yüzden La-Mg-Ni alaşımları aktif elektrot malzemesi olarak daha iyi elektrokimyasal ve kinetik özellikleri, daha düşük yoğunluğu ve daha ucuz olmasıyla avantajlı gözükmemektedir.

La-Mg-Ni metallerarası alaşımlarını deşarj kapasiteleri 410mAh/g'e kadar çıkmaktadır ve bu değer LaNi<sub>5</sub> temelli elektrotlarınkinden 30% civarında daha iyidir. LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> metaller arası bileşiği trigonal PuNi<sub>3</sub> yapısındadır ve ilk defa Kadir vd. (1997) tarafından raporlanmıştır. Kristal yapısı [001] yönünde LaNi<sub>5</sub> (Haucke CaCu<sub>5</sub> tipi) ve MgNi<sub>2</sub> (Laves MgZn<sub>2</sub> tipi) katmanlarından oluşmaktadır. LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> alaşımının hidrojen depolama kapasitesi ~0.3 ağırlıkça %'dir. Bu düşük kapasitenin nedeni MgNi<sub>2</sub> katmanlarının korozyon direncinin düşük olmasıdır. Daha sonraki araştırmalar (La,Mg)Ni<sub>2</sub> katmanları içeren La<sub>1+x</sub>Mg<sub>2-x</sub>Ni<sub>9</sub> alaşımlarında, daha düşük Mg miktarlarının daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir (Denys ve Yartys, 2011).



(La,Mg)Ni<sub>3</sub>, (La-Mg)<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, (La-Mg)<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> ve (La,Mg)<sub>6</sub>Ni<sub>24</sub> fazları La-Mg-Ni sistemine aittir (Wan vd., 2016). Bu fazların kristal yapısı AB<sub>5</sub> (Haucke tipi) ve AB<sub>2</sub> (Laves tipi) alt birimlerinden oluşmaktadır. Her La-Mg-Ni alaşım çeşidinde bu alt birimler c eksenini boyunca farklı istiflenme oranlarında dizilirler (Şekil 2.22). Mg'un La ile kısmi yer değiştirmesi, farklı AB<sub>x</sub> (x = (5n+4)/(n+2)) faz yapılarının oluşumuna neden olmaktadır (Nwakwuo vd., 2013). Burada A La, Mg B ise Ni'yi ifade etmektedir. Dizilimler 3AB<sub>3</sub> = AB<sub>5</sub> + A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>; 2A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> = 2AB<sub>5</sub> + A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>; A<sub>5</sub>B<sub>19</sub> = 3AB<sub>5</sub> + A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> ve A<sub>6</sub>B<sub>24</sub> = 4AB<sub>5</sub> + A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> şeklindedir. Mg atomu süper istiflenmiş yapı içinde çözündüğünde, La ile yer değiştirmesi sadece Laves tipi alt birimde gerçekleşir ve bu da LaMgNi<sub>4</sub> plakalarının oluşumuna neden olur. Mg'un yapıya dahil olması hidrojen depolama kapasitesi ve oluşan metaller arası bileşiklerin kararlılığını arttırmaktadır (Wan vd., 2016).



Şekil 2.22. La-Mg-Ni sistemi için kristal yapı dizilimi şematik gösterimi.

Literatürde La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>'ün üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, hidrojen depolama kapasitesinin artırılması, elektrokimyasal özelliklerinin karakterizasyonu üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Si vd., 2008; Zhang vd., 2006; Wan vd., 2016; Nwakwuo vd., 2013; Denys ve Yartys, 2011; Hu vd., 2013; Yartys ve Denys (2015); Latroche vd., 2014; Chen vd., 2000; Zhang vd., 2008; Liu vd., 2015a) (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Literatürde La-Mg-Ni alaşımlarının üretimi ve hidrojen depolama özellikleri.

Malzeme	Üretim Yöntemi	Isıl İşlem	Oluşan Fazlar	Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi	Hidrojen Depolama Özellikleri
<b>La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub></b>	İndüksiyon	1123K-7 gün	PuNi <sub>3</sub>	~379,31	Aktivasyon 5 çevrimde gerçekleşmiştir.
<b>Zhang vd., 2006</b>	Ergitme		MgCu <sub>4</sub> Sn CaCu <sub>5</sub>		230 çevrim sonrasında kapasitesinin 54,2 %'sini korumuştur.
<b>La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub></b>	LaNi <sub>3</sub> ve MgNi <sub>2</sub> indüksiyon ergitme ile üretildikten sonra	-	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	~344,8	Aktivasyon 3 çevrimde gerçekleşmiştir.
<b>Zhang vd., 2008</b>	LaNi <sub>3</sub> ve MgNi <sub>2</sub> alaşımlarının lazer sinterlenmesi ile üretilmiştir.		LaMgNi <sub>4</sub> LaNi <sub>5</sub>		100 çevrim sonunda hidrojen depolama kapasitesinin 32,7 %'sini korumuştur.

Çizelge 2.4 Literatürde La-Mg-Ni alaşımlarının üretimi ve hidrojen depolama özellikleri (devam)

Malzeme	Üretim Yöntemi	Isıl İşlem	Oluşan Fazlar	Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi	Hidrojen Depolama Özellikleri
<b>La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub></b> <b>Hu vd.,</b> <b>2013</b>	İndüksiyon Ergitme	Döküm sonrası	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	~325	Alaşım 2-3 çevrimde maksimum deşarj kapasitesine ulaşmaktadır.
			La <sub>3</sub> MgNi <sub>14</sub>		
			La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>		
			LaMgNi <sub>4</sub>		
			LaNi <sub>5-x</sub>		
			LaNi <sub>5-x</sub>		
		800°C 12 saat	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	~325	Isıl işlem yapılmayan numunede 100 çevrim sonunda kapasitesinin %49'unu korumuştur. Isıl işlem hem deşarj kapasitesini hemde çevrim kararlılığını arttırmıştır.
			La <sub>3</sub> MgNi <sub>14</sub>		
			La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>		
			LaMgNi <sub>4</sub>		
			LaNi <sub>5-x</sub>		
			LaNi <sub>5-x</sub>		
900°C 6 saat	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	~350-360	hemde çevrim kararlılığını arttırmıştır.		
	La <sub>3</sub> MgNi <sub>14</sub>				
	La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>				
	LaMgNi <sub>4</sub>				
	LaNi <sub>5-x</sub>				
	LaNi <sub>5-x</sub>				
950°C 6 saat	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	~350-360			
	La <sub>3</sub> MgNi <sub>14</sub>				
	La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>				
	LaMgNi <sub>4</sub>				

Çizelge 2.4 Literatürde La-Mg-Ni alaşımlarının üretimi ve hidrojen depolama özellikleri(devam)

Malzeme	Üretim Yöntemi	Isıl İşlem	Oluşan Fazlar	Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi	Hidrojen Depolama Özellikleri
<b>La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub></b>	LaNi <sub>5</sub> ve LaMgNi <sub>4</sub> saf metallardan indüksiyon ergitme ile üretilmiştir. Ardından bu alaşımlar belirli oranlarda karıştırılmış, soğuk preslenmiş ve sinterlenmiştir. Bu proses sonunda tek fazlı yapı elde edilmiştir.	700°C-1000°C	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	~380	Alaşım 3 çevrimde maksimum deşarj kapasitesine ulaşmıştır. 100 çevrim sonunda kapasitenin %70'i korunmuştur.
<b>Liu vd., 2015a</b>					
<b>La<sub>4</sub>MgNi<sub>19</sub></b>	LaNi <sub>5</sub> ve LaMgNi <sub>4</sub> saf metallardan indüksiyon ergitme ile üretilmiştir. Ardından bu alaşımlar belirli oranlarda karıştırılmış, soğuk preslenmiş ve sinterlenmiştir. Bu proses sonunda tek fazlı yapı elde edilmiştir.	700°C-1000°C	La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>	~370	Alaşım 3 çevrimde maksimum deşarj kapasitesine ulaşmıştır. 100 çevrim sonunda kapasitenin %85.7'si korunmuştur.
<b>Liu vd., 2015</b>					

Kohno vd. (2000) yaptığı çalışmada sitokiyometrik olmayan La-Mg-(NiCo)<sub>x</sub> (x= 3–3,5) alaşımlarının maksimum elektrokimyasal deşarj kapasitesinin La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.5</sub> alaşımında 410 mAh/g a ulaşabileceğini bulmuştur ki, bu değer AB<sub>5</sub>-tipi elektrot alaşımlarından çok daha yüksek bir kapasite değeridir. Pan vd. (2011) La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.875</sub>Co<sub>0.525</sub>Mn<sub>0.1</sub> alaşımının benzer özellikler gösterdiğini, PuNi<sub>3</sub>-tipi yapısında olduğunu ve deşarj kapasitesinin 400 mAh/g üzerinde olduğunu belirtmiştir.

Hidrojen depolama sırasında bazı alaşımlarda amorflaşma gözlemlenmektedir.  $\text{LaNi}_3$  bu alaşımlardan biridir. Denys vd. (2011) yaptıkları çalışmada Mg ilavesinin alaşımın kristal yapısını ve hidrojen depolama karakteristiğini nasıl etkilediğini ve amorflaşmanın Mg ilavesi ile önüne geçilebildiğini raporlamışlardır. Bu çalışmada  $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$  alaşımları ( $x=0,5; 0,7; 1$  ve  $2$ )  $\text{La}_{3-x}\text{Ni}_9$  ve Mg tozlarının toz metalürjisi ile alaşımlandırılmasıyla üretilmişlerdir.  $\text{La}_{3-x}\text{Ni}_9$  başlangıç malzemesi ise La ve Ni metallerinden ark eritmesi ile üretilmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda  $\text{LaNi}_3$  alaşımları ark eritmesi ile üretilmiş ve ardından  $600^\circ\text{C}$ 'de 3 hafta süre ile tavlama işlemine tabi tutulmuştur. XRD analizlerine göre üretilen alaşımların tümünde ana faz trigonal  $\text{PuNi}_3$  tipi metaller arası bileşiğidir. Mg miktarının  $x>2$  olması durumunda yapının çok fazlı yapıya geçmekte ve  $\text{MgNi}_2$  ve  $\text{LaNi}_5$  fazlarıyla birlikte  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  fazının oluştuğu belirtilmektedir. Bu empüritelerin oluşması Mg miktarının artmasına bağlanmıştır ve bu La-Mg-Ni faz diagramı ile desteklenmiştir. Bu çalışmada Mg ilavesiyle ve Mg ilavesinin artırılmasıyla ( $x=0,7-2,0$ ) amorflaşma gözlemlenmemiştir ve kristalin hidrürler oluşmuştur. Böylece Mg içeriğinin artırılması metal matrisin kararlılığını artırmasıyla ve hidrojen şarj ve deşarj prosesinin sürdürülebilirliğini sağlamaktadır.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  ve  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  bileşikleri arasındaki kompozisyonlarda hidrojen depolama prosesi tamamiyle tersinirdir ve yüksek kapasitelerde yüksek çevrim ömrü verir. Bu çalışmada magnezyum  $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$  alaşımına eklendiğinde, alaşımın hidrojen depolama davranışını büyük ölçüde değiştirmiştir.  $x=0-2$  aralığında  $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{H}_{9,2-13,9}$  hidrürü 1,3-1,6 ağırlıkça % hidrojen içeriği ile oluşmuştur.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  hidrüründe H içeriği maksimum seviye ulaşmıştır (1,58 ağırlıkça %).

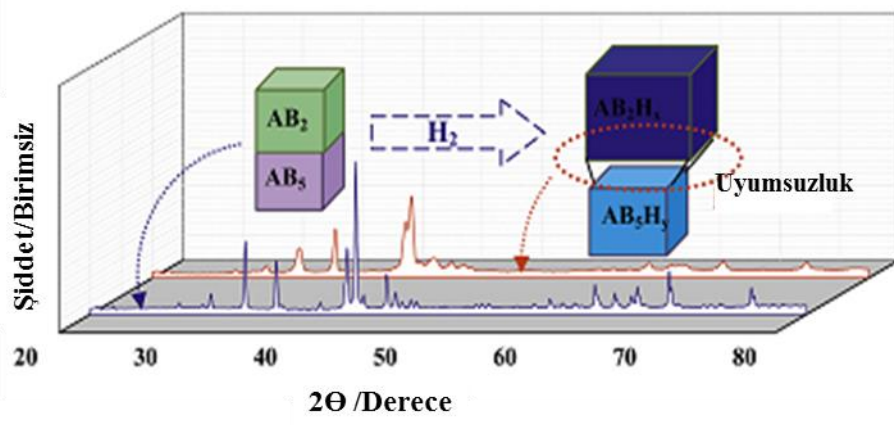
Liao vd. (2004a)  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1,6-2,2$ ) alaşımları  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{MgNi}_2$  ve Ni tozlarının sinterlenmesi ile üretilmişlerdir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımı için elektrokimyasal hidrojen depolama kapasitesi 397,5 mAh/g bulunmuştur (Şekil 8). Liao vd. (2004b) yaptıkları diğer bir çalışmada  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$  ( $x=0,1-0,5$ ) alaşımlarını  $\text{LaNi}_{3-4,5x}\text{Co}_{4,5x}$ ,  $\text{MgNi}_2$  ve Ni tozlarının değişik oranlarda karışımının sinterlenmesi ile üretmişlerdir. Bu çalışma sonucunda  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_9$  alaşımının elektrokimyasal hidrojen depolama kapasitesi 404,5 mAh/g olarak bulunmuştur.

Hu vd. (2013)  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımını elemental olarak indüksiyon eritmesiyle üretmiş ve ardından  $800-950^\circ\text{C}$ 'lerde 6-12 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Döküm sonrası yapılan XRD analizleri sonucunda yapıda  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ ,  $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ ,  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ ,  $\text{LaMgNi}_4$ ,

LaNi<sub>5-x</sub> fazlarının bulunduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sonrası ise LaMgNi<sub>4</sub> ve LaNi<sub>5-x</sub> fazları yok olmuş ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> ve La<sub>3</sub>MgNi<sub>14</sub> fazlarını arttırmıştır. Hidrojen depolama özellikleri döküm numunesi için 325 mAh/g iken 900°C’de ısıl işleme tabi tutulan numunelerde ise yaklaşık 365 mAh/g olarak raporlanmıştır.

Zhang vd. yaptıkları çalışmada LaNi<sub>3</sub> ve MgNi<sub>2</sub> indüksiyon ergitme ile üretildikten sonra LaNi<sub>3</sub> ve MgNi<sub>2</sub> alaşımlarının lazer sinterlenmesi ile üretilmiştir. Yapıda La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>, LaMgNi<sub>4</sub> ve LaNi<sub>5</sub> fazları gözlemlenmiştir. Hidrojen depolama kapasitesi 344,7 mAh/g’dir. La-Mg-Ni alaşımlarında elektrokimyasal kapasitesin hızlı bozulması temel olarak ufalanma ve oksidasyondan ilişkilendirilmektedir. Kapasite bozulmasının üç aşamada gerçekleştiği raporlanmıştır. 1) Ufalanma ve Mg’un oksitlenmesi, 2) Mg ve La oksidasyon aşaması ve 3) oksidasyon-pasivasyon aşaması. Ufalanma şarj/deşarj çevriminin başlarında gerçekleşmektedir. Bu alaşım taneleri ile temas direncini arttırmakta ve şarj/deşarj etkinliğini azaltmaktadır. Ek olarak ufalanma ile oluşan küçük taneler alkalın solüsyonda daha kolay okside olmaktadır (Liu vd., 2015b; Liu vd., 2013). AB<sub>5</sub> tipi hidrojen depolama alaşımları ile kıyaslandığında La-Mg-Ni hidrojen depolama alaşımları çevrim sırasında daha fazla ufalanmaya maruz kalmaktadır (Liu vd., 2015b; Li vd., 2012). La-Mg-Ni alaşımları ile ilgili yapılan bir çalışmada 40 şarj/deşarj çevrimi sonunda tane boyutlarının 56.5 µm’den 26 µm’ye düştüğü raporlanmıştır (Liu vd., 2013). LaNi<sub>5</sub> alaşımlarında ise 300 şarj/deşarj çevrimi sonrasında bile tane boyutu 23 µm boyutlarındadır. Bu gözlemler La-Mg-Ni alaşımlarında hangi faktörlerin bu derece ufalanmaya neden olduğunu sorusunu doğurmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi AB<sub>5</sub> veya AB<sub>2</sub> tipi hidrojen depolama alaşımlarından farklı olarak La-Mg-Ni alaşımları La-Ni temelli [AB<sub>5</sub>] ve [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] alt birimlerinin c ekseninde boyunca diziliminden oluşmaktadır. İki bileşenli La-Ni alaşımı hidrürlerinde, hidrojen atomları sadece [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] alt birimlerine ve [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] ve [AB<sub>5</sub>] alt birim sınırlarına yerleşmektedir. Hidrojen atomlarının bu düzensiz yerleşimi [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] alt birimlerinde daha büyük hacim değişimine neden olmaktadır (Zhang vd., 2010; Nakamura vd., 2009). [AB<sub>5</sub>] alt biriminde düşük miktarda genişleme gerçekleşirken [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] alt biriminde gerçekleşen bu yüksek hacim değişimi kristal yapıda genişleme uyumsuzluğu yaratmaktadır (Şekil 2.23). Bu genişleme uyumsuzluğu alaşımda ciddi gerinimlere neden olmakta bu da ufalanma veya amorflaşmaya neden olmaktadır (Liu vd., 2011). Üçlü La-Mg-Ni alaşımlarında Mg’un La ile yer değiştirmesi [A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] ve [AB<sub>5</sub>] alt birimleri arasında hacim

farklılığını azaltsa da hidrojen şarj/deşarjı sırasında önemli ölçüde gerinim oluşmaktadır (Liu vd., 2015).



Şekil 2.23. La-Mg-Ni sisteminde hidrojen depolama sonrasında kristal yapıda gerçekleşen hacim değişimi (Liu vd., 2015).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x:0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) ve  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  hidrojen depolama alaşımları elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiştir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde proses aşamaları detaylı olarak incelenmiş ve optimum proses koşulları çıkarılmıştır. Üretilen alaşımların hidrojen depolama karakteristiği incelenmiştir.

#### 3.1. Elektro-deoksidasyon Deney Düzenegi

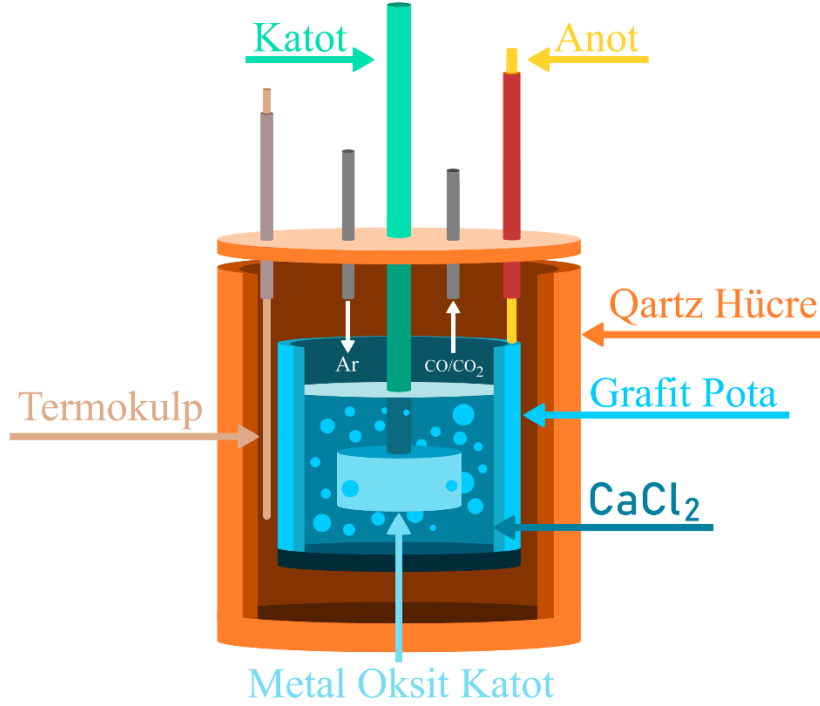


Şekil 3.1. Elektro-deoksidasyon prosesinde kullanılan hücre düzenegi

Elektrokimyasal deneyler el yapımı programlanabilir elektrik fırını içerisine yerleştirilmiş kuartz tüp içerisinde yapılmıştır. Hücre tasarımının fotoğrafları Şekil 3.1’de şematik çizimi ise Şekil 3.2’ de gösterilmektedir. Hücre malzemesi olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı olması nedeniyle kuartz tüp tercih edilmiştir. Kuartz tüp quartz kapak ile kapatılmış ve ısı kaybının önlenmesi için izolasyon malzemesi ile desteklenmiştir. Kapakta üçgen şeklinde gözetleme penceresi bulunmaktadır. Numune bu gözetleme penceresinin merkez deliğinden aşağı sarkıtılarak sisteme yüklenmektedir. Proses süresince sıcaklık termokupl vasıtası ile ölçülmüştür. Elektro-deoksidasyonun gerçekleştiği hücre olarak iletkenliğinden faydalanmak için grafit pota kullanılmıştır. Burada grafit pota hem hücre görevi hem de anot malzeme görevi görmektedir. Katodu ise metal oksit pelet



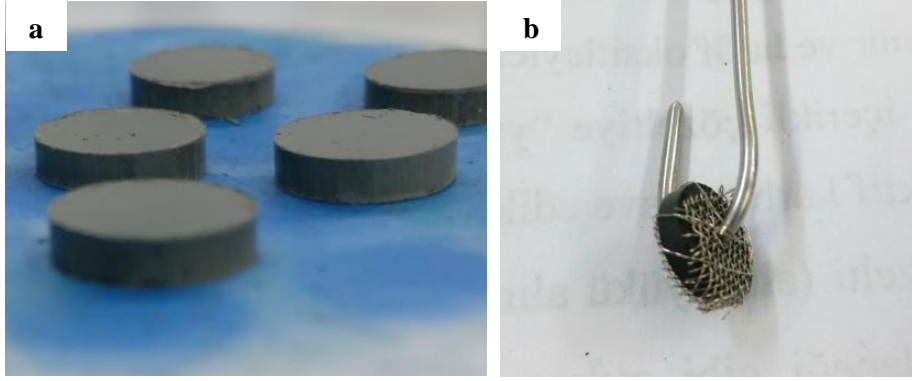
oluşturmaktadır. Proses süresince inert bir ortam sağlanması amacıyla bakır boru aracılığıyla argon gazı verilmiştir (100-150 ml/dk).



Şekil 3.2. Elektro-deoksidasyon prosesi şematik hücre tasarımı.

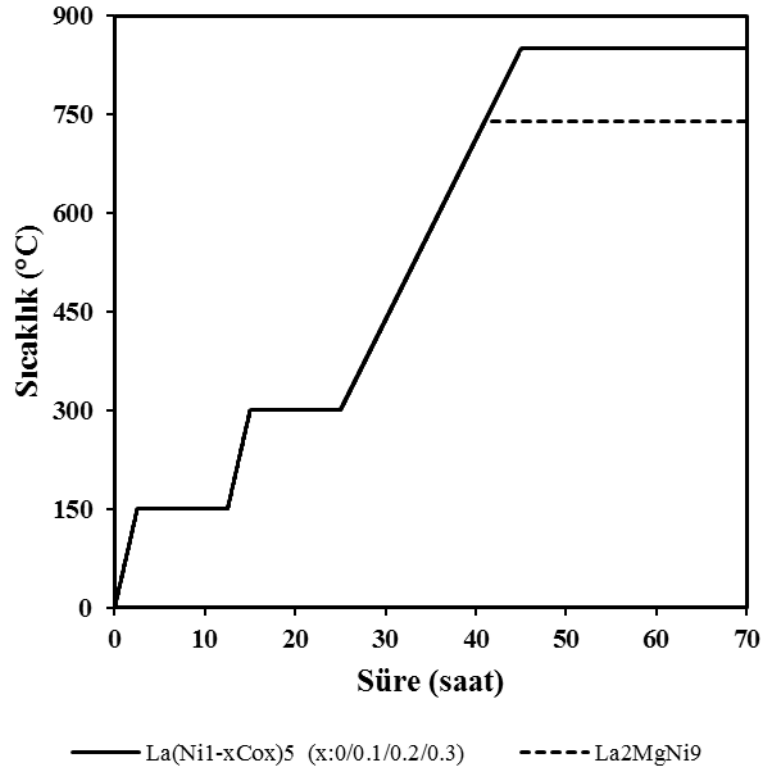
### 3.2. Metal Oksit Elektrotların Üretimi

Başlangıç malzemesi olarak üretilecek alaşımın içeriğine bağlı olarak  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa Aeser, 99.99% saflık) ve  $\text{NiO}$  (Alfa Aeser, 99.99% saflık, -325 mesh),  $\text{CoO}$  (Alfa Aeser, 95% saflık) ve  $\text{MgO}$  (Alfa Aeser, 95% saflık) kullanılmıştır. Homojen oksit karışımını sağlamak için etanol ile gezegen öğütücüde (Fritsch, Pulverisette P-7) 100 rpm'de 4 saat süre ile öğütülmüşlerdir. Karıştırma sonrasında içeriğindeki alkolü uçurmak için ısıtılma tabii tutulmuştur. Ardından 3% (ağırlıkça) polietilen glykol içeren etanol ile tekrar karıştırılmış ve oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan tozlar  $1,5 \text{ ton/cm}^2$  basınçla tek eksenli hidrolik pres ile 10 mm çapında peletler haline getirilmişlerdir (Şekil 3.3 a). Oksit karışımı peletler  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile atmosfer ortamında sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numuneler akım toplayıcısı ile temasın artırılması için nikel mesh ile sarılıp 1mm çapında kantal tele Şekil 3.3 b'deki gibi geçirilmiş ve proses sırasında numunenin kantal telden ayrılmaması için nikel mesh ile desteklenmiştir.



Şekil 3.3. a) preslenmiş numuneler (b) sinterleme sonrası katot tasarımı.

### 3.3. Elektrolitin Hazırlanması



Şekil 3.4. La(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x:0; 0,1; 0,2; 0,3) ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımlarının elektrolit kurutma prosedürü.

100 gr CaCl<sub>2</sub> ve 1 gr CaO tozları karıştırılarak grafit pota içine yerleştirilmiştir. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde NaCl miktarı CaCl<sub>2</sub>-NaCl ikili faz diyagramından kullanılacak alaşımın elektro-deoksidasyon sıcaklığına göre belirlenmiştir. Şekil 3.4'te La(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x:0; 0,1; 0,2; 0,3) ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımlarının elektrolit kurutma prosedürü verilmiştir. Elektro-deoksidasyon hücrelerine yerleştirilen tozlar yavaşça (yaklaşık 1°C/dk) 150°C'ye

ısıtılmışlardır ve 150°C’de 10 saat süre tutulmuşlardır. Ardından yavaş ısıtma ile 300°C’ye çıkılmıştır. Burada 10 saat kadar beklenmiş ve ardından elektro-deoksidasyon sıcaklığına toplamda yaklaşık 45 saat sürede ısıtılmıştır. Ergimiş elektrolit karışımı pota tabanından itibaren 3 cm yüksekliktedir.

Kurutulan ve deoksidasyon çalışma sıcaklığına ısıtılan elektrolit tüm suyun ve olağan redoks-aktif empüritelere atılması için çalışma sıcaklığında 3,0 V’da 4 saat süre ile ön elektrolize tabi tutulmuştur. Katot olarak grafit çubuk kullanılmıştır. Anot ise grafit potadır.

### 3.4. Elektro-deoksidasyon Prosesi

$\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x= 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının üretiminde oksit karışımı katot numuneleri 850°C’de 3,2 V potansiyelde 2, 4, 6, 10, 15, 20 ve 25 saat süre ile deokside edilmiştir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımlarının üretiminde ise elektro-deoksidasyon deneyleri 740°C’de 2,6-3,3 V aralığında 30 dk 2, 4, 6, 10, 15, 20 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan potansiyel numuneden geçen akıma göre kademeli olarak değiştirilmiştir.

Tüm numunelerde deoksidasyon süresince 200-250 ml/dk debide argon verilmiştir. Deoksidasyon bitiminde numune eriyik içerisinde çıkarılarak hücre içerisinde askıda argon ortamında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numuneler sırasıyla saf su, 1M HCl ve etanol ile temizlenmişlerdir. Son olarak deokside olmuş pelet numuneleri 100°C’de 24 h süre ile vakum altında kurutulmuştur.

### 3.5. Karakterizasyon

Alaşım tozlarının faz analizleri X ışınları difraktometresiyle Cu K $\alpha$  ışınlarıyla yapılmıştır (Bruker axs D8). Sinter numunelerinde % faz miktarları Panalytical High Score XPert Plus programında belirlenmiştir. Toz morfolojisi (ZEISS SUPRATM 50 VP) taramalı elektron mikroskopunda (SEM) 20 kV’ta gözlemlenmiştir.

Hidrojen depolama deneylerinde çalışma elektrotları 0,1g alaşım tozu ile 0,3g nikel tozunun karışımı ve ardından 10 mm’lik peletlere 10 ton/cm<sup>2</sup> soğuk preslenmesi ile elde edilmiştir. NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> yardımcı elektrot ve Hg/HgO referans elektrot kullanılarak 6M

KOH çözeltisi içerisinde üç-elektrot hücresi oluşturulmuştur. Deneyler Gamry Model Reference 3000 potentiostat/galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Şarj akım yoğunluğu 100 mA/g'dır. Deşarj akım yoğunluğu ise 25 mA/g'dır ve deşarj kesme potansiyeli  $-0,6 V_{\text{Hg/HgO}}$ 'dur.

XRD analizleri ile elde edilen kırınım paternlerinde farklı alaşım içeriklerine göre d mesafelerindeki değişim Brag yasası (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.  $\text{LaNi}_5$  alaşımında farklı Co ilavelerinde deoksidasyon sonrası oluşan  $\text{LaNi}_5$  fazının latis parametreleri (3.2) eşitliğinden hesaplanmıştır.  $\lambda$  dalga boyu, d düzlemler arasındaki mesafe,  $\theta$  kırınım açısını ifade etmektedir. (3.2) eşitliğinde ise h, k, ve l kırınımın gerçekleştiği düzlemi, a ve c ise latis parametrelerini ifade etmektedir.

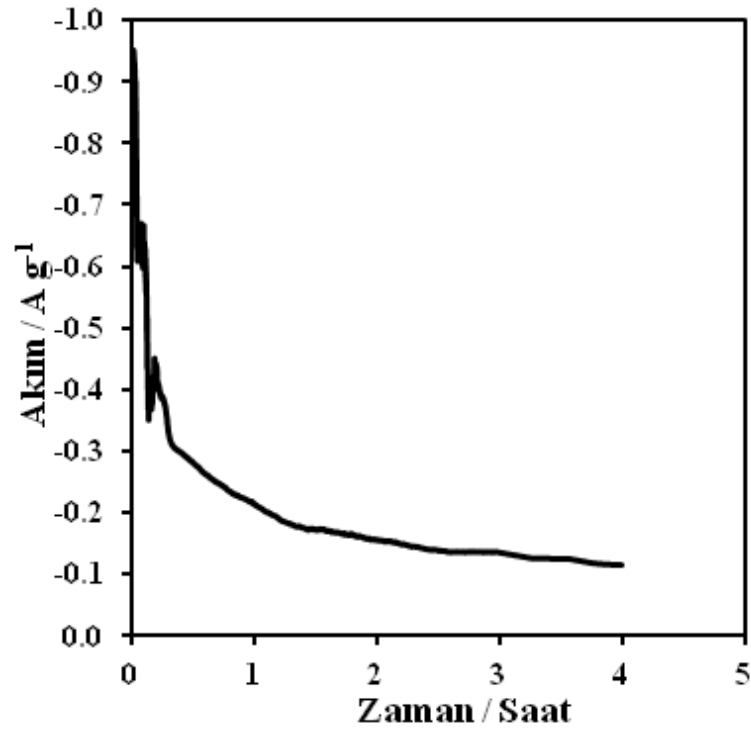
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

##### 4.1. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x= 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) ve $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ Alaşımlarının Üretiminde Kullanılan Elektrolitin Ön Elektrolizi

Ön elektroliz süresince zamana bağlı akım grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Ön elektroliz akım yoğunluğu  $-1,0 \text{ A/g}$  civarlarında başlamış ve hızlıca  $-0,3 \text{ A/g}$ ’a düşmüştür. Ardından düşüş yavaşlamış ve 4 saat elektroliz sonrasında  $-0,1 \text{ A/g}$  civarında sabitlenmiştir. Açıkça görülmektedir ki redox-aktif empüriteleri 4 saat içerisinde giderilebilmektedir ve arka plan akım yoğunluğu yaklaşık  $-0,1 \text{ A/g}$  civarındadır.

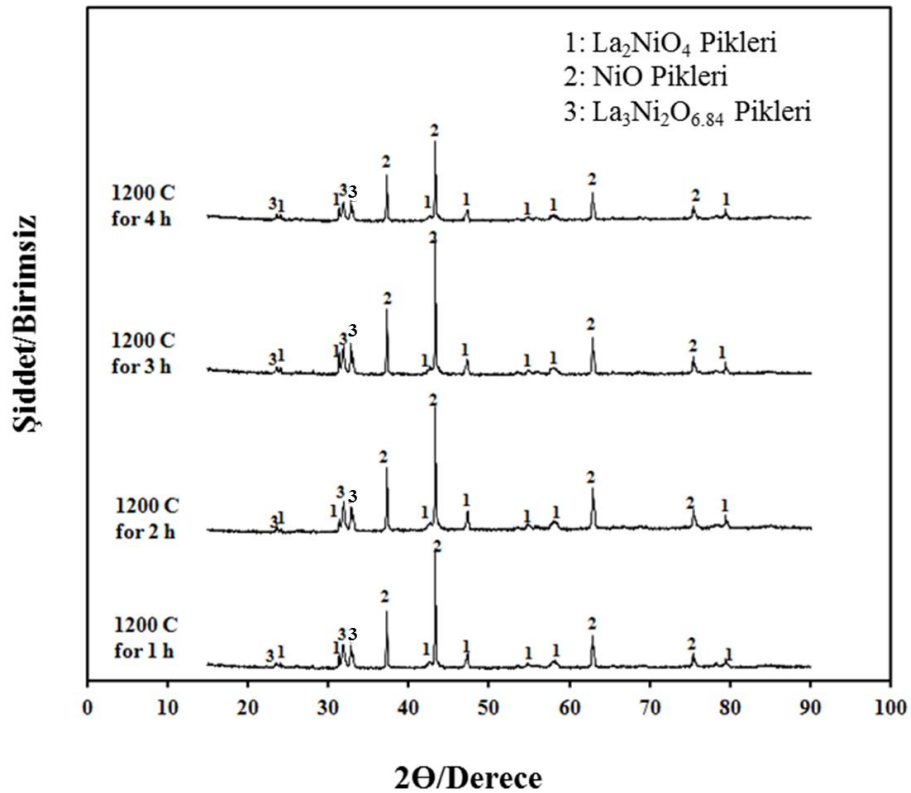
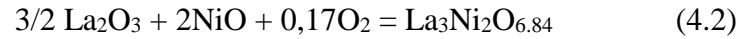
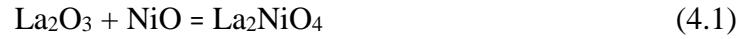


Şekil 4.1. Ön elektroliz işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.

## 4.2. La(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0; 0,1; 0,2; 0,3) Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon ile Üretimi

### 4.2.1. Sinter yapısı

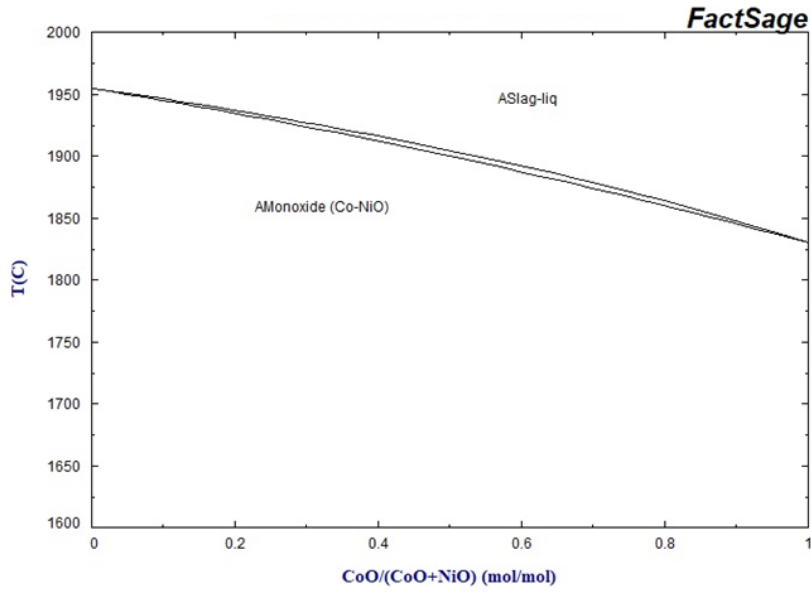
LaNi<sub>5</sub> oranına göre hazırlanmış La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve NiO oksit karışımlarının farklı koşullarda sinterleme sonrasında elde edilen XRD sonuçları Şekil 4.2’de bulunmaktadır. Yapılan tüm sinter proseslerinde La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, NiO ve La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6,84</sub>’in karakteristik pikleri görülmüştür. Sinter sırasında La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO ile reaksiyona girerek La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> ve La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6,84</sub> fazlarını oluşturmuştur. Yapıda halen reaksiyona girmemiş NiO fazı bulunduğu görülmektedir. Proses sırasında numune bütünlüğünün korunması için 1200°C’de 2 saat süre ile yapılan sinter numuneleri elektro-deoksidasyon prosesi için tercih edilmiştir.



Şekil 4.2. LaNi<sub>5</sub> üretimi için hazırlanan oksit karışımlarının farklı koşullarda sinterleme sonrası X-Işın desenleri.



(NiCo)O katı eriyiği için kırınım açısı kaymaları ve d mesafesindeki değişimler verilmiştir. Görüldüğü gibi NiO'in yaklaşık  $43,3^\circ$ 'de bulunan piki Co'nun Ni ile yer değiştirmesi ile daha düşük açılara kaymıştır (Şekil 4.5) ve d mesafesinde ise artış gözlemlenmiştir. Hem açıdaki hem de d mesafesindeki değişimin az olması Co ve Ni atomlarının iyonik yarıçaplarının birbirine yakın olmasından ( $\text{Ni}^{2+}$ :  $0,69\text{\AA}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ :  $0,74\text{\AA}$ ) kaynaklanmaktadır (Tanbir vd., 2019).

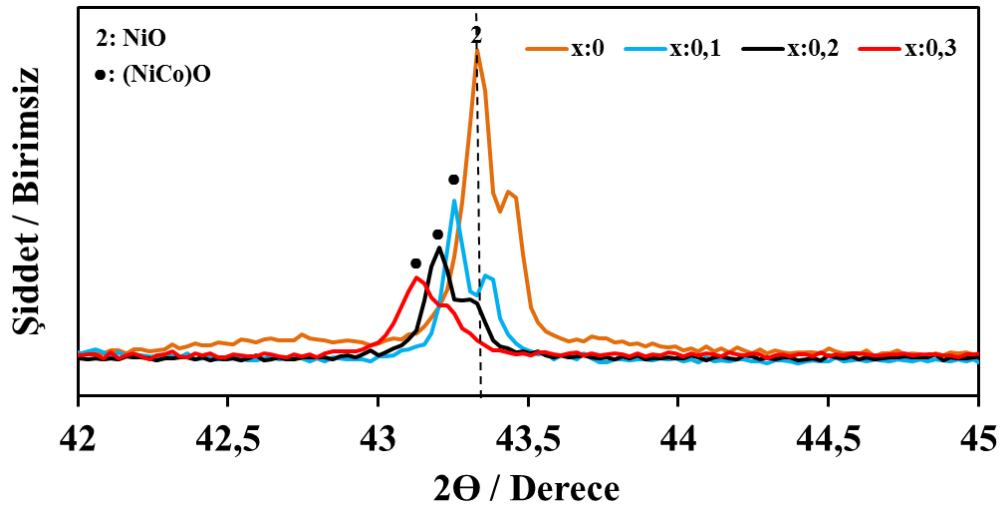


Şekil 4.4. CoO-NiO Faz diyagramı.

Çizelge 4.2.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarını üretmek üzere  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile sinterlenen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -NiO-CoO karışımından oluşturulan numunenin XRD sonuçlarında Co oranlarına bağlı olarak faz açıları ve d mesafelerindeki değişim.

Co miktarı $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ (x)	Faz	$2\theta$	d ( $\text{\AA}$ )
0	NiO	43,3250	2,08847
0,1	(NiCo)O	43,2543	2,08999
0,2	(NiCo)O	43,1980	2,09257
0,3	(NiCo)O	43,1228	2,09606



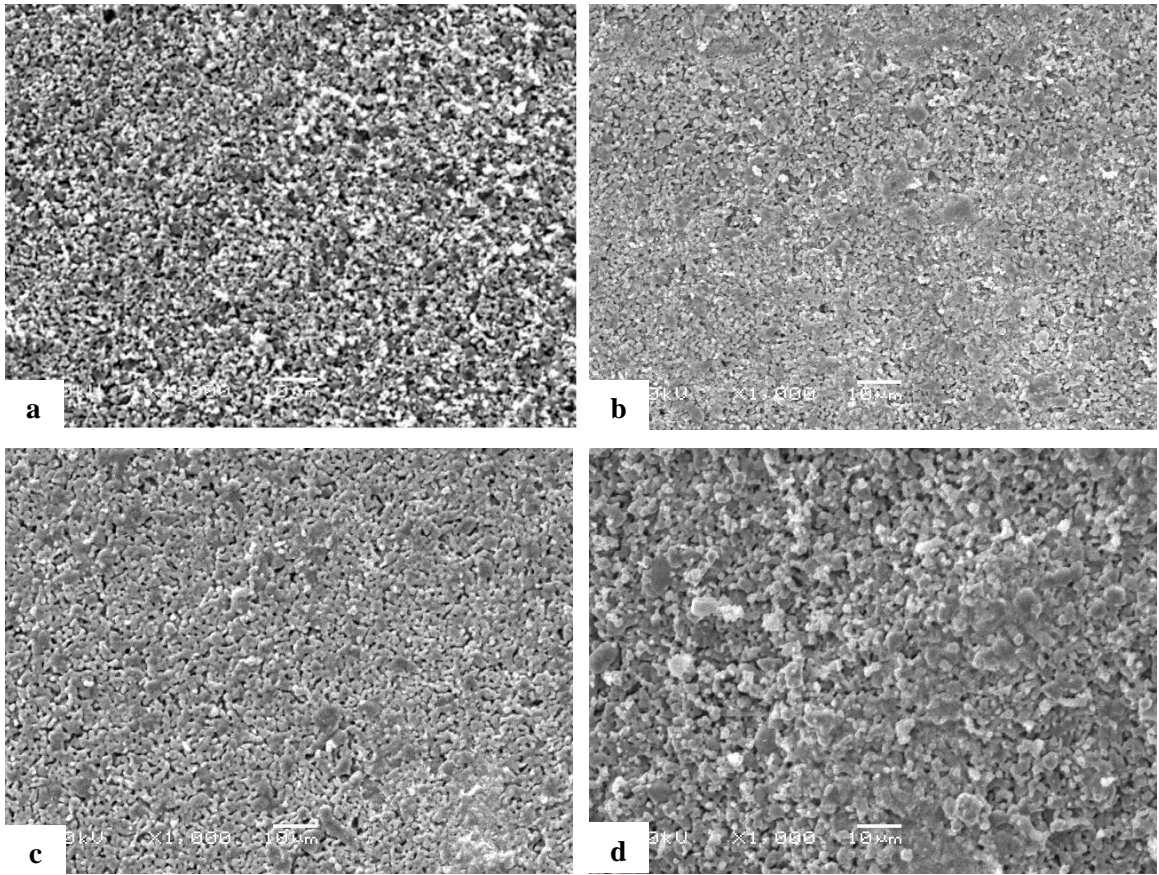
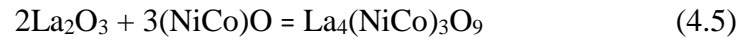
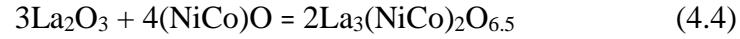
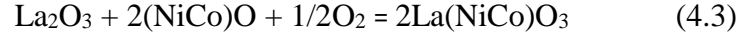


Şekil 4.5.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarını üretmek üzere  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre ile sinterlenen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -NiO-CoO karışımından oluşturulan numunenin XRD sonuçlarında Co oranlarına bağlı olarak NiO piklerinin açılardaki kayma.

Bu durumda sinterleme sırasında (NiCo)O ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  reaksiyonu ile La-(NiCo)-O fazlarını oluşturacaktır.  $\text{LaNiO}_3$  fazı Co ilaveli  $\text{LaNi}_5$  üretiminde sinter sonrası yapılan XRD analizlerinde gözlemlenmiştir.  $\text{LaNiO}_3$  ve  $\text{LaCoO}_3$  oksit fazları aynı kristal yapıya (kübik) sahiptirler ve XRD'de çok yakın kırınım paterni vermektedirler. İncelenen literatür çalışmalarında  $\text{LaNiO}_3$  ve  $\text{LaCoO}_3$  fazları perovskite tipi katı eriyik oluşturduğu belirtilmektedir. (Gavrilova vd., 2003; Aksanova vd., 2004; Kharton vd., 2000; Silva vd., 2010; Androulakis vd., 2003) Gavrilova vd., (2003) yaptıkları çalışmada  $\text{La}(\text{CoNi})\text{O}_3$  katı eriyiğinin  $0 \leq a \leq 0,6$  oranında yer aldığını belirtmiştir. Yine aynı çalışmada (Gavrilova vd., 2003)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  yapısında Ni'in Co ile yer değiştirebildiği ( $\text{La}_2(\text{CoNi})\text{O}_4$ ) belirtilmektedir. Fakat Şekil 4.3'te görüldüğü gibi  $\text{LaNi}_5$  oksit karışımında gözlemlenen  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazı Co ilavesi sonrası yapılan XRD analizlerinde gözlemlenmemiş ve farklı La-Ni-O fazları oluştuğu görülmüştür. Düşük Co ilaveli alaşımda ( $x:0,1$ ) sinterleme sonrası  $\text{La}_4(\text{Ni})_3\text{O}_9$  fazı gözlemlenmiştir. Literatürde  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ve  $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$  Ruddlesden-Popper oksitlerinin katı eriyik oluşturduğu belirtilmektedir (Nagell vd., 2015). Bundan dolayı düşük kobalt içerikli alaşımın sinterleme sonrasında yapısında  $\text{La}_4(\text{NiCo})_3\text{O}_9$  katı eriyiği bulunduğu düşünülmektedir. Diğer Co içeriklerinde bu fazın gözlemlenmemesinden dolayı X ışınları kırınım açılardaki ve d mesafesindeki değişim gözlemlenmemiştir.

Co katkılı tüm numunelerde  $\text{La}(\text{NiCo})\text{O}_3$  ve (NiCo)O katı eriyikleri bulunmaktadır. Co ilavesiz  $\text{LaNi}_5$  numunesinin faz analizine bakıldığında NiO,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ve  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,84}$

fazları görülmektedir. Co ilavesiyle  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazının oluşumu gecikmiş ve  $\text{La}(\text{NiCo})\text{O}_3$  fazı öncelikli olarak oluşmuştur (4.3). X: 0,1 oranında Co ilavesi içeren oksit karışımında diğerlerinden farklı olarak  $\text{La}_4(\text{NiCo})_3\text{O}_9$  ve  $\text{La}_3(\text{NiCo})_2\text{O}_{6.5}$  katı eriyikleri oluşmuştur. Sinterleme sonucunda oluşan fazlar aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilmektedir.



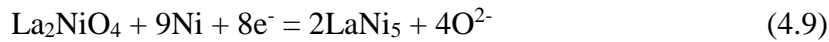
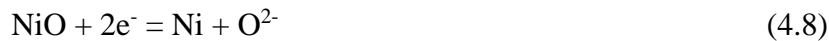
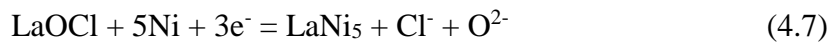
Şekil 4.6. a)  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0,1$ (b);  $0,2$ (c);  $0,3$ (d)) alaşımlarının sinterleme sonrasında elde edilen SEM görüntüleri.

Sinterleme süresince nem tutan  $\text{La}_2\text{O}_3$  yerine nem tutucu olmayan  $\text{La}(\text{NiCo})\text{O}_3$ ,  $\text{La}_3(\text{NiCo})_2\text{O}_{6.5}$  ve  $\text{La}_4(\text{NiCo})_3\text{O}_9$  fazlarının oluşması  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretimini mümkün kılmaktadır. La ve Ni atomlarının birbirine yaklaşmış olması aynı zamanda hedef alaşımın üretiminde avantaj sağlamaktadır.

Şekil 4.6'da  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının sinterleme sonrasında elde edilen SEM görüntüleri bulunmaktadır. Tüm numunelerde boşluklu yapının olduğu görülmektedir.

#### 4.2.2. $\text{LaNi}_5$ alaşımının gelişimi

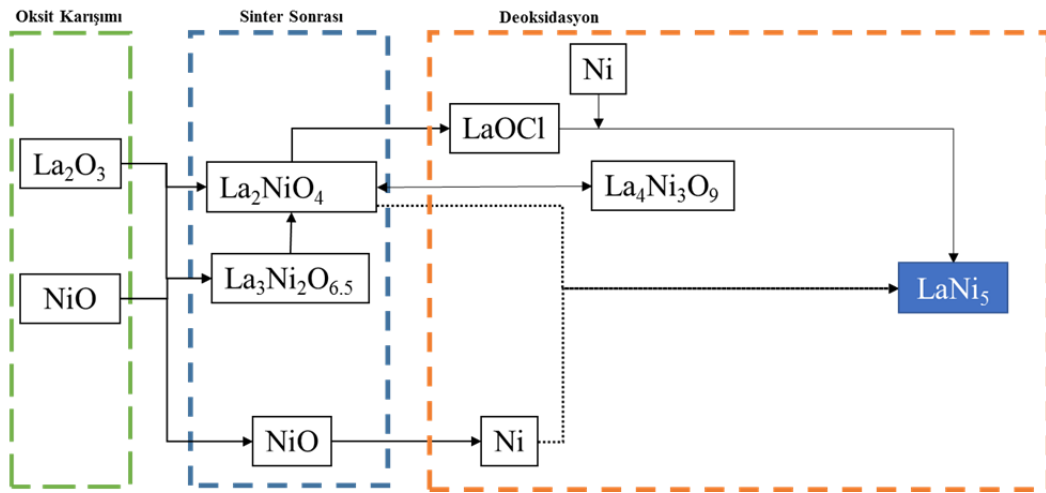
XRD analizlerine göre 2 saat elektro-deoksidasyon sonrasında yapıda  $\text{LaOCl}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  ve  $\text{LaNi}_5$  fazları bulunmaktadır (Şekil 4.8). Çizelge 4.3'te deoksidasyon sürelerine göre oluşan fazlar verilmiştir. Oksit katot eriyiğe daldırıldığında, sinter fazı olan  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  eriyik ile kimyasal reaksiyona girerek  $\text{LaOCl}$  kararlı fazını oluşturmaktadır (4.6).  $\text{LaOCl}$  fazının 6 saatin sonunda indirgenerek  $\text{LaNi}_5$  fazını oluşturduğu düşünülmektedir (4.7).  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazı aynı zamanda  $\text{Ni}$  ile indirgenerek  $\text{LaNi}_5$  fazını oluşturmaktadır (4.9). 2 saatin sonunda tüm  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazının tükendiği görülmektedir. Bir diğer sinter fazı olan  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.84}$  fazı 2 saat elektro-deoksidasyon sonunda gözlemlenmemiştir. Bu fazın (4.10) nolu reaksiyon ile  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazına indirgendiği düşünülmektedir. 2 saat deoksidasyon sonrasında gözlemlenen  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  fazı ise  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ve  $\text{NiO}$ 'ün aşağıdaki (4.11) nolu reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. 6 saat sonunda tüm  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  fazının tersinir reaksiyon ile  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ü oluşturduğu düşünülmektedir. 10 saat sonunda tek fazlı  $\text{LaNi}_5$  yapısı elde edilebilmiştir (Şekil 4.9).

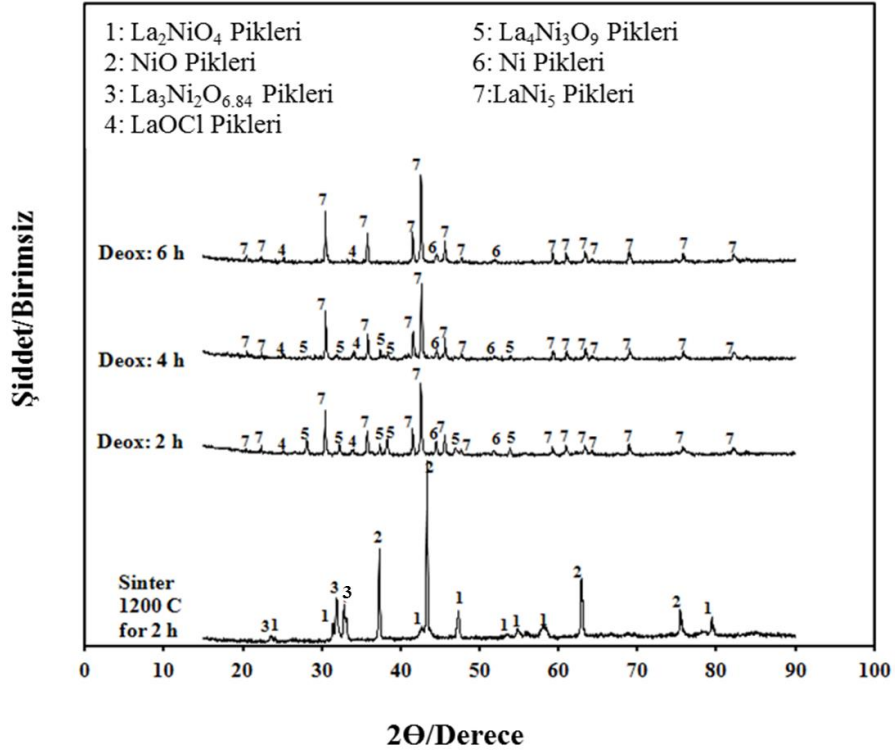


Şekil 4.7'de reaksiyon yolu daha net gözlemlenmektedir.  $\text{NiO}$ 'ün indirgenmesi ile oluşan  $\text{Ni}$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ve  $\text{LaOCl}$  ile  $\text{LaNi}_5$  fazını oluşturmaktadır. Elektro-deoksidasyonla  $\text{LaNi}_5$  alaşımının üretiminde proses süresince gözlemlenen akım değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre 20 saatlik elektro-deoksidasyonda proses süresince yaklaşık  $-1,3 \text{ A/g}^{-1}$  akım değerleri gözlemlenmiştir.

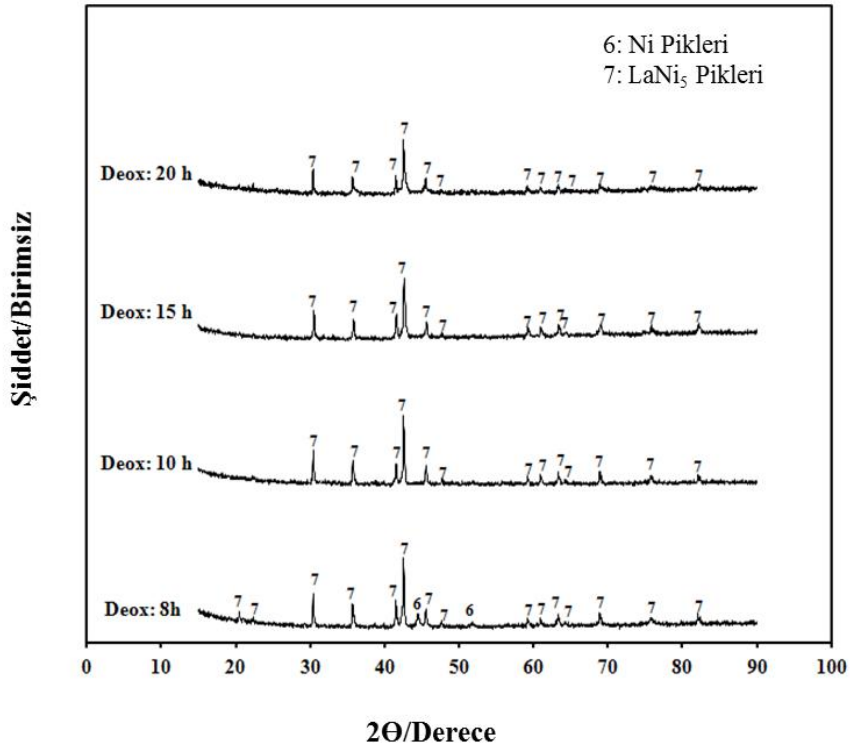
Çizelge 4.3. Elektro-deoksidasyon sürelerine göre yapıda bulunan fazlar.

Elektro-deoksidasyon Süresi(h)	Bulunan Fazlar
0 (Sinter Sonrası)	NiO, La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> , La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6.84</sub>
2	Ni, LaOCl, La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , LaNi <sub>5</sub>
4	Ni, LaOCl, La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , LaNi <sub>5</sub>
6	Ni, LaOCl, LaNi <sub>5</sub>
8	Ni, LaNi <sub>5</sub>
10	LaNi <sub>5</sub>
15	LaNi <sub>5</sub>
20	LaNi <sub>5</sub>

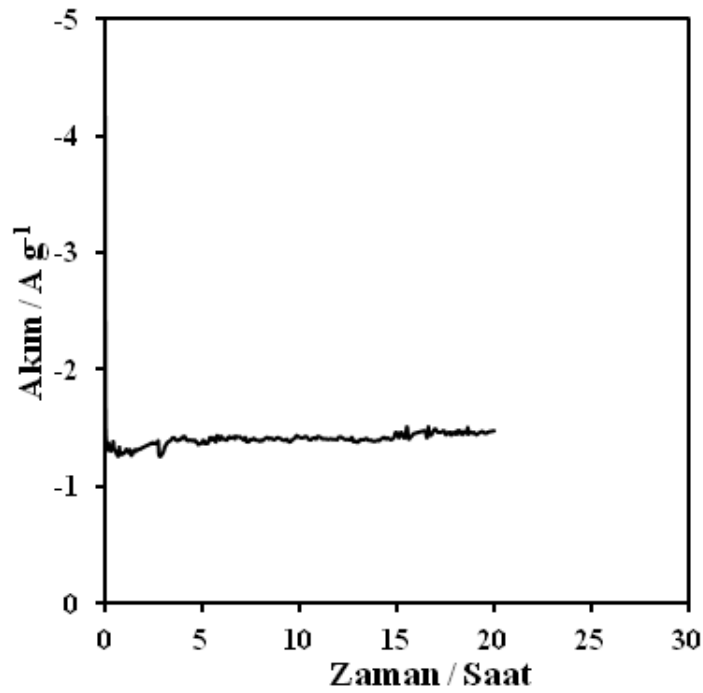
Şekil 4.7. LaNi<sub>5</sub>'in elektro-deoksidasyon ile üretiminde reaksiyon yolu.



Şekil 4.8.  $\text{LaNi}_5$  üretiminde sinterlenmiş numune ile 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numunelerin X-ışını desenleri.



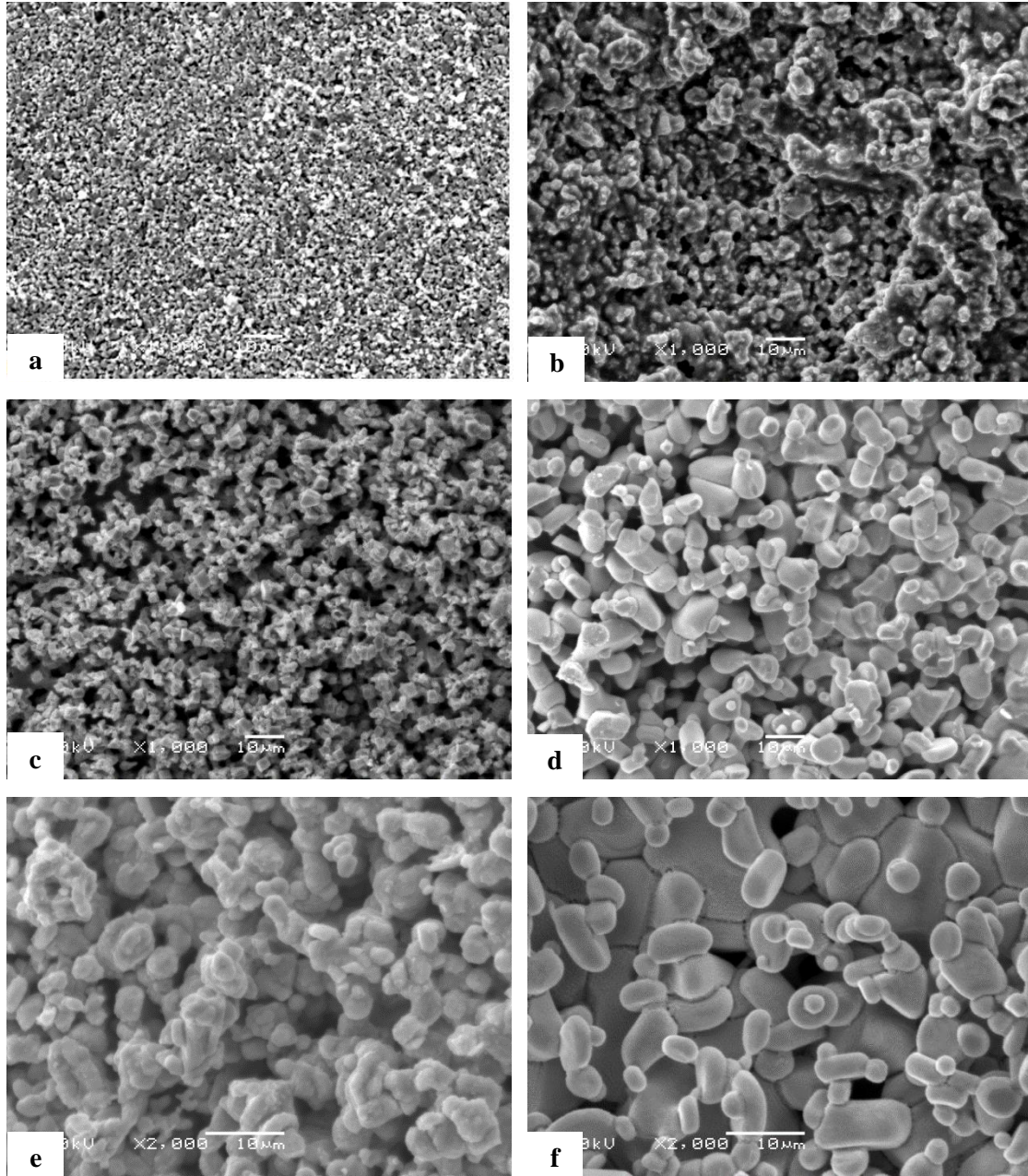
Şekil 4.9.  $\text{LaNi}_5$  üretiminde 8, 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numunelerin X-ışını desenleri.



Şekil 4.10. LaNi<sub>5</sub> üretiminde 20 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.

Sinterlenmiş oksit tozlarının ve çeşitli sürelerde deokside olmuş LaNi<sub>5</sub> tozlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.11’de bulunmaktadır. Deoksidasyon süresi ilerledikçe beklenen boşluklu yapı oluşmuş ve taneler büyümüştür. Boşluklu yapı elektro-deoksidasyon prosesinde beklenen bir durumdur (Chen vd., 2013). Oksit tanelerinin metal tanelerine indirgenmesi ile gerçekleşen molar hacim değişimi sayesinde elektro-deoksidasyon sonrasında boşluklu yapı elde edilebilmektedir. Fakat proses sıcaklığında oluşan yeni metal taneleri belirli bir miktar büyüme göstermektedirler. Malzemede boşluklu yapının bulunması hidrojen depolama açısından avantajlı bir durumdur. Boşluklu yapı sayesinde malzemenin yüzey alanı artarak hidrojen ile teması artacaktır. 20 saat deokside olmuş LaNi<sub>5</sub> tozlarının tane boyutu 3-10 µm arasında değişmektedir. Tane boyutunun alışımlı oluştuktan sonra büyüdüğü görülmektedir. Proses sıcaklığı LaNi<sub>5</sub> tanelerinin büyümesinde etkili olmuştur.



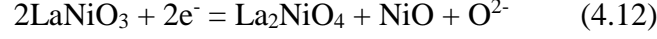


Şekil 4.11.  $\text{LaNi}_5$  üretiminde (a) Sinterlenmiş, (b) 2 saat, (c) 6 saat, (d) 10 saat (1000X), (e) 10 saat (2000X) ve (f) 10 saat-yüzey (2000X) elektro-deoksidasyon yapılmış numunelerin SEM görüntüleri (20 kV).

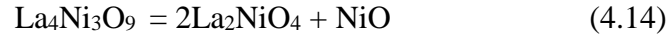
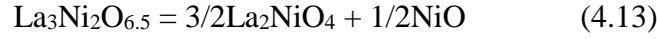
#### 4.2.3. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x:0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının gelişimi

Elektro-deoksidasyon süresince alaşım gelişimini gözlemlemek amacıyla her farklı Co ilavesi için çeşitli adımlarda XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 4.12-4.17). Deoksidasyon sürelerine göre oluşan fazlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi Co ilaveli karışımlarda sinter sonrasında  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazı bulunmamaktadır. Bu numunelerde 2 saat elektro-deoksidasyonu sonrasında (Şekil 4.10) ise  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazının oluştuğu görülmektedir. Co ilaveli alaşımlarda sinter yapısında bulunan  $\text{LaNiO}_3$ 'ün indirgenerek (4.12)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ü oluşturduğu düşünülmektedir.



2 saat elektro-deoksidasyon sonrasında x:0,1 Co ilaveli numunede diğer sinter fazları olan  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.5}$  ve  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  yokluğu ise aşağıdaki muhtemel reaksiyonlarla açıklanmaktadır.



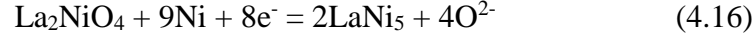
Çizelge 4.4. Farklı deoksidasyon sürelerine göre yapıda bulunan fazlar.

Deoksidasyon Süresi (h)	$\text{LaNi}_5$	$\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ (x=0,1)	$\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ (x=0,2)	$\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ (x=0,3)
0 (Sinter Sonrası)	NiO, $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.84}$	NiO, $\text{LaNiO}_3$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.5}$	NiO, $\text{LaNiO}_3$	NiO, $\text{LaNiO}_3$
2	Ni, LaOCl, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , $\text{LaNi}_5$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ , NiO, LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ , NiO, LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ , NiO, LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$
4	Ni, LaOCl, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , $\text{LaNi}_5$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$	Ni, $\text{LaNi}_5$
6	Ni, LaOCl, $\text{LaNi}_5$	LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$	LaOCl, Ni, $\text{LaNi}_5$	Ni, $\text{LaNi}_5$
8	Ni, $\text{LaNi}_5$	-	-	-
10	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$
15	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$
20	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$

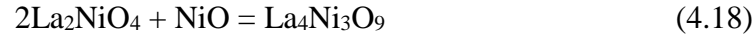
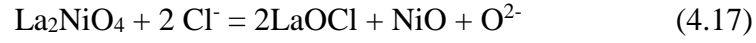
$\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazının  $\text{LaNi}_5$  oluşumunda terminal faz olduğu düşünülmektedir. Co ilaveli alaşımlarında  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazının daha geç oluşması  $\text{LaNi}_5$  fazının oluşumunu da geciktirmiştir.



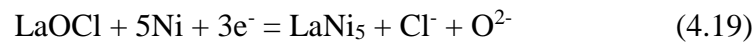
XRD analizinden görülmektedir ki Co ilavesiz  $\text{LaNi}_5$  alaşımında  $\text{LaNi}_5$  piki daha yüksek şiddette oluşmuş ve NiO'in tamamı indirgenmiştir.  $\text{LaNi}_5$  fazı  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün Ni ile indirgenmesi sonucu aşağıdaki reaksiyon (4.16) ile oluştuğu düşünülmektedir.

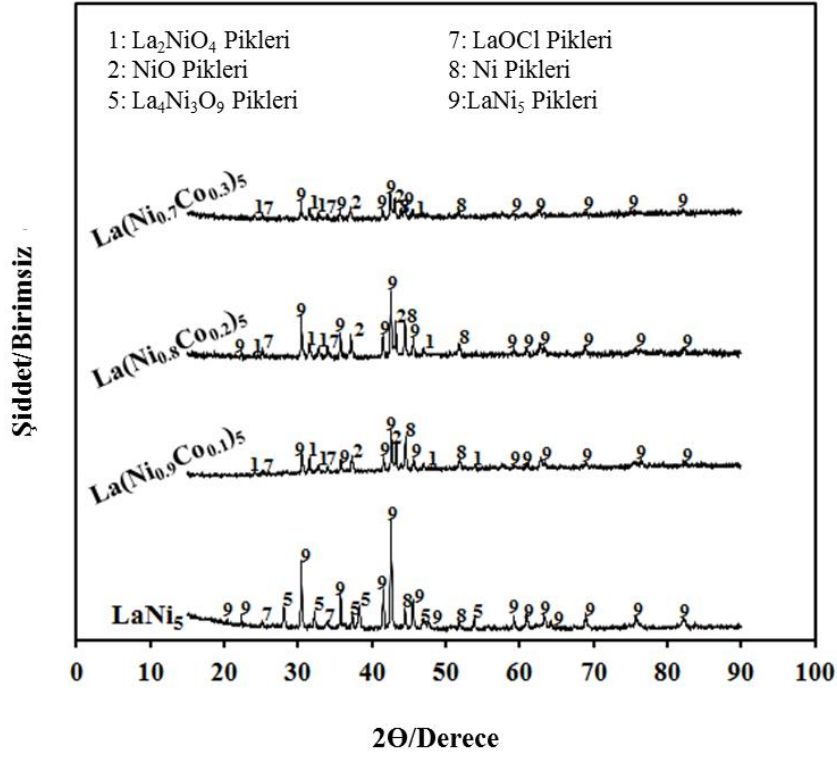


4 saat sonunda (Şekil 4.13) tüm numunelerde  $\text{LaOCl}$ 'ün halen bulunduğu görülmektedir. NiO'in tamamı Ni katı eriyiğine indirgenmiştir.  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün elektrolit ile reaksiyonu (4.17) sonucu oluşan  $\text{LaOCl}$ , 10 saat elektro-deoksidasyon sonunda tüm numunelerde indirgenmiştir. (4.15) ve (4.16) nolu reaksiyonlar sonucunda 4 saat sonrasında NiO ve  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  pikleri yok olmuştur. x:0,1 ve x:0,2 Co içeren alaşımlarda 4 saat sonunda  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  fazı aşağıdaki reaksiyonla (4.18) açıklanabilmektedir. x:0,3 Co içeren numunede 4 saat deoksidasyon sonunda  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  fazının bulunmaması, NiO'in daha hızlı indirgenmesi ve hızlıca tükenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

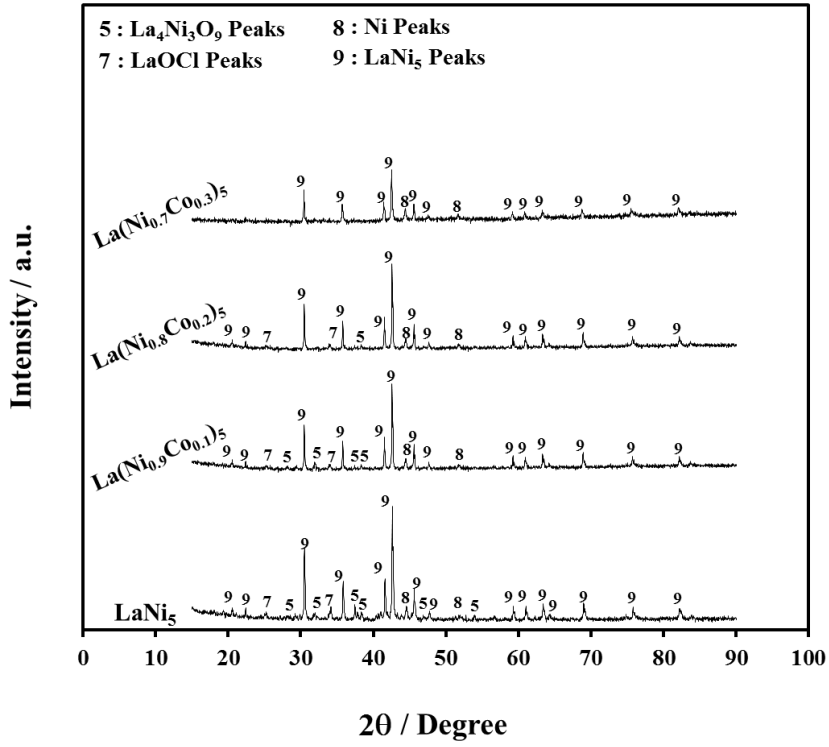


x:0.1 ve x:0.2 Co içeren numunelerde 6 saat sonunda (Şekil 4.14)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  fazının bulunmadığı gözlenmektedir.  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  tersinir reaksiyonla  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ü oluşturduğu ve  $\text{LaNi}_5$ 'e indirgendiği düşünülmektedir.  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün kendiliğinden reaksiyonu sonucunda oluşan  $\text{LaOCl}$  x:0,1 ve x:0,2 Co içeriklerinde 10 saat sonunda indirgenmiştir (4.19). x:0,3 Co içeriğinde ise  $\text{LaOCl}$ 'un daha erken indirgenmesi  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün daha az oluşmasına bağlanabilmektedir. 10 saat deoksidasyon sonrasında tüm numunelerde tek fazlı  $\text{LaNi}_5$  yapısı bulunmaktadır (Şekil 4.15). 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında yapıda farklı bir faza rastlanmamıştır. (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17)

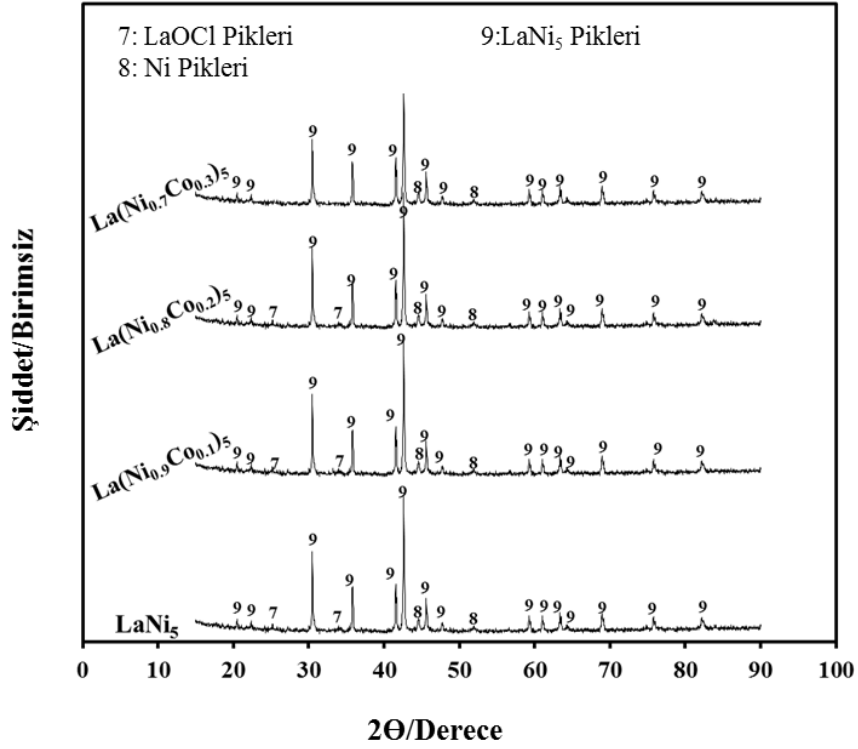




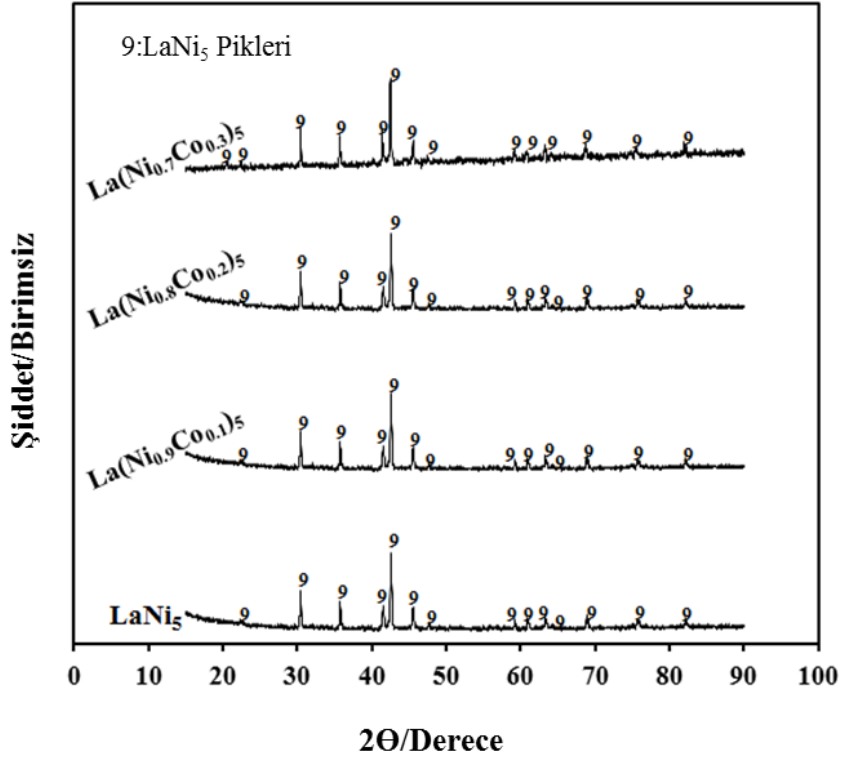
Şekil 4.12. 2 saat elektro-deoksidasyon sonrası  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının X-ışını desenleri.



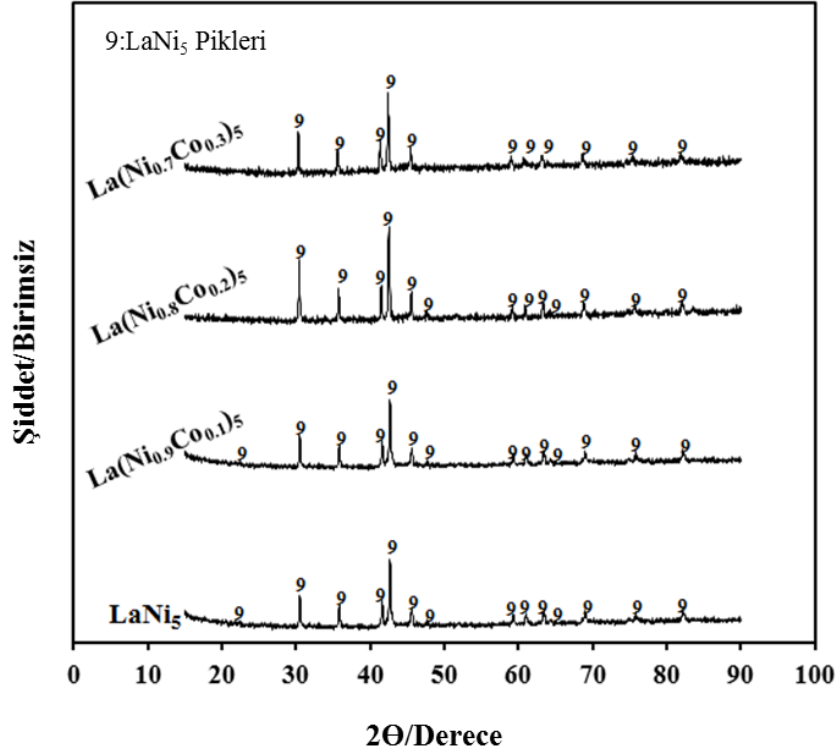
Şekil 4.13. 4 saat elektro-deoksidasyon sonrası  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının X-ışını desenleri.



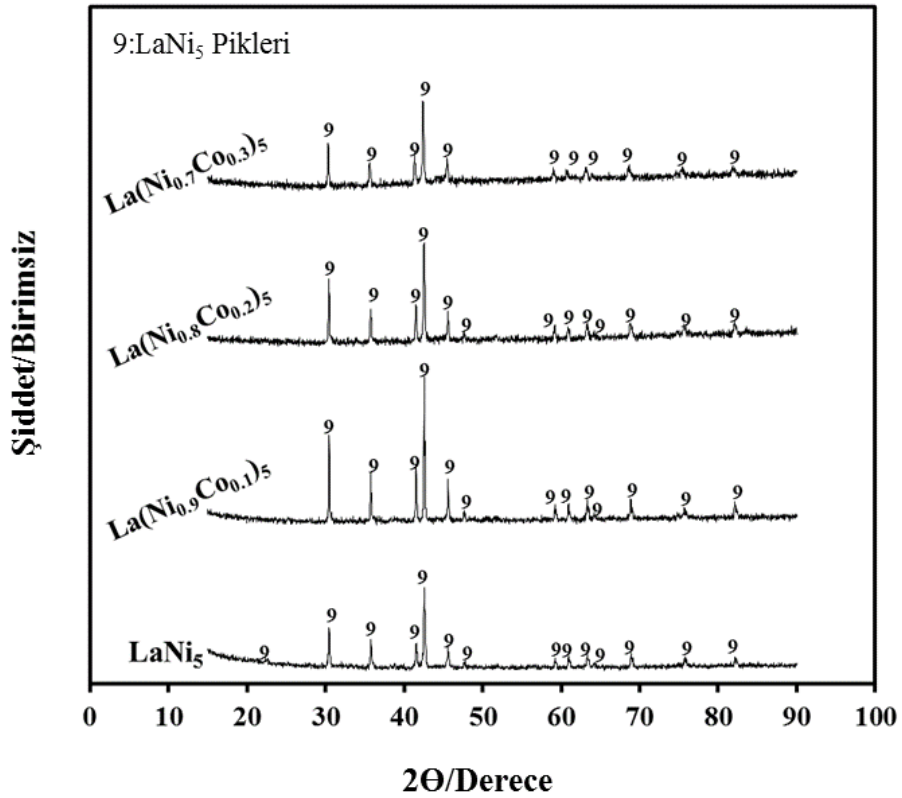
Şekil 4.14. 6 saat elektro-deoksidasyon sonrası  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının X-ışını desenleri.



Şekil 4.15. 10 saat elektro-deoksidasyon sonrası  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının X-ışını desenleri.

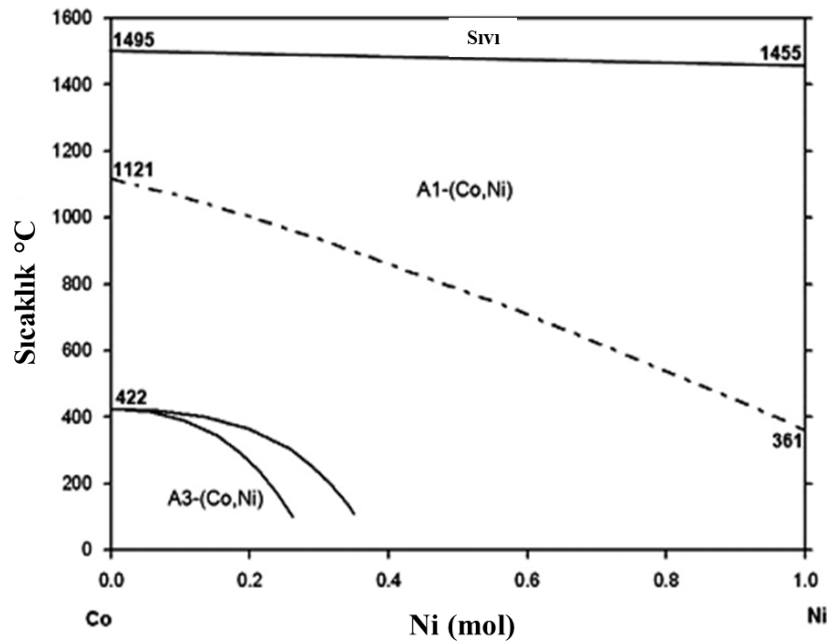


Şekil 4.16. 15 saat elektro-deoksidasyon sonrası  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının X-ışını desenleri.



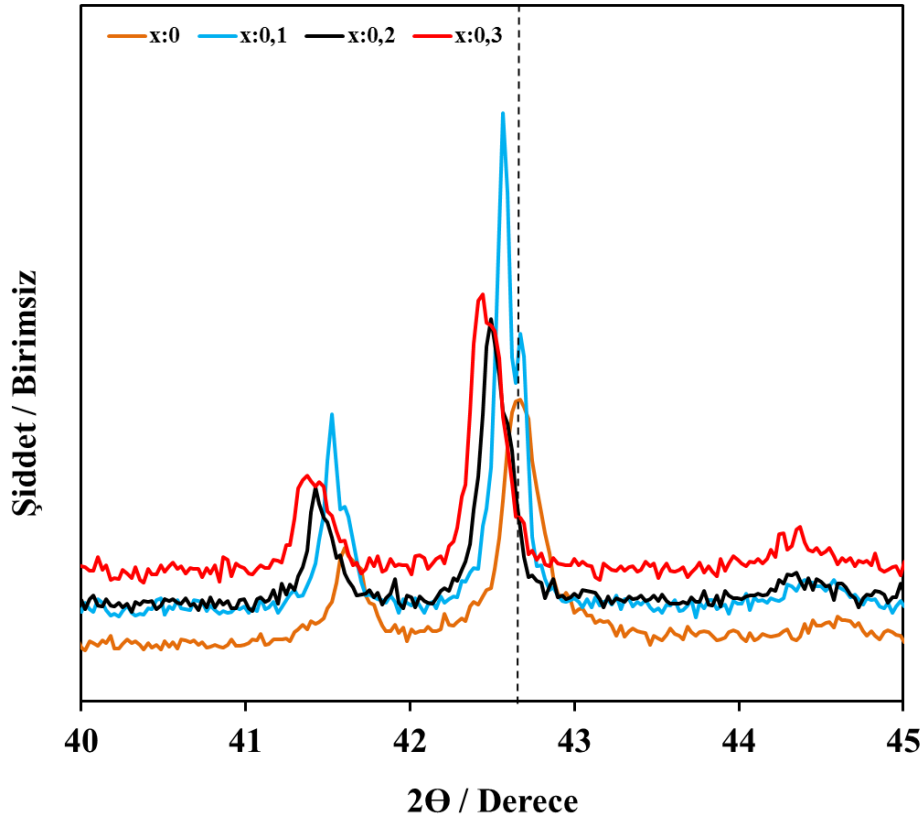
Şekil 4.17. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının X-ışını desenleri.

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi NiO ve CoO birbirleri ile katı eriyik oluşturmaktadır. Bu durumda reaksiyon (4.15)'te Co metalinin de açığa çıkması gerekmektedir. Ni-Co ikili faz diyagramına baktığımızda (Şekil 4.18) deoksidasyon sıcaklığında iki metalin katı çözelti oluşturduğu görülmektedir. Bu durumda bu reaksiyon sonucu oluşan ürün (NiCo) katı eriyiği olacaktır. Bu durumda farklı Co içeriklerinde elde edilen alaşımlarda gözlemlenen  $\text{LaNi}_5$  fazı  $\text{La}_2(\text{NiCo})\text{O}_4$ 'ün (NiCo) katı çözeltisi ile birlikte indirgenmesi ile oluşmaktadır.



Şekil 4.18. Co-Ni faz diyagramı (Riani vd., 2014).

Şekil 4.19'da 20 saat deoksidasyon sonrasında  $\text{LaNi}_5$  ve farklı Co içeriklerinde  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x:0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarında  $\text{LaNi}_5$  pikinde kırınım açısındaki kayma gösterilmiştir. Çizelge 4.5'te belirtildiği gibi Co ilavesi ile birlikte  $\text{LaNi}_5$  pikleri daha düşük açılara kaymaktadır. Bu kayma katı eriyik etkisini göstermektedir. Buna bağlı olarak mesafelerindeki değişim ise çok düşük seviyede gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  iyonik yarıçaplarının ( $\text{Ni}^{2+}$ : 0,69Å;  $\text{Co}^{2+}$ : 0,74Å (Tanbir vd., 2019)) birbirine yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat  $\text{LaNi}_5$  piklerindeki kayma  $\text{LaNi}_5$  yapısında Co'nun çözündüğünü göstermektedir.

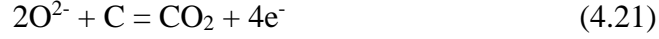


Şekil 4.19. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarında  $\text{LaNi}_5$  pikinde kırınım açısındaki kayma.

Çizelge 4.5.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarında 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerinde Co oranlarına bağlı olarak  $\text{LaNi}_5$  fazı açılarında ve  $d$  mesafelerindeki değişim.

Co miktarı $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ (x)	Faz	$2\theta$	$d$ (Å)
0	$\text{LaNi}_5$	42,6308	2,12089
0,1	$\text{LaNi}_5$	42,5610	2,12241
0,2	$\text{LaNi}_5$	42,4832	2,12613
0,3	$\text{LaNi}_5$	42,4310	2,12860

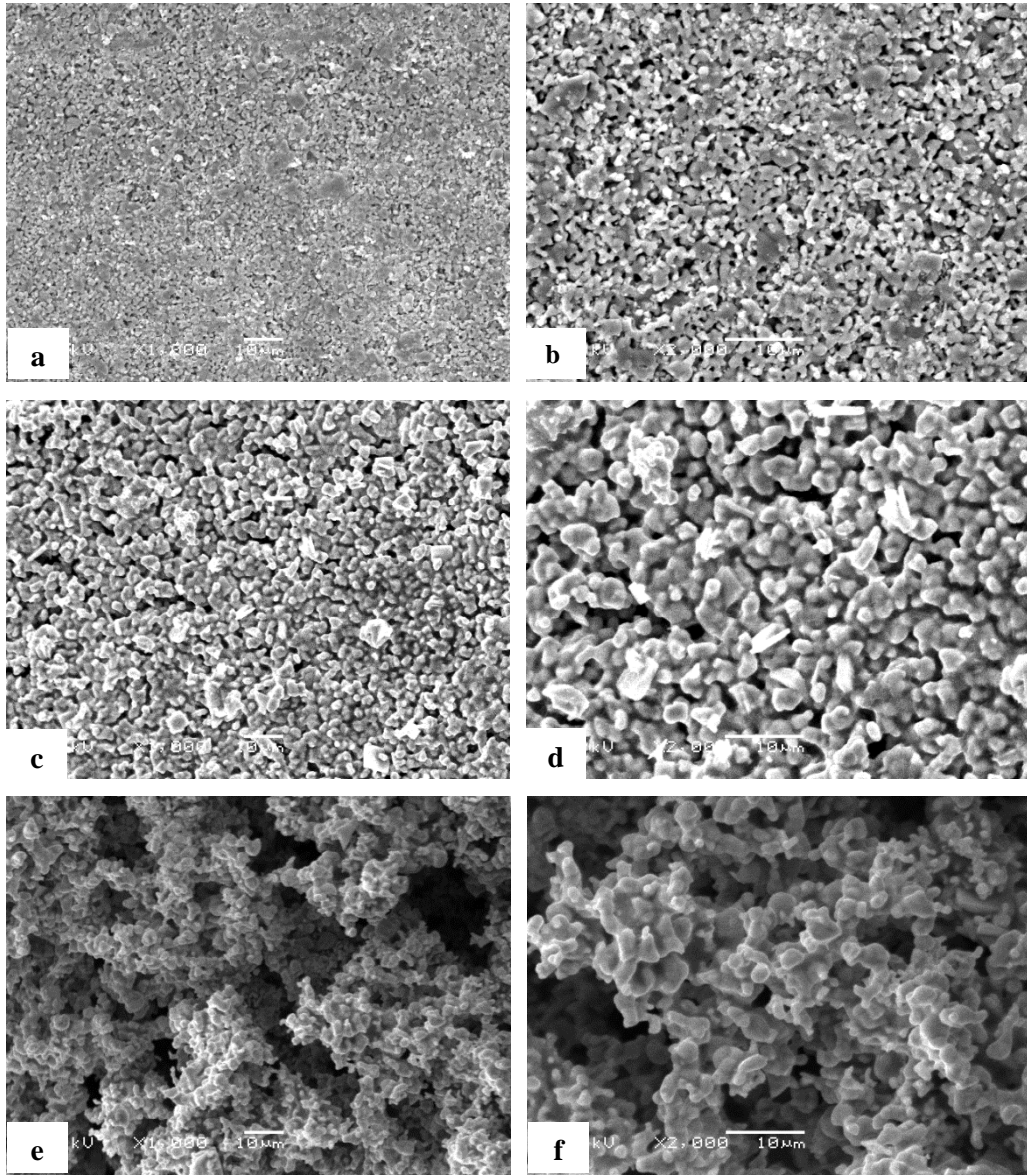
Katodik reaksiyonlardan çıkan  $O^{2-}$  iyonları grafit anotta aşağıdaki anodik reaksiyonları ((4.20) ve (4.21)) oluşturmaktadır. Bu reaksiyonlar ile pota deoksidasyon sonunda Şekil 4.16'da görüldüğü gibi harcandığı görülmektedir.



Şekil 4.20. Elektro-deoksidasyon öncesinde ve sonrasında potanın görünümü.

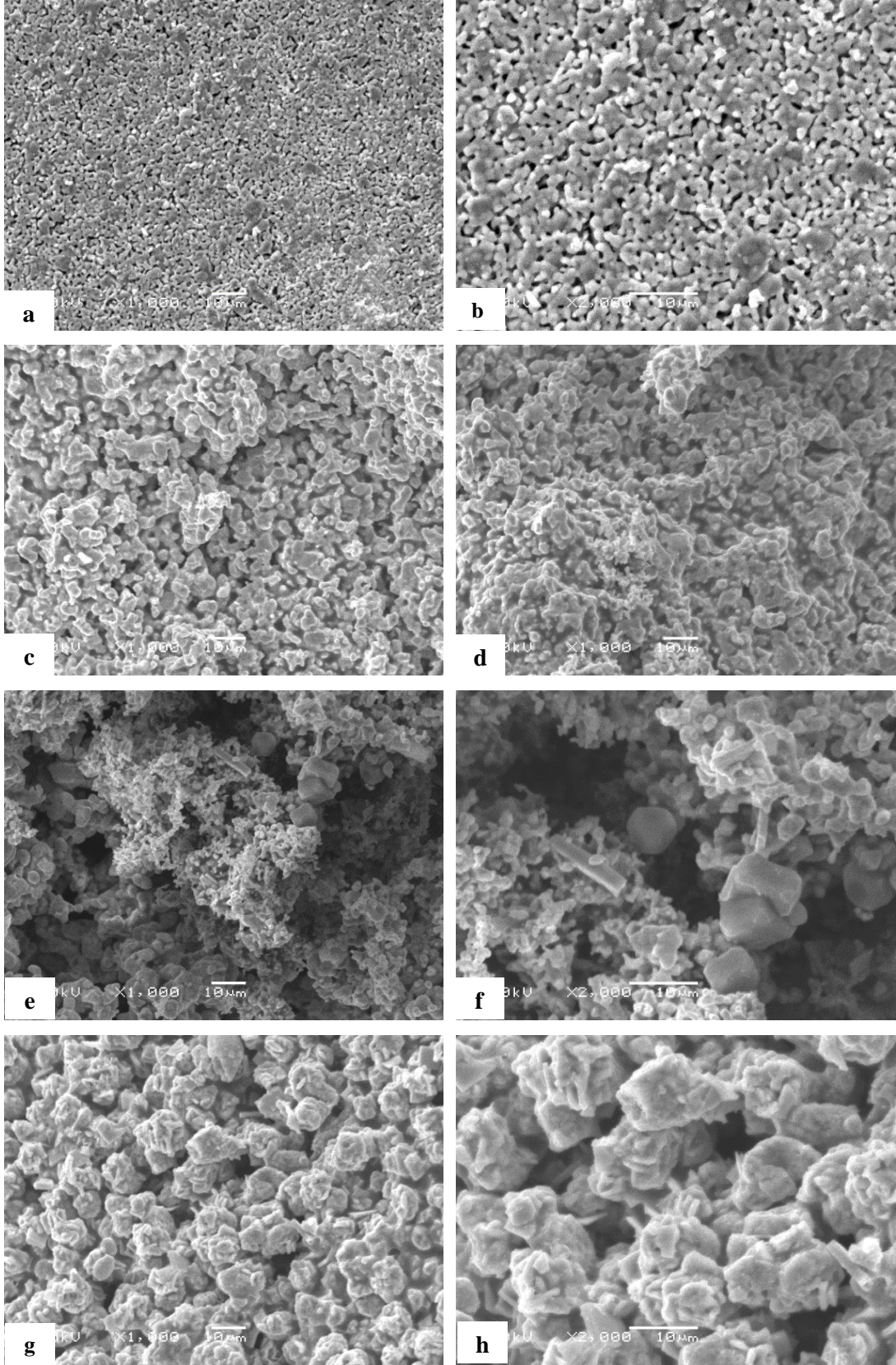
$La(Ni_{1-x}Co_x)_5$   $x:0,1$  alaşımının SEM görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir.  $1200^\circ C$ 'de 2 saat süre ile sinterlenmiş oksit karışımının nispeten boşluklu yapıda olduğu görülmektedir. Boşluklu yapı elektro-deoksidasyon prosesinin devamlılığı için gerekli bir durumdur. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası numune yüzeyinde yapılan SEM analizinde, yapıda oluşan metal tanelerinin 2-5  $\mu m$  boyutlarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.21 c,d). Tane morfolojisini gözlemek için yapılan 25 saat elektro-deoksidasyon sonunda, numune merkezinde yapılan SEM analizi, yapının halen boşluklu olduğu, açık porozitelere sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.22'de  $La(Ni_{1-x}Co_x)_5$  ( $x:0,2$ ) üretilmek üzere sinterlenmiş malzemenin, sinter sonrası, 20 ve 25 saat elektro-deoksidasyon sonrası tane morfolojisi gösterilmektedir. Sinter numunesi boşluklu yapıya sahiptir. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası görüntülerine baktığımızda tane boyutunun  $x:0,1$  Co miktarı içeren alaşıma göre biraz daha büyük olduğu ve tanelerin birbirleri ile yakınlaştığı gözlemlenmiştir. Tanelerin büyümesi ve birbirlerine yaklaşarak boyun vermesi sıcaklık ve sürenin etkisi ile gerçekleşmektedir. 2 saat elektro-deoksidasyon sonunda  $LaNi_5$  pik şiddetinin  $x:0,2$  Co içeren alaşımda daha yüksek olduğu görülmektedir.  $LaNi_5$ 'in daha erken oluşmasının aynı sürede daha büyük tanelerin elde edilmesinde etkili olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.22 c ve d'de numune merkezinden çekilen görüntüler malzeme merkezinin daha boşluklu yapıya sahip olduğunu göstermektedir. 25 saat elektro-deoksidasyon sonrasında tanelerin

daha da büyüyerek birbirleri ile yakınlaştığı ve boyun verdiği gözlemlenmektedir. Şekil 4.23'te  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x:0,3$ ) alaşımına ait oksit karışımının  $1200^\circ\text{C}$  2 saat sinter sonrası, 20 ve 25 saat elektro-deoksidasyon sonrasında SEM görüntüleri verilmiştir. Tane boyutları diğer Co içeriklerine göre daha büyüktür. Bu  $x:0,3$  Co içeriğinde  $\text{LaOCl}$ 'un indirgenmesinin daha erken tamamlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha erken oluşan taneler sıcaklığın etkisi ile büyümüştür. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında yapılan EDS analizleri (Şekil 4.24) yapıdaki Co içeriğini göstermektedir. Co içeriğinin artması ile EDS analizinde Co miktarının artışı gözlemlenebilmektedir

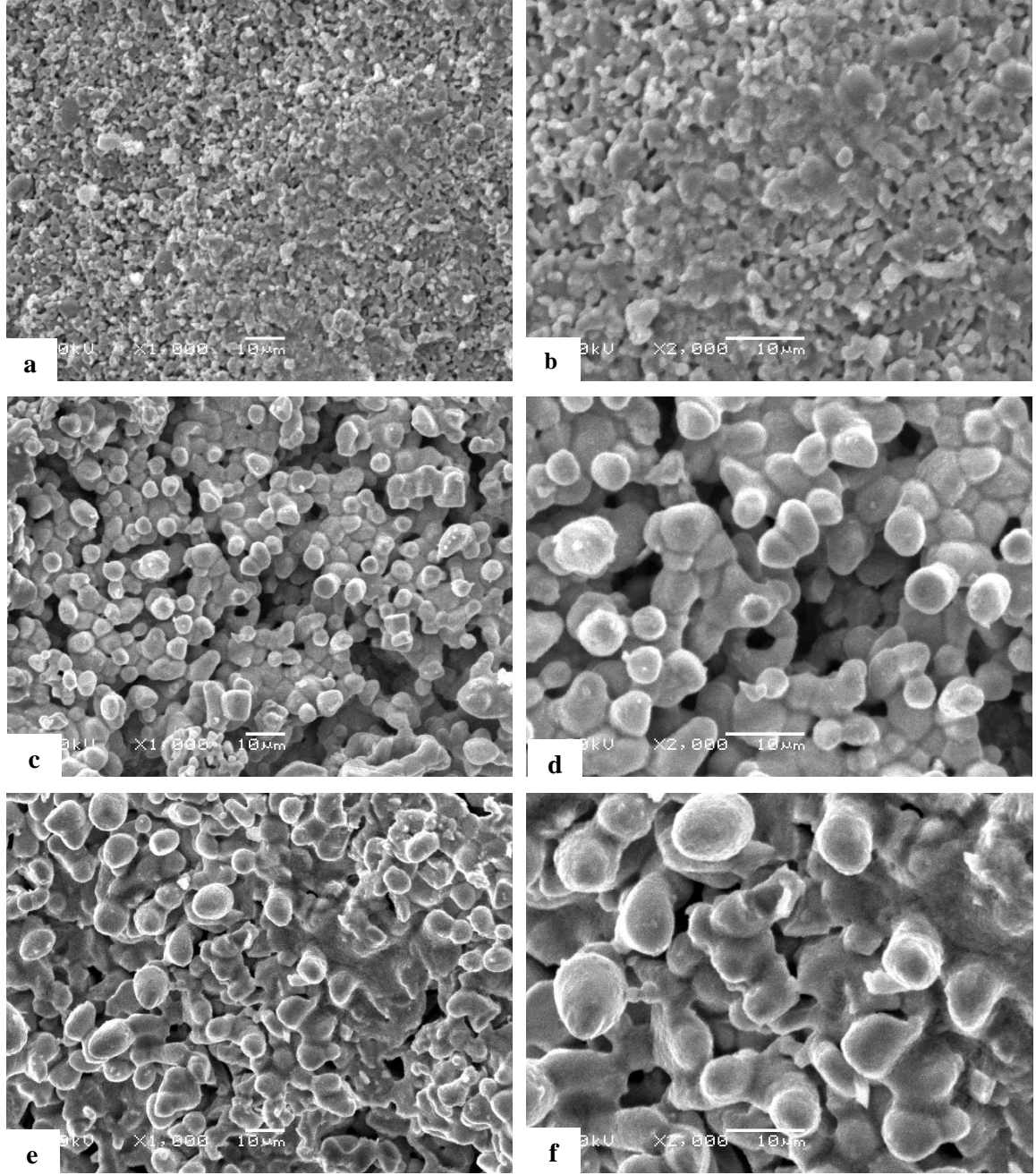


Şekil 4.21.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x:0,1$ ) alaşımı için  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenmiş oksit karışımı a) 1000X b) 2000X, 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası c) 1000X d) 2000X, 25 saat elektro-deoksidasyon sonrası e) 1000X f) 2000X SEM görüntüleri (20kV).



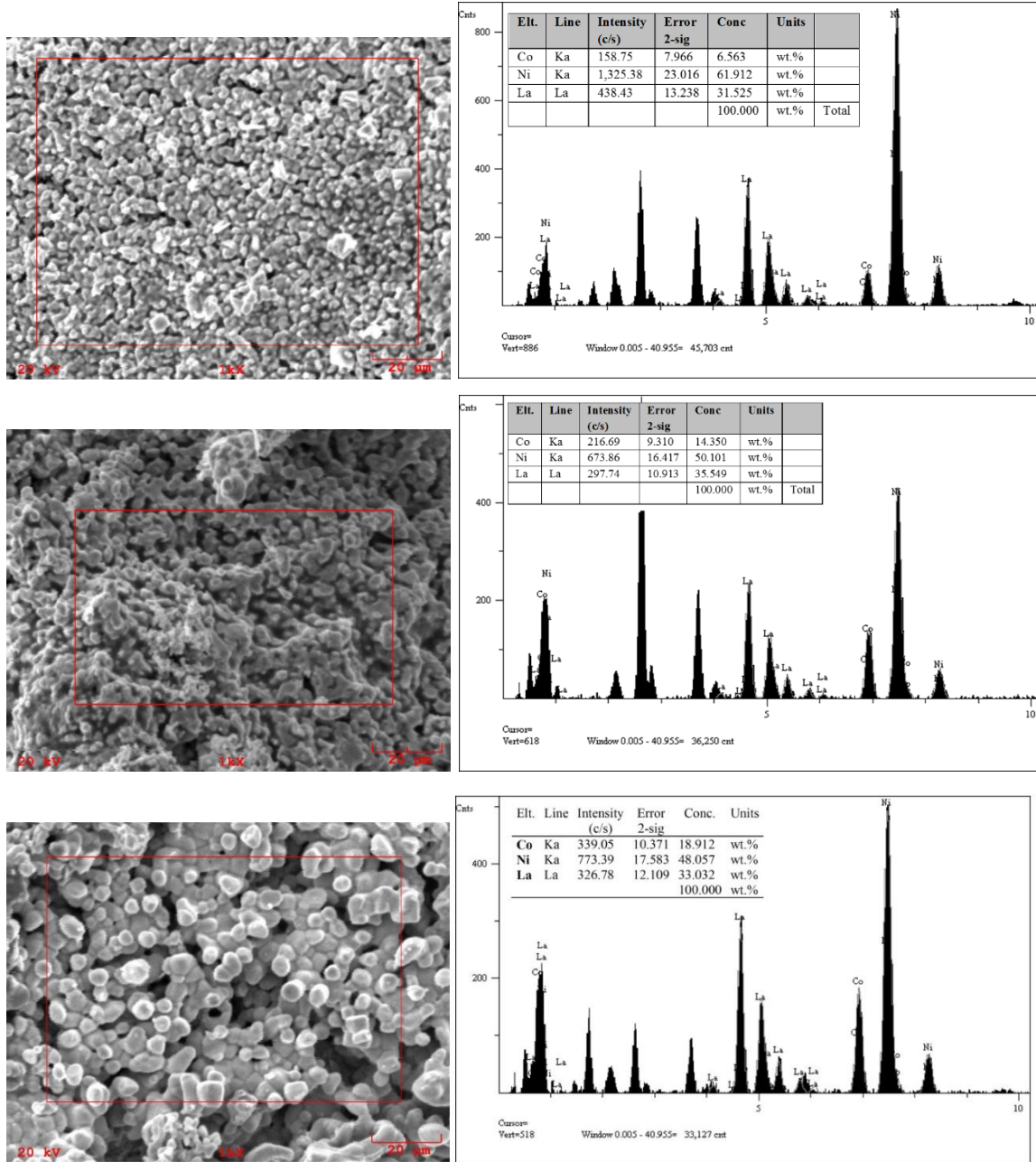


Şekil 4.22.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x:0,2$ ) alaşımı için a)  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre sinterlenmiş oksit karışımı (1000X), 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası b), c), e) (1000X), f) 2000X, 25 saat elektro-deoksidasyon sonrası g) 1000X h) 2000X SEM görüntüleri (20kV).



Şekil 4.23.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x:0,3$ ) alaşımı için  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süre sinterlenmiş oksit karışımı a) 1000X b) 2000X, 20 saat süre ile elektro-deoksidasyon sonrası c) 1000X d) 2000X, 25 saat süre ile elektro-deoksidasyon sonrası e) 1000X f) 2000X SEM görüntüleri (20 kV).



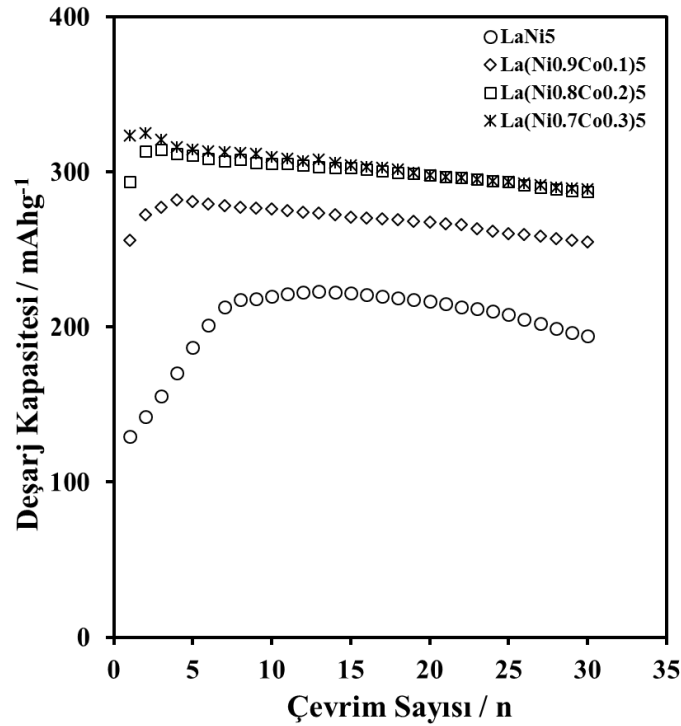


Şekil 4.24.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0; 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarında 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası elde edilen EDS analizleri.

#### 4.2.4. Üretilen $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$ ( $x: 0, 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının hidrojen depolama karakteristikleri

20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x: 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının şarj deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişim Şekil 4.25' te verilmiştir. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen  $\text{LaNi}_5$  elektrotunun alaşımın maksimum deşarj kapasitesine ulaşabilmesi için başlangıçta birkaç çevrim aktivasyona

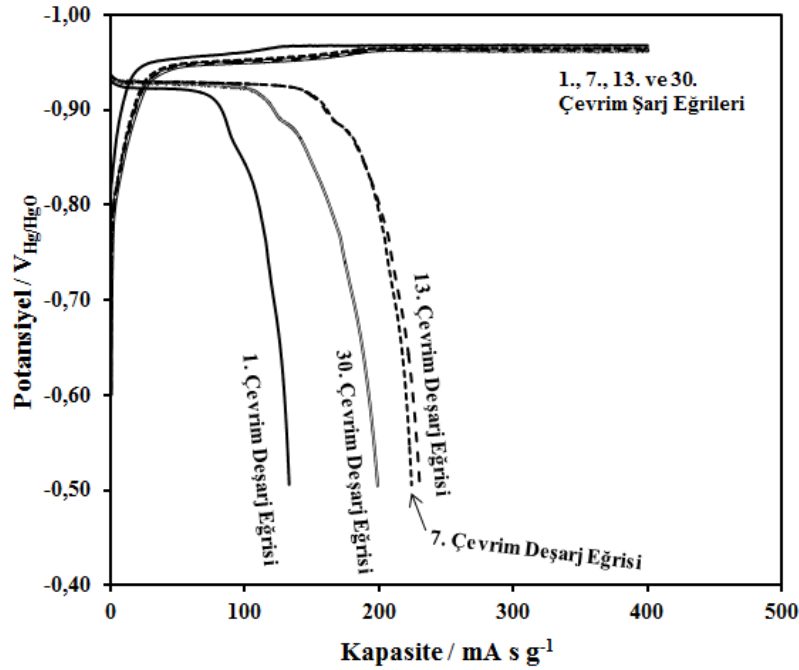
ihtiyacı vardır. Co ilavesiz  $\text{LaNi}_5$  alaşımı maksimum hidrojen depolama kapasitesi  $223 \text{ mAh/g}$ ' a 13 çevrimde ulaştığı ve 30 çevrim sonunda deşarj kapasitesinin  $195 \text{ mAh/g}$ 'a düştüğü görülmektedir. Şekil 4.26'da şarj deşarj kapasitesinin 13 çevrimde maksimum seviye ulaştığı ve 30 çevrim sonrasında yaklaşık %90'ını koruduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.26 göstermektedir ki  $\text{LaNi}_5$  alaşımları için şarj sırasında kararlı potansiyeli yaklaşık  $-0.950 \text{ V}$ 'tur.



Şekil 4.25. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının şarj deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişim.

Co ilavesi ile alaşımların maksimum hidrojen depolama kapasitelerinde artış olduğu görülmektedir.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla  $282, 314$  ve  $325 \text{ mAhg}^{-1}$ 'dir (Çizelge 4.6). Farklı çalışmalarda Co ilavesinin hidrojen depolama karakteristiğini iyileştirdiği raporlanmıştır (Asona v.d., 2003; Willems ve Buskow 1987; Sakai v.d., 1991, Liao v.d., 2004).  $\text{LaNi}_5$  alaşımlarının çevrim kararlılığı düşüktür. Bunun nedeni La'un yüzeyde oluşturduğu  $\text{La}(\text{OH})_3$  tabakası ve şarj deşarj sırasında kristal yapıdaki hacim değişimi nedeni ile elektrotta meydana gelen ufalanmadır. Hidrojen depolama alaşımının çatlaması ve ufalanması elektrolit içerisinde yeni oluşan yüzeylerin kolaylıkla oksitlenmesine bu da kapasite düşüşüne neden olmaktadır. Co ilavesi

ile hacimdeki genişleme ile şarj deşarj sırasındaki hacim değişimi azalmakta böylelikle alaşımın çevrim kararlılığı artmaktadır (Cuevas vd., 2001; Kleperis vd., 2001).



Şekil 4.26. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilmiş  $\text{LaNi}_5$  alaşımının 1., 7., 13. ve 30. çevrim şarj/deşarj eğrileri.

Çizelge 4.6.  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarında elde edilen hidrojen depolama karakteristikleri.

Alaşım	20 h Deoksidasyon sonrası fazlar	Kapasite (maks-mAh/g)	Aktivasyon	Kapasite Koruma Oranı (30 Çevrim) (%)
$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	223	13. Çevrim	87,1
$\text{La}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5$	$\text{LaNi}_5$	282	4. Çevrim	90,3
$\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$	$\text{LaNi}_5$	314	2. Çevrim	91,4
$\text{La}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_5$	$\text{LaNi}_5$	325	2. Çevrim	88,8

Elektro-deoksidasyon ile üretilen  $\text{LaNi}_5$  alaşımların kobalt ilavesi ile c ve a latis parametrelerindeki ve birim hücre hacmindeki değişim Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelgede

görüldüğü gibi Co ilavesi ile a yönünde yani basal düzlemde artış meydana gerçekleşmiştir. a yönündeki artışla Co ilavesi arttıkça birim hacmin büyüdüğü görülmektedir. Bu değerler literatür ile uyumludur (Joubert vd., 2002; Joubert vd., 2005). Joubert vd. (2002) yaptığı çalışmada  $\text{LaNi}_5$  birim hücresinde a yönünde büyüme gözlemlerken c yönünde benzer değerler elde etmiştir. Bu veriler Co'nun a yönünde daha fazla genişlemeye neden olduğunu doğrulamaktadır. Hacim değişiminin etkisi Co ilavesi ile maksimum deşarj kapasitesi ve kapasite koruma oranlarındaki artışı desteklemektedir. X:0,3 Co ilavesi ile kapasite koruma oranındaki düşüş ise Co'nun hidrür kararlılığını arttırması nedeni ile oluştuğu düşünülmektedir. Asona vd., (2003) Co'nun  $\text{LaNi}_5$  yapısına ilave edilmesi ile hidrojen depolama sırasında gerçekleşen faz dönüşümlerinin aktivasyon enerjisini arttırdığını ortaya koymuştur. Bu Co ilavesinin  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının kararlılığını arttırdığını göstermektedir. Hidrür fazlarının kararlılığının artması dehidrasyon kinetiği için dezavantajlı bir durumdur. Bu Co'nun yüksek miktarda kullanımında kaçınılması gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 4.7.  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x= 0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarında latis parametreleri ve birim hücre hacmindeki değişim.

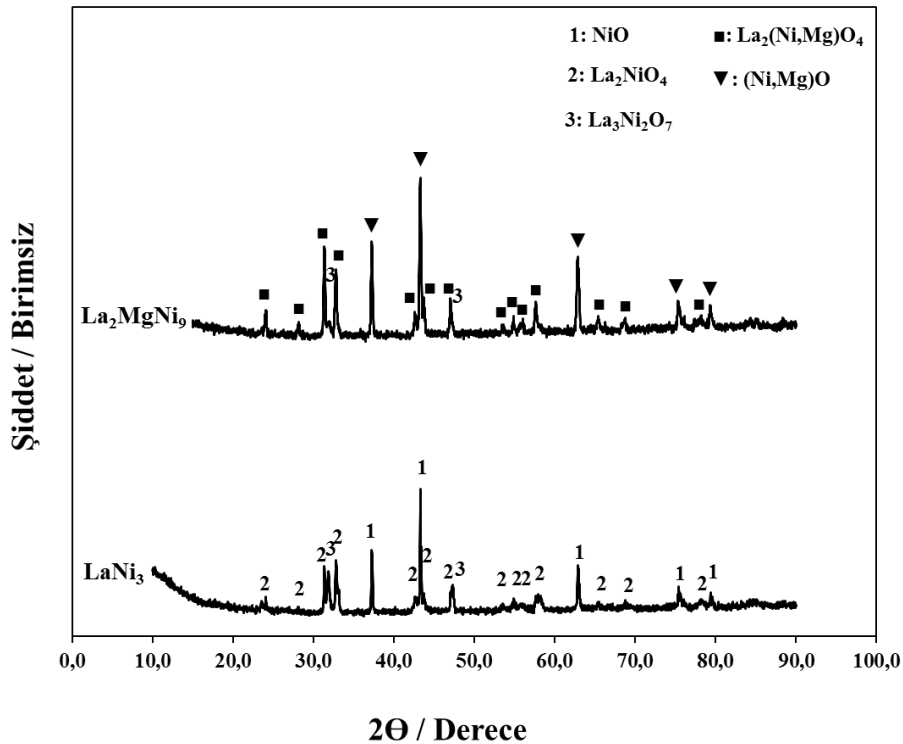
Alaşım	Faz	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{LaNi}_5$	$\text{LaNi}_5$	5,010	3,985	86,63
$\text{La}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5$	$\text{LaNi}_5$	5,023	3,970	86,74
$\text{La}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_5$	$\text{LaNi}_5$	5,029	3,983	87,22
$\text{La}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_5$	$\text{LaNi}_5$	5,035	3,986	87,52

### 4.3. $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ Alaşımının Elektro-deoksidasyon ile Üretimi

#### 4.3.1. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{NiO}$ sinter yapısı

$\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{NiO}$  toz karışımı  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenmiş ve sinterleme sonrasında yapılan XRD analizleri Şekil 4.27'da verilmiştir.  $\text{NiO}$ - $\text{MgO}$  faz diyagramı (Şekil 4.28) bu oksit fazların sinterleme sıcaklığında  $(\text{NiMg})\text{O}$  katı çözeltilisini oluşturduğunu göstermektedir.  $\text{NiO}$  ve  $\text{MgO}$  aynı rock salt kristal yapısına ve benzer iyonik çaplara sahiptirler ( $\text{Ni}^{2+}$  : 0,69 Å;  $\text{Mg}^{2+}$ : 0,72 Å (Solak, 2007; Budiredla vd., 2012). Bundan

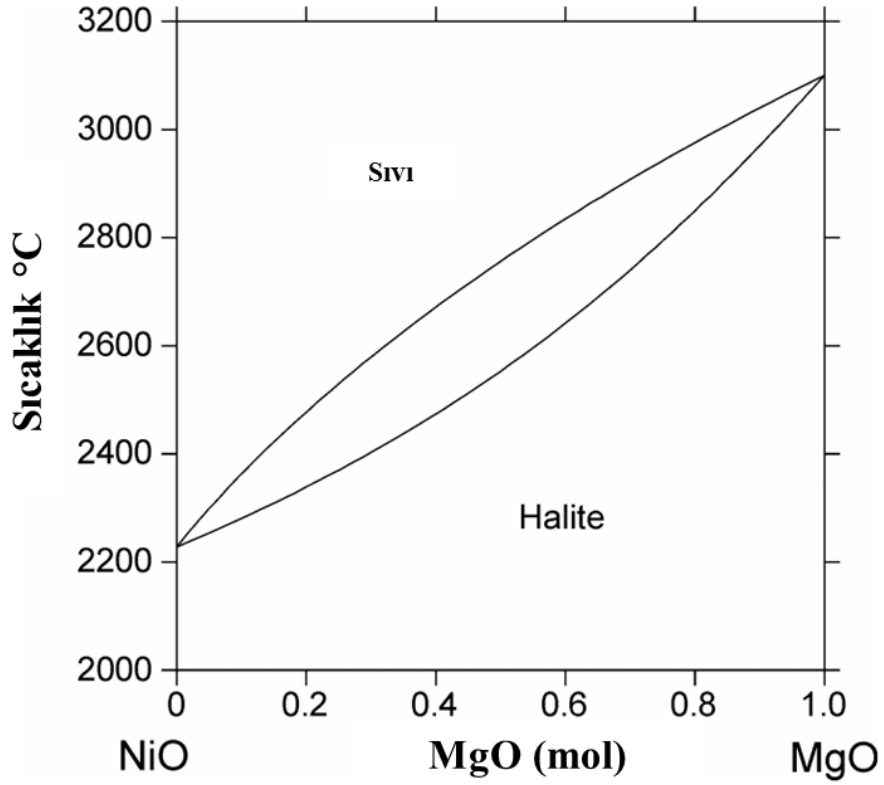
dolayı MgO ve NiO birbirine çok yakın X ışınları kırınım paterni gösterirler (Jafarbegloo vd., 2016). Tan (2011)  $Mg_2Ni$ 'in elektro-deoksidasyon ile üretimi için hazırlanan MgO ve NiO toz karışımını  $1200^\circ C$ 'de sinterlemiş ve ardından gerçekleştirilen XRD analizinde MgO ve NiO piklerini ayrı olarak gözlemlemiştir. Bu sıcaklıklarda katı çözelti oluşturması beklenen oksit karışımının bu davranışı homojen karışım sağlanamamasına bağlanmıştır.  $La_2MgNi_9$  üretiminde sinter sonrası yapılan XRD analizinde ise NiO-MgO faz diyagramına uyumlu olarak MgO piklerine rastlanmamıştır. Sinterleme sonrası oluşan fazların katı çözelti d mesafelerindeki değişimin gözlemlenmesi amacıyla Şekil 4.27'da  $LaNi_3$  alaşım kompozisyonu için hazırlanan  $La_2O_3$  ve NiO tozlarının  $1200^\circ C$ 'de sinterleme sonrası X ışını kırınım paterni  $La_2MgNi_9$  ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.30a ve Çizelge 4.8'de görüldüğü üzere Mg ilavesi ile NiO piki nispeten daha düşük kırınım açısında oluşmuştur. Bunun katı çözelti oluşumu ile gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durumda NiO ve MgO elektro-deoksidasyon reaksiyonlarında (NiMg)O katı çözeltisi yapısında bulunacaktır.



Şekil 4.27.  $LaNi_3$  ve  $La_2MgNi_9$  üretimi için hazırlanan oksit toz karışımının  $1200^\circ C$ 'de 2 saat sinterleme sonrası elde edilen X-Işın desenleri.

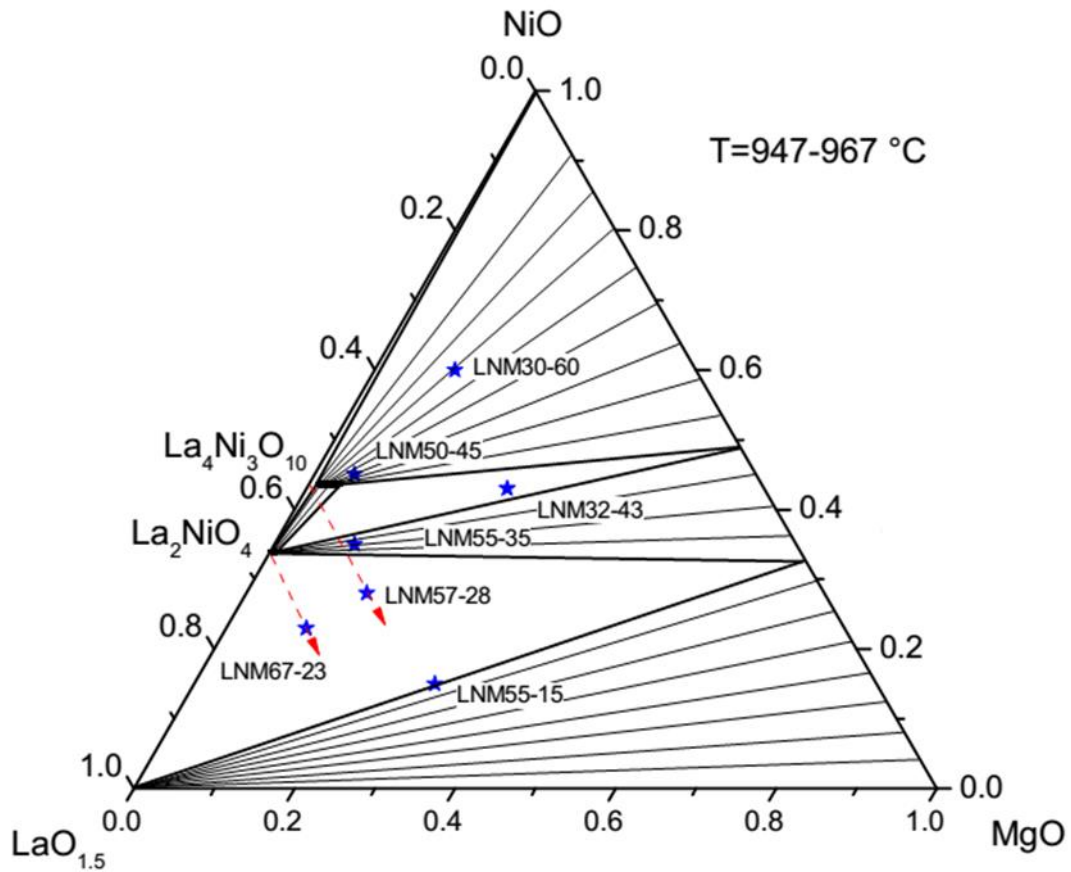
Solak (2007) çalışmasında  $LaO_{1.5}-NiO-MgO$  hesaplamalı faz diyagramını oluşturmuş (Şekil 4.29) ve belirli kompozisyonlarda yaptığı deneysel çalışmalarla La-Ni-O

fazlarındaki MgO çözünürlüklerini ortaya koymuştur. Solak (2007)'nin çalışması haricinde literatürde  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ve  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 'nin MgO çözünürlüğüne dair bir çalışma bulunamamıştır. Solak (2007) yaptığı çalışmada  $1100^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen ısı işlem ile  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün molce %10 MgO çözdüğü saptanmıştır. Fakat XRD analizinde  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonik yarıçaplarının benzer olması nedeni ile pik açılarında bir kayma gözlemlenmediği belirtilmiştir. Aynı çalışmada  $\text{La}_3\text{NiO}_7$ 'nin MgO çözünürlüğü ile ilgili bir veri elde edilemediği belirtilmektedir.



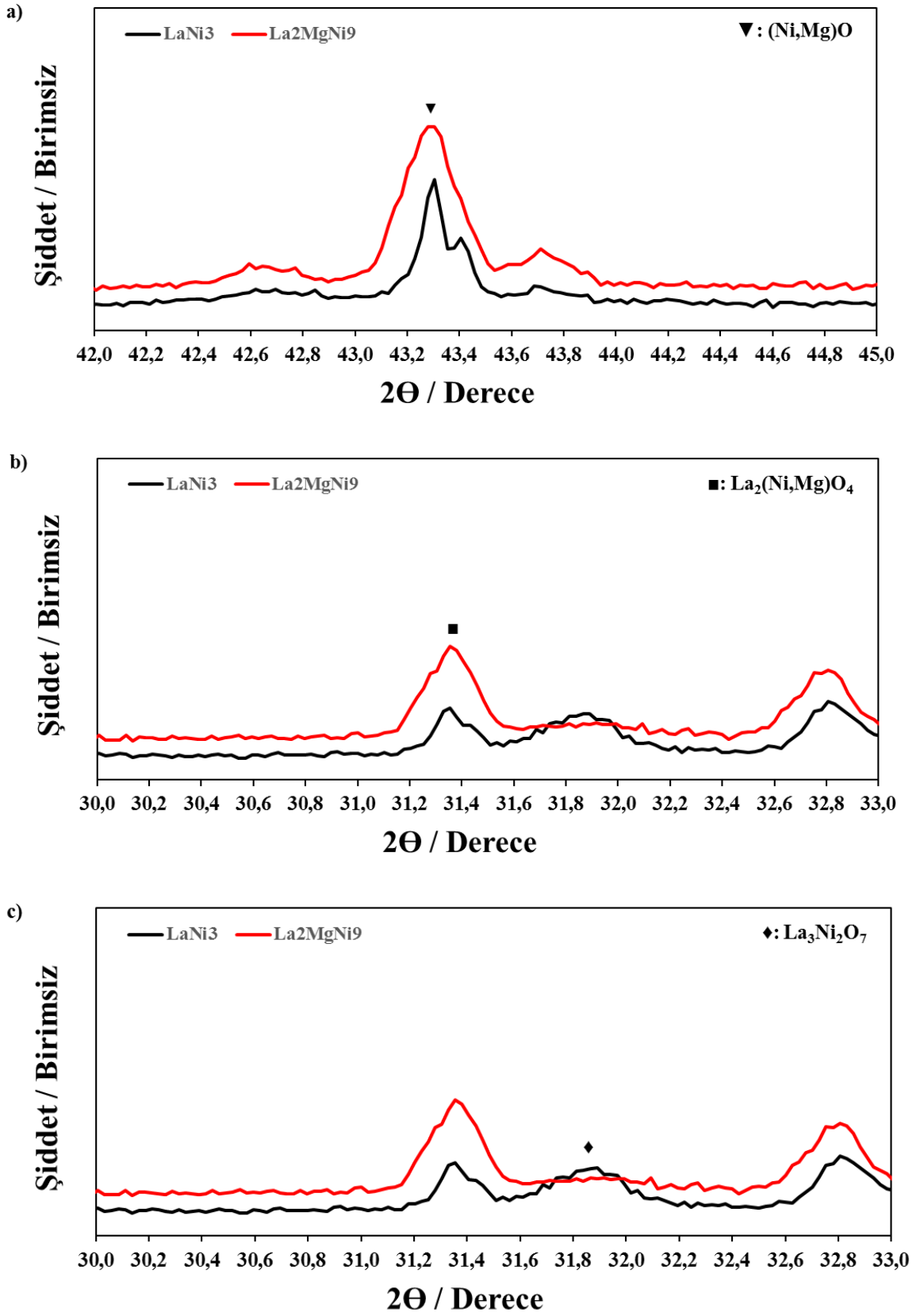
Şekil 4.28. NiO-MgO faz diyagramı (Solak, 2007).





Şekil 4.29. LaO<sub>1.5</sub>-MgO-NiO faz diyagramı (Solak, 2007).

Şekil 4.30b’de verilen La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>’e ait pik şiddetlerindeki çok düşük miktardaki kayma literatürü doğrulamaktadır. Ni<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyonik yarıçaplarının birbirine benzer olması nedeni ile d mesafelerinde büyük bir farklılık gözlemlenmemiştir. Şekil 4.30’da verilen La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> karakteristik pikleri daha yüksek açılara kayma gözlemlenmiş ve d mesafesi küçülmüştür. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımında görüldüğü gibi La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sadece 32° açıda düşük şiddette bir pik vermiştir (Şekil 4.27). Bu La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde bu fazın az miktarda oluştuğunu göstermektedir. Yapılan XRD analizinde bu pikin kırınım deseninin belirgin bir tepe noktası vermemesi nedeni ile analiz sırasında pik yerinin doğru belirlenmediği düşünülmektedir. Literatür araştırmaları neticesinde La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub>’de MgO çözünürlüğü ile ilgili bilgi edinilememesi ve yapılan XRD analizlerinde katı eriyik oluşumuna dair bulgu bulunamaması nedeni ile La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>’un elektro-deoksidasyon ile üretiminde MgO’in La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yapısında çözünmediği kabul edilmiştir.

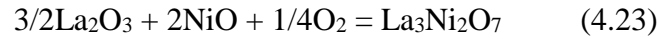
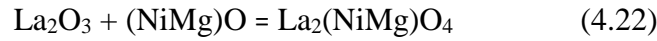


Şekil 4.30. MgO ilavesi ile a) NiO, b) La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> ve c) La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> piklerinde kayma.

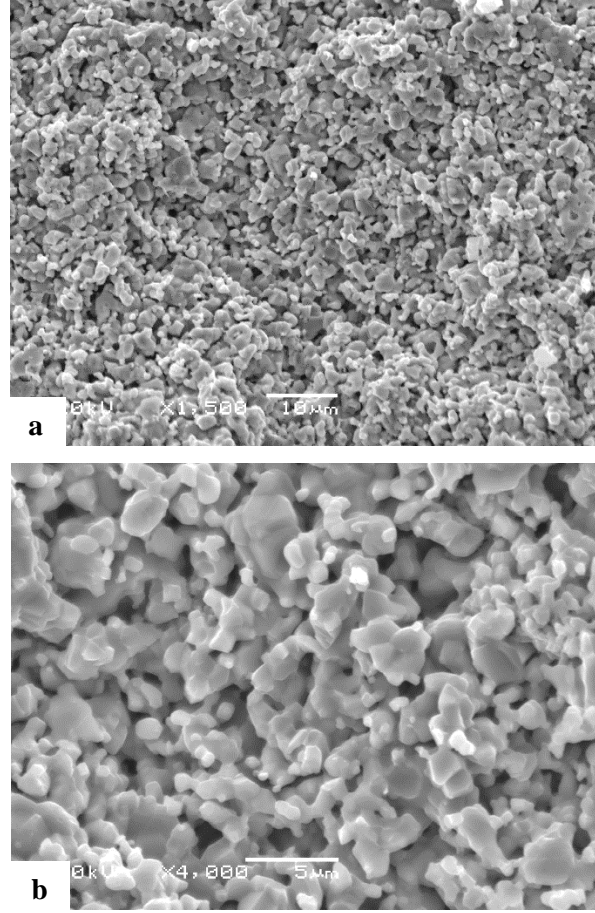
Çizelge 4.8.  $\text{LaNi}_3$  ve  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  hedef alaşımları için hazırlanan oksit karışımlarında sinterleme sonrası XRD analizlerinde NiO ve  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  piklerinde gözlemlenen  $2\theta$  açıları ve d mesafesi değerleri.

Alaşım	Faz	$2\theta$	d (Å)
$\text{LaNi}_3$	NiO	43,2890	2,08841
$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	(Ni,Mg)O	43,2520	2,09011
$\text{LaNi}_3$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$	31,3400	2,85191
$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$	31,3310	2,85277

Yapılan değerlendirmeler neticesinde  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretimi için hazırlanan  $\text{La}_2\text{O}_3$ -NiO-MgO karışımının 1200°C’de sinterlenmesi sonrasında gerçekleştirilen XRD analizine göre yapıda (NiMg)O,  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  ve  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  fazları bulunmaktadır (Şekil 4.26).  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  ve  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  fazları aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilmektedir.



Sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.31’da verilmiştir. Görüldüğü gibi numune porlu bir yapıya sahiptir. Bu elektro-deoksidasyon deneyleri için önemli bir parametredir. Porlu yapıya sahip olması sayesinde eriyik numune içine nüfus edebilmekte ve böylece proses devamlılığı sağlanabilmektedir. Numunede oksit tanelerinin birbirleri ile yakınlaştığı ve boyun verdiği görülmektedir. Bu durumun porlu yapıyı bozmayacak şekilde belirli bir ölçüde olması alaşım üretiminde fayda sağlamaktadır. Oksit tanelerinin birbirine daha yakın olması deoksidasyonda alaşım oluşumunu desteklemektedir (Mohandas ve Fray, 2004).



Şekil 4.31.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretimi için hazırlanan  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO-NiO}$  toz karışımının  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterleme sonrası elde edilen SEM görüntüleri a) 1500X b) 4000X (20kV).

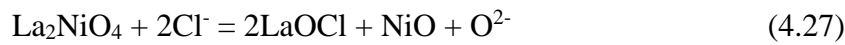
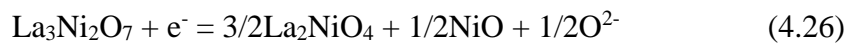
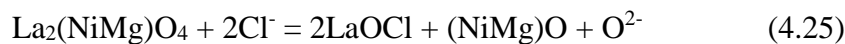
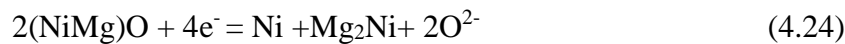
#### 4.3.2. La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşumu

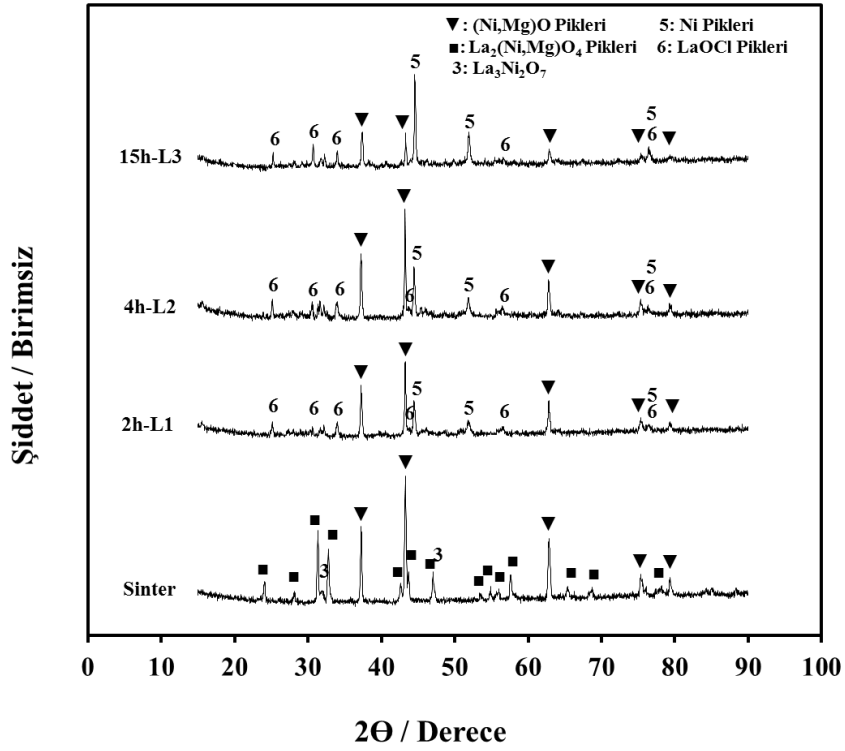
Çalışmada öncelikle  $1200^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen 3 numuneye 2, 4 ve 15 saat süre ile 2,9V ve 3,4V potansiyelleri aralığında elektro-deoksidasyon uygulanmıştır (Çizelge 4.9). Proses süresince potansiyel, akım yoğunluğuna göre bu aralıklarda değiştirilmiştir. Şekil 4.32'de elektro-deoksidasyon sonrasında yapılan XRD analizlerinin sonuçları bulunmaktadır. Görüldüğü gibi 15 saat elektro-deoksidasyona tabi tutulsa da yapıda La-Ni ( $\text{LaNi}_5$ ) veya La-Mg-Ni ( $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ ) fazları gözlemlenmemiştir. Numunenin tamamını yansıtacak şekilde alınan örnekle yapılan XRD analizleri yapıda Ni,  $(\text{NiMg})\text{O}$ ,  $\text{LaOCl}$  fazları olduğunu göstermektedir. Deoksidasyon sürelerine göre yapıda oluşan fazlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımının üretiminde deneysel çalışmada kullanılan numunelere ait kodlar ve proses parametreleri.

Numune Kodu	Deoksidasyon Süresi (h)	Uygulanan Potansiyel (V)
L1	2	2,9 – 3,4
L2	4	2,9 – 3,4
L3	15	2,9 – 3,4
L4	2	2,6 – 2,8
L5	4	2,6 – 2,8
L6	6	2,6 – 2,8
L7	20	2,6 – 2,8

L1, L2 ve L3 nolu deneylerde deoksidasyon süresi arttıkça Ni miktarında artış gözlemlenmiştir. Yapıda Ni fazlarının gözlemlenmesi (NiMg)O katı çözeltilisinin indirgenmesi ile oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.33'deki reaksiyon yolunda gözlemlendiği gibi reaksiyon 4.24'e göre indirgenme sonucunda Mg<sub>2</sub>Ni fazının da oluştuğu düşünülmektedir. Fakat düşük ergime sıcaklığı nedeni ile (507°C) yapıdan uzaklaştığı ve bundan dolayı XRD analizinde gözlemlenemediği düşünülmektedir. 15 saat deoksidasyon sonrasında yapıda halen (NiMg)O fazı bulunmaktadır. La<sub>2</sub>(NiMg)O<sub>4</sub> ve La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fazları ise deoksidasyon sonrasında yapıda bulunmamaktadır. Bu fazların tamamının eriyik ile teması sonucu (4.25) ile LaOCl'a dönüştüğünü göstermektedir. Uygulanan potansiyelle birlikte (NiMg)O indirgenmiş (4.24) ve La<sub>2</sub>(NiMg)O<sub>4</sub>'ün eriyik ile kendiliğinden reaksiyonu sonucunda LaOCl fazı oluşmuştur.

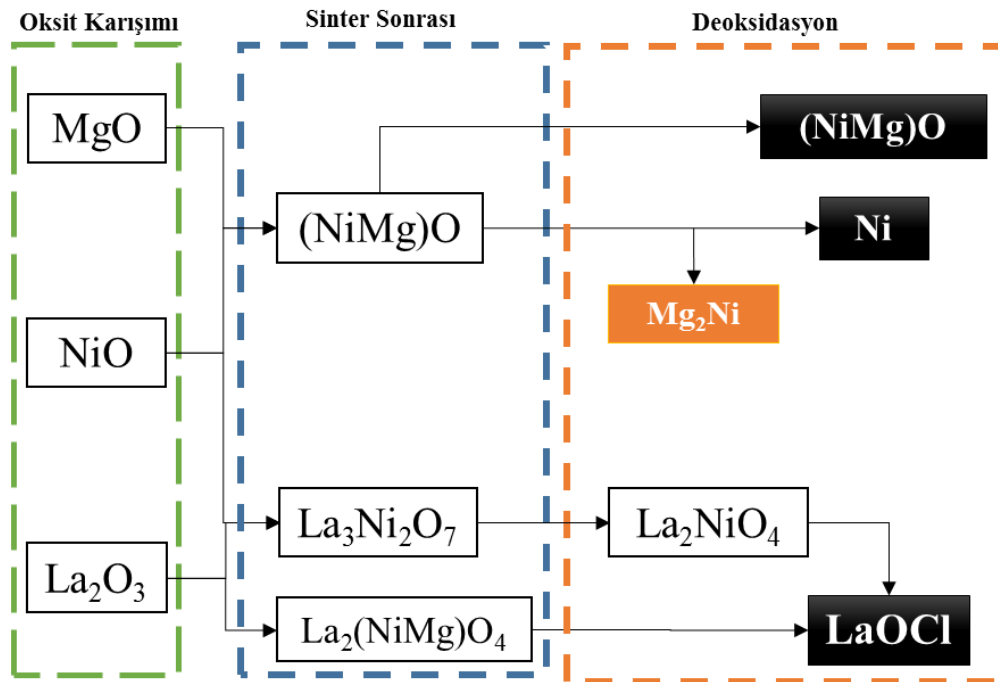




Şekil 4.32. L1, L2, L3 numunelerinde sırasıyla 2 saat, 4 saat ve 15 saat elektro-deoksidasyon uygulandıktan sonra elde edilen X-Işın desenleri.

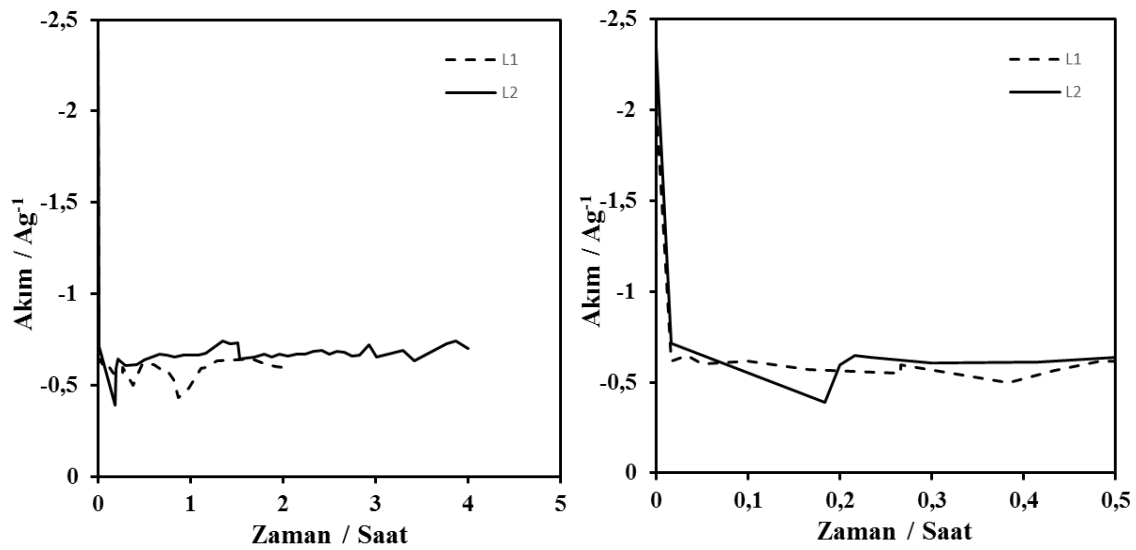
Çizelge 4.10.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımının üretiminde L1, L2 ve L3 numunelerinin elektro-deoksidasyonu sonrası elde edilen fazlar.

Numune Kodu	Elektro-deoksidasyon Süresi(h)	Gözlemlenen Fazlar
-	0 (Sinter Sonrası)	(NiMg)O, $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$ , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$
L1	2	(NiMg)O, Ni, LaOCl
L2	4	(NiMg)O, Ni, LaOCl
L3	15	(NiMg)O, Ni, LaOCl



Şekil 4.33. L1, L2 ve L3 deneylerinde elde edilen reaksiyon yolu.

Şekil 4.34’de L1 ve L2 numunelerine ait akım-süre grafikleri bulunmaktadır. Proses başlangıcında eriyik akım toplayıcısı ve oksit 3 faz sınırında yüksek akım değeri gözlemlenmiş ve bu hızla düşmüştür. Numune yüzeyinde tanelerin direkt eriyik ile temas etmesi nedeni ile deoksidasyonun daha hızlı gerçekleşmesi yani daha yüksek miktarda oksijenin kolayca eriyiğe geçmesi ile yüksek akım değerleri gözlemlenmiştir. 3 faz sınırının yeni metal taneleri- eriyik ve oksit taneleri arasında ilerlemesi ile bu akım değeri hızla düşmüştür. Yüzey tamamen indirgendiğinde deoksidasyon numune merkezine doğru ilerlemiştir. Bu yönde gerçekleşen indirgenme yüzeye göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu grafiğe göre elektro-deoksidasyon prosesi sırasında  $-0,5$  ile  $-0,7$   $\text{Ag}^{-1}$  akım değerleri gözlemlenmiştir.

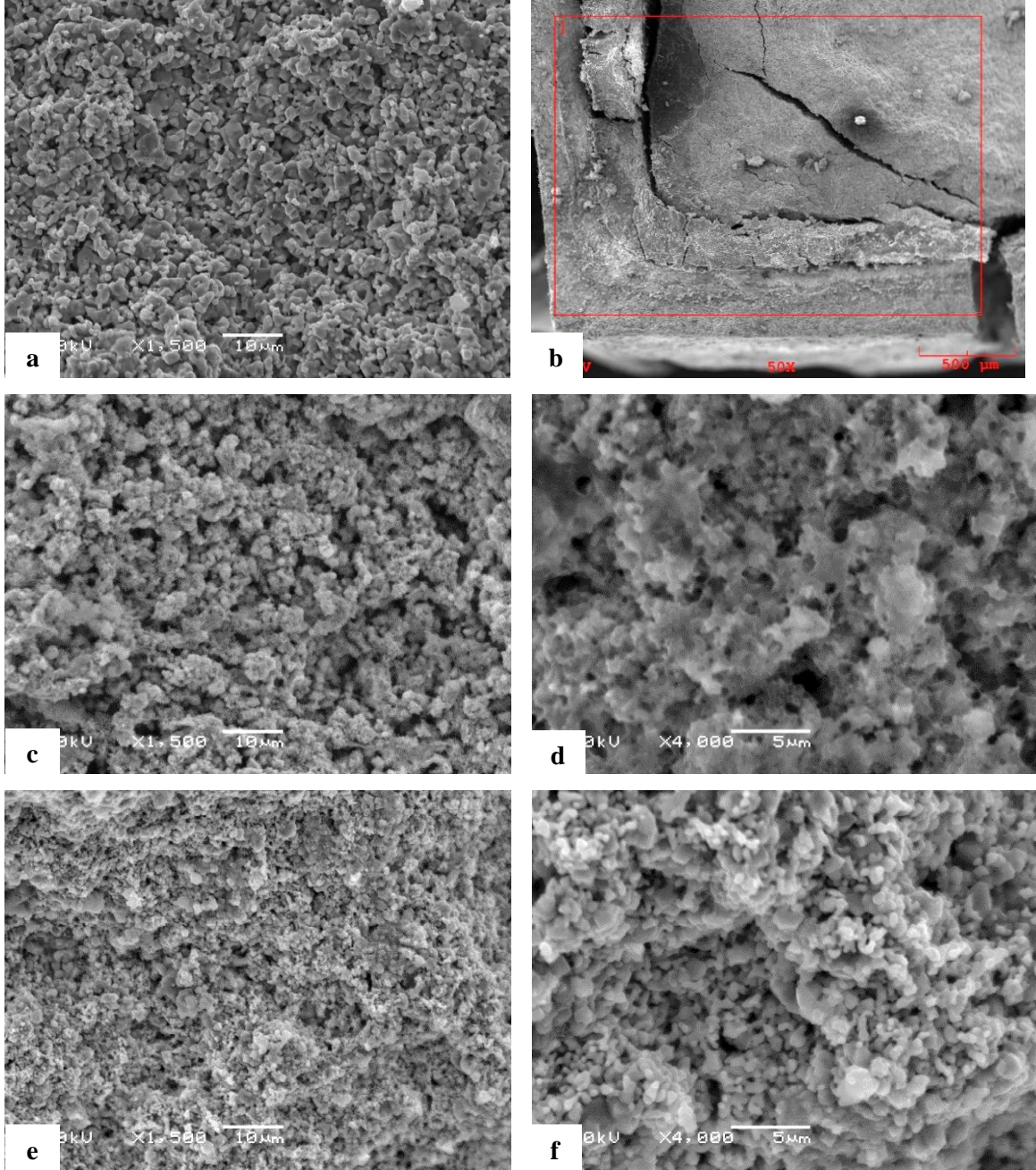


Şekil 4.34. L1 ve L2 numunelerinin ait akım-süre grafikleri a) 4 saat b) 30 dk elektro-deoksidasyon sürelerinde.

Bu örneklerden 4 saat deokside edilmiş numunede (L2) indirgenmenin yüzeyden merkeze doğru 500  $\mu\text{m}$  derinliğine kadar devam edebildiği Şekil 4.35'te taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde görülmektedir. Görüntüde kabuk olarak ifade edilen bölge deoksidasyonun gerçekleştiği, oksit olarak ifade edilen bölge ise deoksidasyonun gerçekleşmediği bölgeleri ifade etmektedir. Kabuk bölgesindeki tanelerin birbirleri ile boyun vererek sinterlendiği ve boşluklu yapının bozulduğu görülmektedir. Bu kabuk bölgesinin yoğun bir yapıya sahip olması 740°C'de metal tanelerinin büyüme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Tang vd. (2016) NiO'in elektro-deoksidasyon ile indirgenmesinde uygulanan potansiyelin artışı ile yeni oluşan Ni tanelerinde büyüme gözlemlenmiştir. Çalışmada NiO'in indirgenmesi ile mikron-altı Ni taneleri oluşmakta ve bu mikron-altı tanelerin yüksek enerji seviyeleri ile birbirlerine yaklaştığı ve birleşerek boyun verdiği, uygulanan potansiyelin Ni atomlarının yüzey difüzyonunu etkileyeceği gibi, NiO'in indirgenme hızı ve Ni çekirdeklenme merkezi sayısını arttırabileceği belirtilmektedir. Bhagat vd. (2008) kısmen indirgenmiş numunelerde gözlemlenen metal tabakanın indirgenme süreci sırasında gerçekleşen sinterlenmeden kaynaklanabileceğini belirtmektedir. Wang vd. (2011) elektro-deoksidasyonun yüzeyden başlaması nedeni ile yeni oluşan metal tanelerinin yüzeyde daha yoğun bir tabaka oluşturarak numune merkezine doğru deoksidasyonun numune porlarında gerçekleşmesi nedeni ile yavaşlayacağını belirtmektedir. Gordo vd. (2004) metalik fazın oksit pelet yüzeyinde por difüzyonunu engelleyen bir bariyer oluşturabileceğini raporlamıştır. Bu durumun düşük ergime sıcaklığı



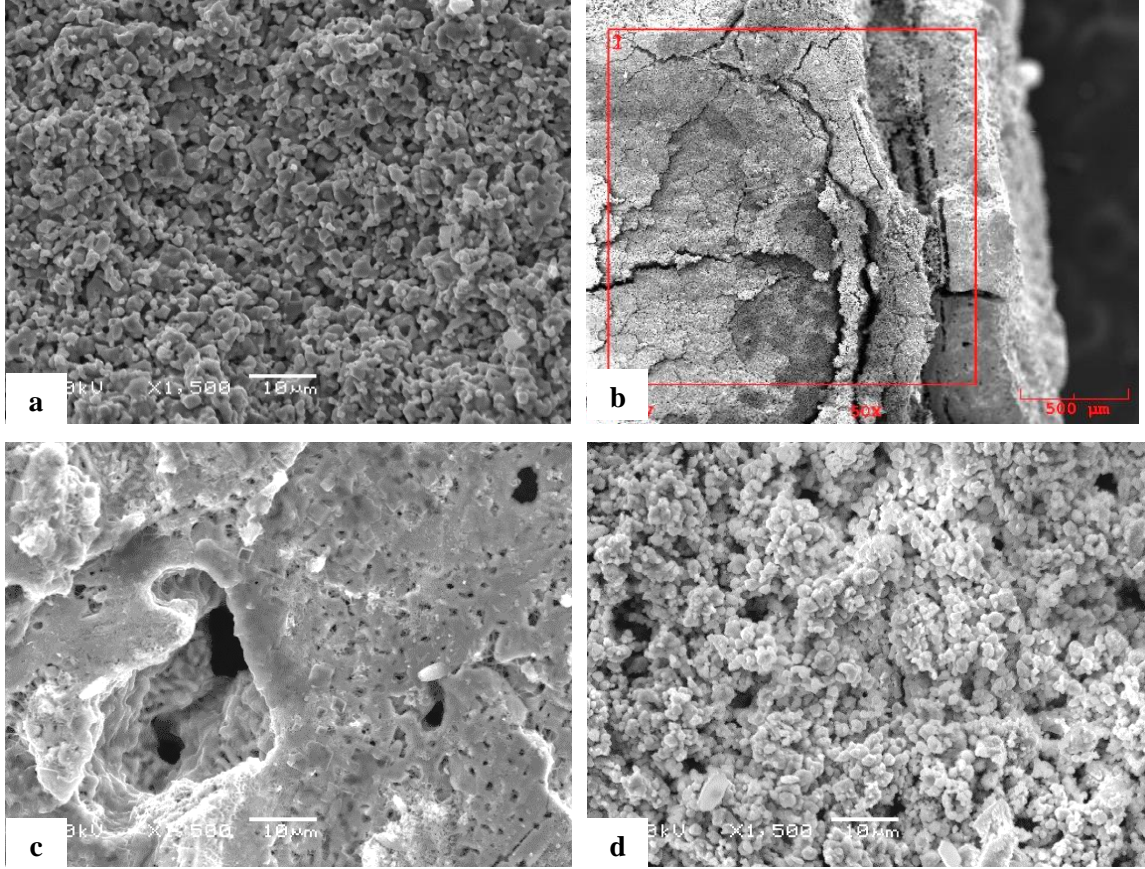
olan hedef metallerde özellikle gözlemlendiği belirtilmiştir. Proses sırasında yüksek sıcaklık bu metal tanelerinin büyümesine ve bu da açık porların azalarak  $O^{2-}$  iyon difüzyonun engellenmesine neden olabilmektedir.



Şekil 4.35.  $La_2MgNi_9$  üretiminde  $740^{\circ}C$ 'de 4 saat elektrodeoksidasyona uğramış numunede taramalı elektron mikroskobu görüntüsü: a) sinter sonrası b) genel görüntü 50X c) kabuk bölgesi 1500X d), 4000X e) oksit bölgesi 1500X f) 4000X (20kV).

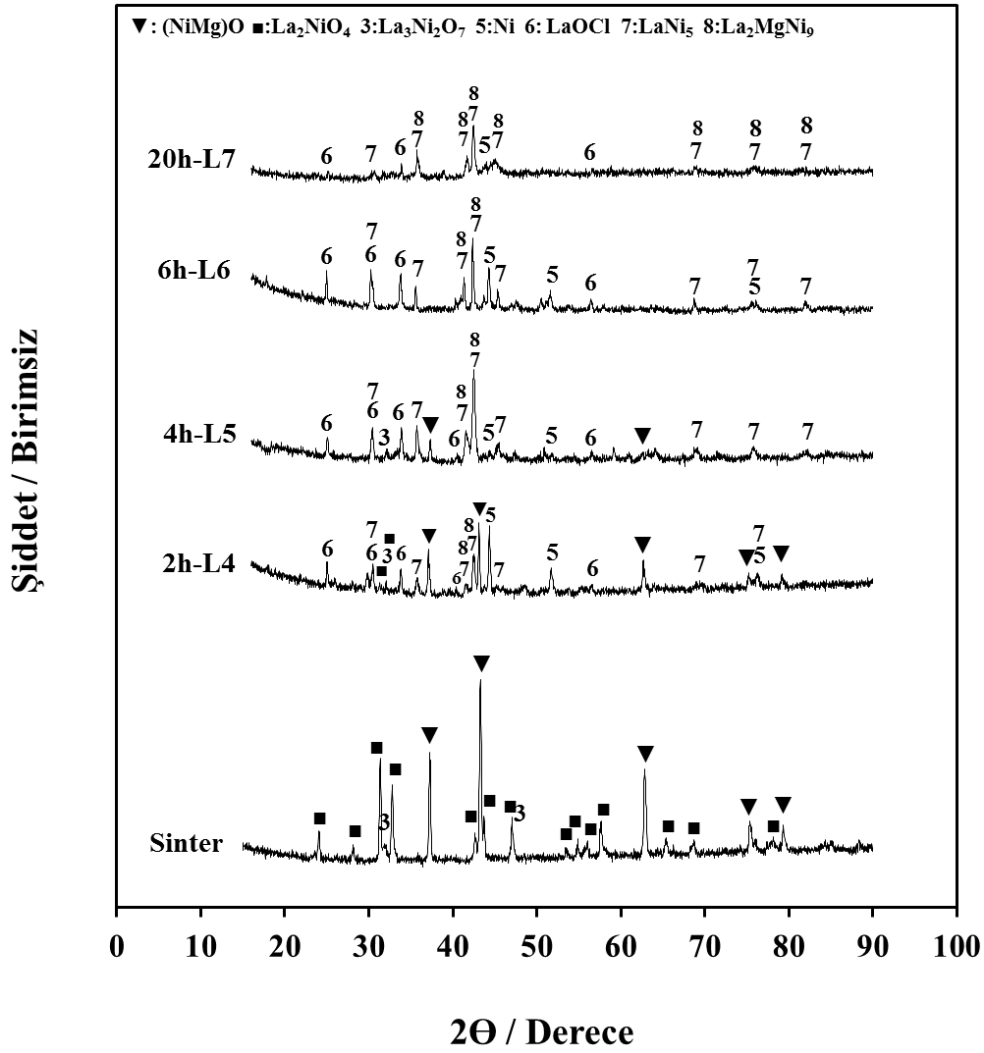
Aynı zamanda yeni oluşan metal taneleri yüzeye difüz etme eğilimindedirler. Şekil 4.36'te ise L3 numunesinin 15 saat elektro-deoksidasyon sonrası taramalı elektron

mikroskobu görüntüleri mevcuttur. Şekil 4.36c'de yoğunlaşma çok daha net gözlemlenmektedir.



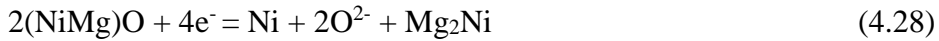
Şekil 4.36.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde  $740^\circ\text{C}$ 'de 15 saat elektrodeksidasyona uğramış numunede taramalı elektron mikroskobu görüntüsü: a) sinter sonrası 1500X b) genel görüntü 50X, c) kabuk bölgesi 1500X d) oksit bölgesi 1500X (20 kV).

Bu sorunun aşılabilmesi için prosesin belli bir ölçüde yavaşlatılmasının etkili olabileceği düşünülmüştür. Uygulanan aşırı potansiyel, proses hızını etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Bu yüzden  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenen numuneye 2,6 ve 2,8 V potansiyelleri aralığında 2, 4, 6 ve 20 saat süre ile elektro-deoksidasyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.37'de düşük potansiyel uygulanmış L4, L5, L6 ve L7 numunelerinin deoksidasyon sonrası XRD analizleri bulunmaktadır. Tüm numunelerde yapıda Ni,  $(\text{NiMg})\text{O}$ ,  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaOCl}$ ,  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazlarının bulunduğu görülmektedir (Çizelge 4.11).



Şekil 4.37.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde L4, L5, L6 ve L7 nolu numunelere sırasıyla 2 saat, 4 saat, 6 saat ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulandıktan sonra elde edilen X-Işın desenleri.

Faz dönüşümleri aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilmektedir. Fazların oluşumundaki reaksiyon yolu Şekil 4.38'de verilmiştir.  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  fazının Ni ile elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda  $\text{LaNi}_5$  fazı oluşmuştur. Mg'nun  $\text{LaNi}_5$  fazında çözünmediği bilinmektedir (Negri vd., 2007). Bu durum reaksiyon sonucunda  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  fazının oluşumuna neden olmuştur.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 'in düşük ergime sıcaklığı nedeni ile eriyip yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazı ise  $\text{LaNi}_5$  ve  $(\text{NiMg})\text{O}$  katı çözeltisinin reaksiyonu sonucunda oluşmuştur (4.31).

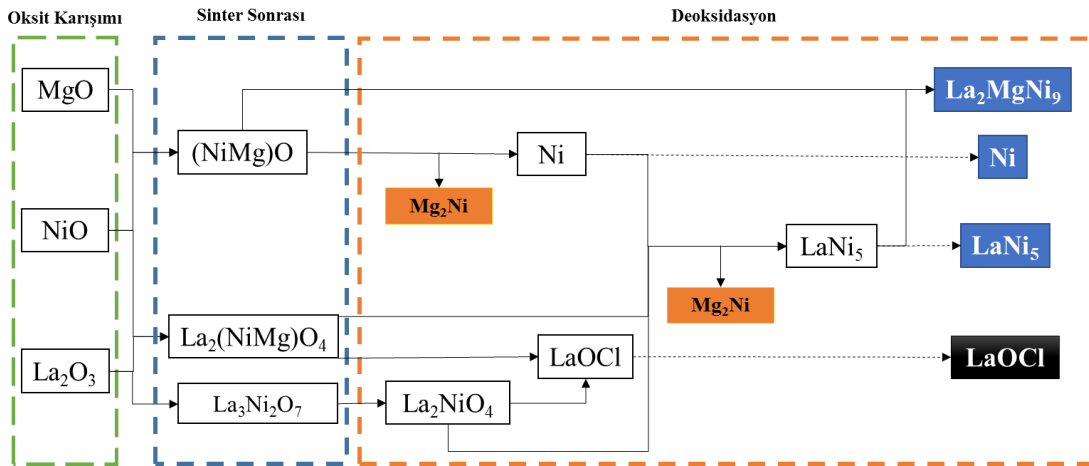






Çizelge 4.11.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımının üretiminde L4, L5, L6 ve L7 numunelerinin elektro-deoksidasyonu sonrası elde edilen fazlar.

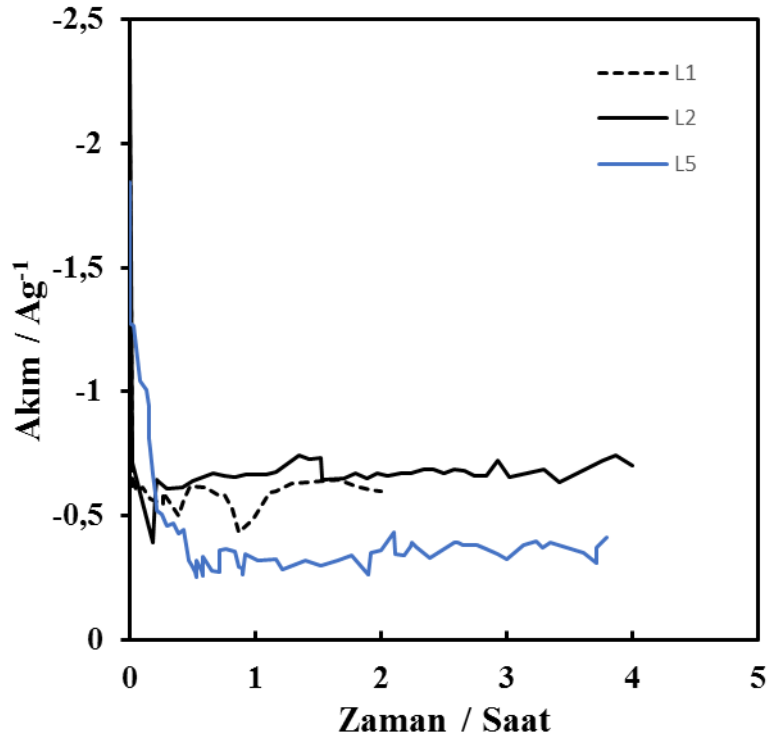
Numune Kodu	Elektro-deoksidasyon Süresi (h)	Bulunan Fazlar
-	0 (Sinter Sonrası)	(NiMg)O, $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$ , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$
L4	2	(NiMg)O, $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$ , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , Ni, LaOCl, $\text{LaNi}_5$ , $\text{La}_2\text{MgNi}_9$
L5	4	(NiMg)O, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , Ni, LaOCl, $\text{LaNi}_5$ , $\text{La}_2\text{MgNi}_9$
L6	6	Ni, LaOCl, $\text{LaNi}_5$ , $\text{La}_2\text{MgNi}_9$
L7	20	Ni, LaOCl, $\text{LaNi}_5$ , $\text{La}_2\text{MgNi}_9$



Şekil 4.38.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde L4, L5, L6 ve L7 deneylerinde elde edilen reaksiyon yolu.

Şekil 4.39’te yüksek potansiyelde gerçekleştirilen L1 ve L2 numunelerine ait akım süre eğrileri ile daha düşük potansiyelerde gerçekleştirilmiş L5 numunesinin akım süre

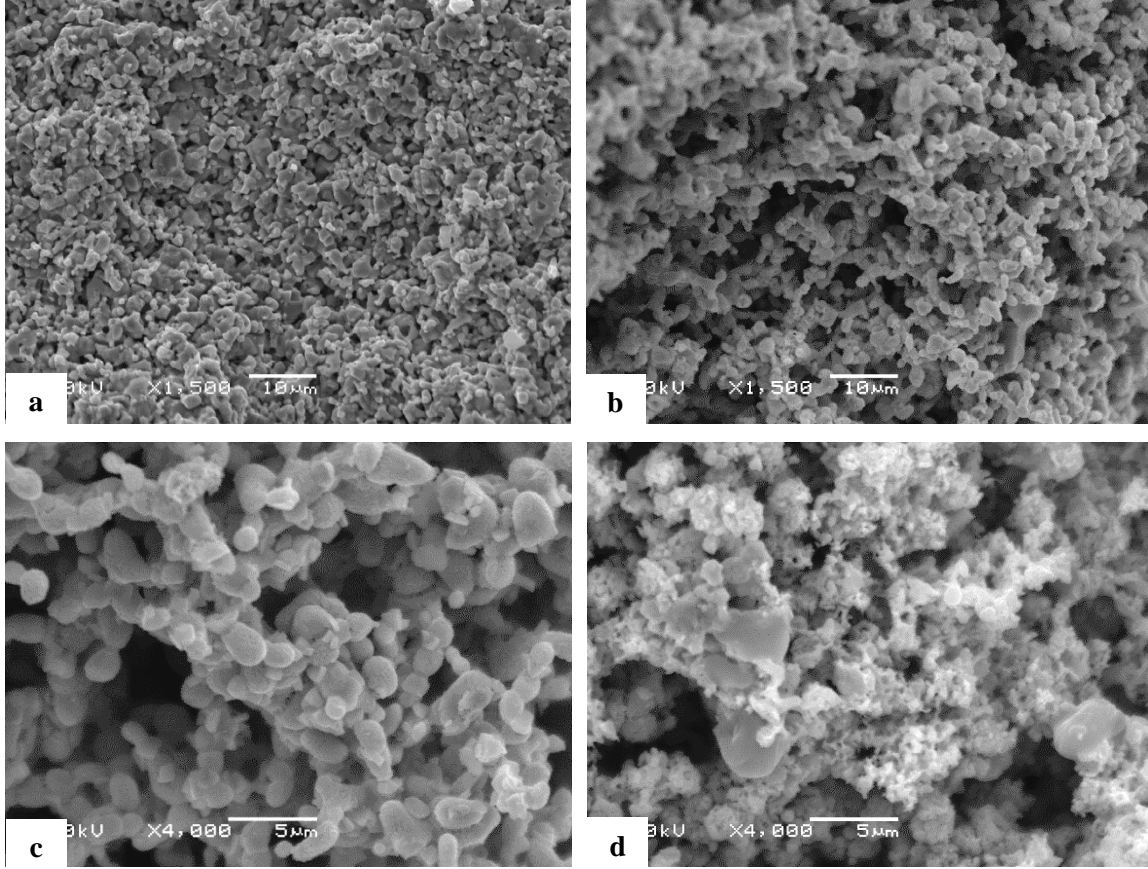
eğrileri kıyaslanmıştır. Bu eğrilere bakıldığında her birinde belirli bir eğime sahip lineer bölge ve belirli bir akım aralığında ilerleyen yatay bölge mevcut olduğu görülmektedir. Prosesin başlangıcında numuneden geçen akım hızla düşmektedir. Wang vd. (2008) yaptıkları çalışmada yüzeyde gerçekleşen deoksidasyon kinetiğinin ve yüzeyden merkeze doğru gerçekleşen deoksidasyon kinetiğinin farkını ortaya koymuştur. L1 ve L2 numunelerinde uygulanan aşırı potansiyelin L5 numunesinde uygulanan potansiyele göre daha yüksek olmasından dolayı proses genelinde daha yüksek akımlar gözlemlenmiştir ( $-0,5\text{Ag}^{-1}$  ile  $-0,7\text{Ag}^{-1}$  aralığında). L5 numunesinde ise prosesin genelinde akım daha düşük gözlemlenmiştir ( $-0,25\text{Ag}^{-1}$  ile  $-0,4\text{Ag}^{-1}$  aralığında).



Şekil 4.39.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde L1, L2 ve L5 numunelerinin elektro-deoksidasyonu sırasında elde edilen akım-zaman eğrileri.

Şekil 4.40'ta sunulan 4 saat deoksidasyona uğramış L5 numunesinin SEM analizinde görülmektedir ki numunenin yüzeye yakın bölgelerinde belirgin bir kabuk oluşmamıştır. Yüzeye yakın bölgeler metal kaplanmış numunelere göre daha boşluklu bir yapı sergilemektedir. Merkez ve yüzey altı tane boyutu karşılaştırıldığında yüzey altındaki tanelerin merkez tanelerine göre daha büyük oldukları görülmektedir. Bu metalleşen tanelerin sıcaklığın etkisi ile büyüme eğiliminde olmasından kaynaklanmaktadır. Deoksidasyonun homojen gerçekleşmiş olması ile farklı fazlarda metal tanelerinin oluşması

tanelerin sinterlenmesini engellemiştir. Reaksiyonların yavaş gerçekleşmesi sayesinde elde edilen boşluklu yapı deoksidasyonun merkeze doğru ilerleyebilmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 4.40.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde  $740^\circ\text{C}$ 'de 4 saat elektro-deoksidasyona (2,6- 2,8V aralığında) uğramış L5 numunesinde taramalı elektron mikroskobu görüntüsü: a) sinter sonrası b) yüzey altı 1500X c) 4000X d) merkez 4000X.

#### **4.3.2.1. La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşum mekanizması**

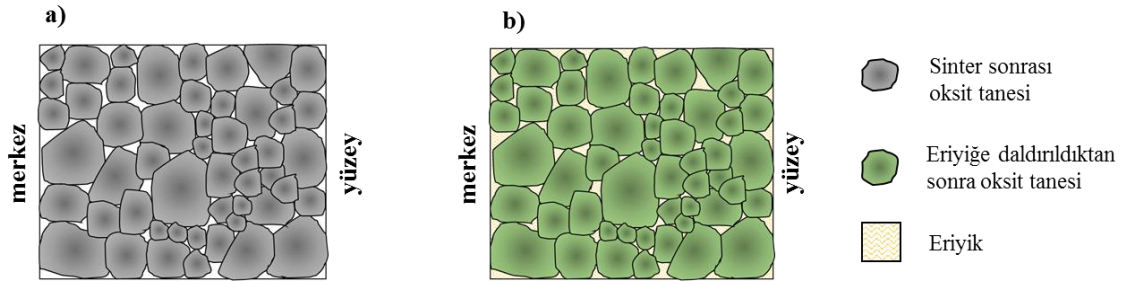
Numune elektro-deoksidasyon hücresinde eriyiğe daldırıldıktan sonra potansiyelin uygulanmaya başlamasıyla öncelikle akım toplayıcısı ile temas halindeki taneler indirgenmeye başlar ve indirgenme numune yüzeyinden hızlı bir şekilde devam eder (Deng, 2005). Numune yüzeyinden merkeze doğru indirgenme ise daha yavaş gerçekleşmektedir (Xiao, 2007). Yapılan deneyler prosesin başlarında uygulanan potansiyelin tüm elektro-deoksidasyon prosesini etkilediğini göstermektedir. Daha yüksek uygulanan aşırı potansiyel indirgenmenin çok hızlı olmasına neden olmaktadır ve bu da yeni oluşan metal tanelerinin yüzeyi kaplaması ve deoksidasyon veriminin azalması gibi bazı sorunlara yol açmaktadır.

Şekil 4.41 ve 4.42’de bu mekanizma şematik olarak açıklanmıştır. Boşluklu yapıya sahip sinter numunesinin eriyiğe daldırılması ile eriyik boşluklardan girerek tanelere temas etmektedir. (Şekil 4.41 b) Sinter fazları arasında ilk indirgenen faz NiO fazıdır. Binal Aybar (2017) yaptığı çevrimsel voltemetri deneylerinde  $\text{CaCl}_2$  eriyiğinde NiO’in 2,5V’ta indirgenmeye başladığını belirtmiştir. Yüksek aşırı potansiyel uygulandığında yüksek miktarda NiO indirgenmekte ve yeni Ni taneleri oluşmaktadır. İdeal deoksidasyon prosesinde çoğu oksit tanelerinin indirgenmesi ile oluşan yeni metal taneleri molar hacmin düşmesi nedeni ile daha düşük boyutlu oluşmakta sinter yapısına göre daha boşluklu bir yapı elde edilebilmektedir. NiO’in Ni metaline indirgenmesi ile gerçekleşen molar hacim değişimi % 36’dır (Çizelge 4.12). Fakat nispeten yüksek aşırı potansiyelde 2 problem ortaya çıkmaktadır. 1) deoksidasyon yüzeyden merkeze doğru belirli bir kalınlıkta devam etmekte (sonlanmış deoksidasyon) ve 2) La-Ni ve La-Mg-Ni fazları oluşmamaktadır. Sonlanmış deoksidasyon (Şekil 4.42b) şu şekilde açıklanabilmektedir. Yüksek aşırı potansiyel yüksek miktarda NiO’in indirgenmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni hem NiO’in indirgenme potansiyelinden daha yüksek uygulanan aşırı potansiyelin deoksidasyon hızını artırması hem de NiO’in elektrik iletkenliğinin yüksek olmasıdır. Oksit tanelerinin elektrik iletkenliği deoksidasyon kinetiğini etkilemektedir (Liu vd., 2017).

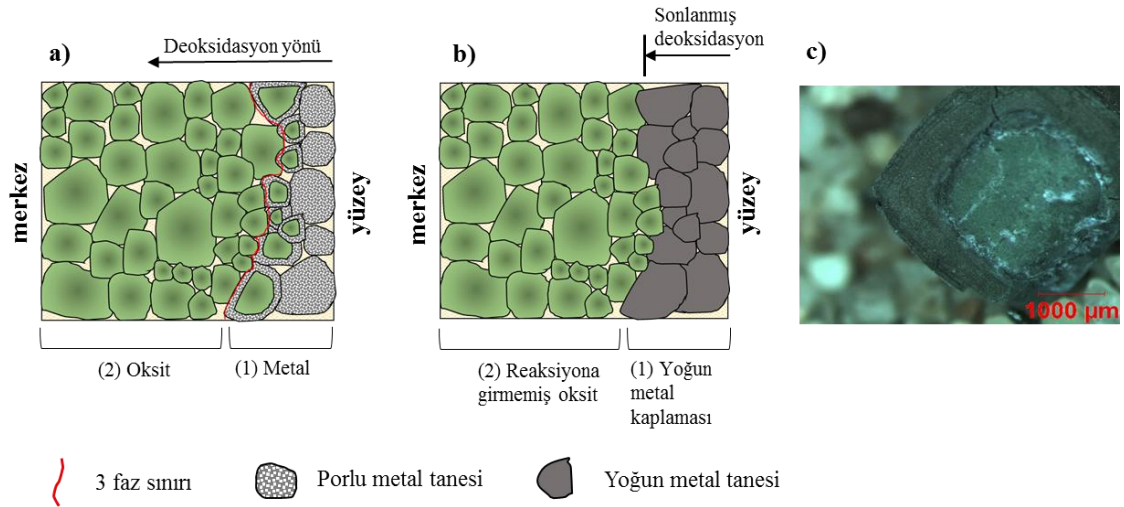
NiO tanelerinden daha düşük molar hacime sahip olmalarına rağmen yüksek miktardaki Ni taneleri daha fazla temas yüzeyi bularak boyun vermekte ve yüzeyde yoğun yapı oluşturmaktadırlar. Bu eriyiğin, henüz reaksiyona girmemiş oksit taneleri ile temasını kesmektedirler. Bu oluşan yeni Ni taneleri yüzeye doğru difüz etme eğilimindedirler.

Çizelge 4.12. NiO’in Ni’e indirgenmesi ile gerçekleşen molar hacim değişimi.

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Molar Hacim (cm <sup>3</sup> /mol Ni)
NiO	74,68	6,67	11,19
Ni	58,69	8,23	7,13



Şekil 4.41. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde a) 1200°C'de sinterleme sonrasında numune yapısı b) numunenin eriyiğe daldırılması sonrasında numune yapısı.



Şekil 4.42. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde yüksek potansiyel uygulamasında a) deoksidasyon başlangıcında numune yapısı b) deoksidasyon sonrasında numune yapısı c) 4 saat deoksidasyon sonrasında numunenin stereo mikroskop görüntüsü.

Yeterince yüksek aşırı potansiyel uygulanmasına rağmen deoksidasyonun gerçekleştiği tabakada La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşmaması irdelenmesi gereken başka bir konudur. Hızlı deoksidasyonun aynı zamanda La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşumunu engellediği görülmüştür. Yüksek aşırı potansiyelde NiO tanelerinin hızlı indirgenmesi bölgesel olarak numune boşluklarında O<sup>2-</sup> iyon derişiminin artmasına neden olmaktadır. Bu durum diğer oksit fazlarının indirgenme potansiyelini daha negatif değerlere itmektedir (Abdelkader, 2013). Bhagat vd., (2008) yaptıkları çalışmada yüzeyde oluşan metalik tabakanın numune içerisindeki eriyiği hapsediği ve oksijen iletiminin engellenmesi nedeni ile porlardaki O<sup>2-</sup> iyon derişiminin artması ile indirgenmenin daha negatif potansiyellerde gerçekleşebileceğinden bahsetmektedir.



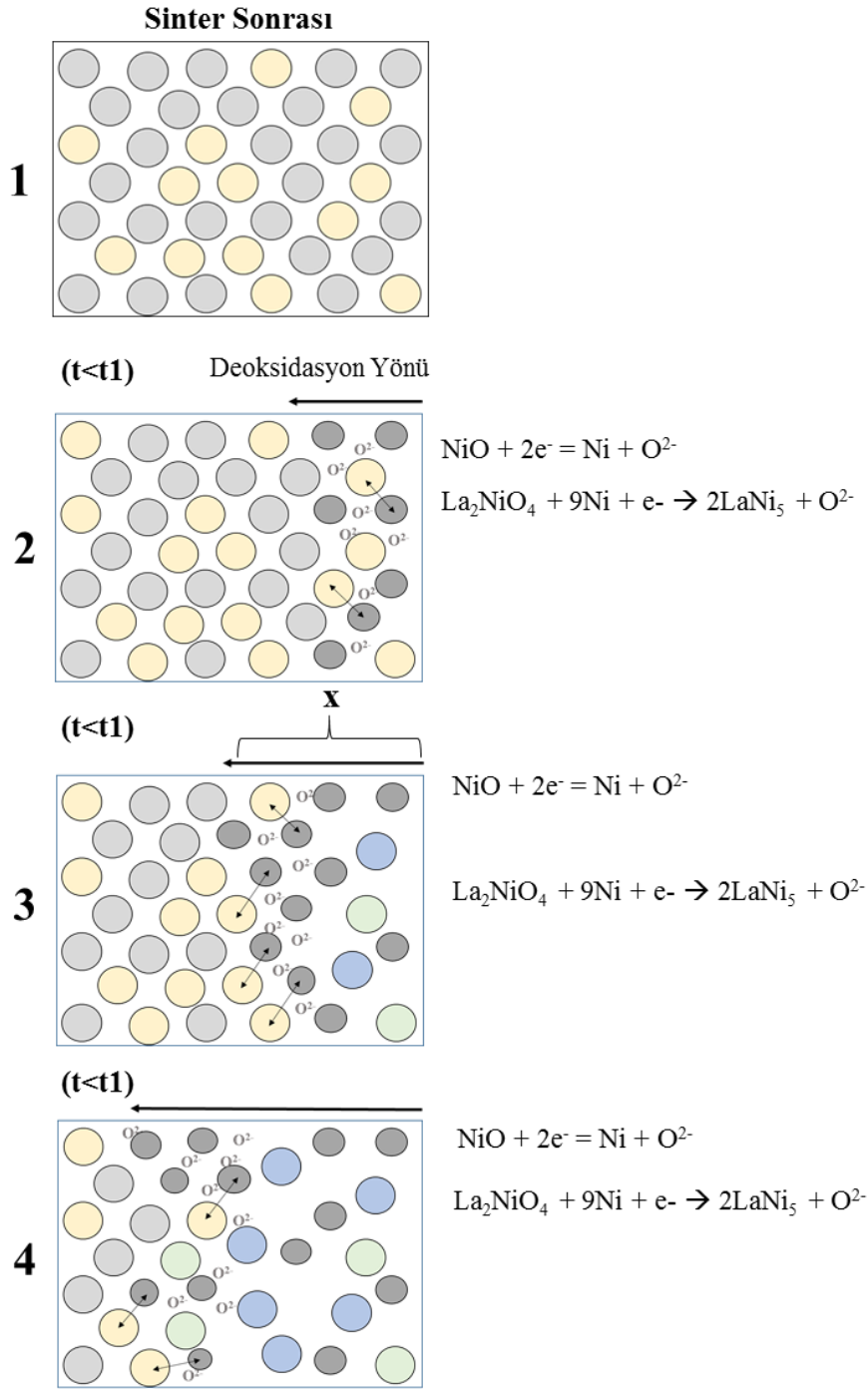
La-Ni ve La-Mg-Ni fazları  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazının indirgenmesi ile oluşan fazlardır. Sinter sonrası oluşan  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazı ise eriyik ile kendiliğinden kimyasal tepkimeye girmektedir ve sonucunda çok kararlı bir faz olan  $\text{LaOCl}$  oluşmaktadır. NiO'in hızlı indirgenmesi nedeni ile numune porlarında bulunan eriyikte oksijen derişiminin artması bahsedildiği gibi  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün indirgenmesini zorlaştırmaktadır.  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (bkz. (4.31)) indirgenirken Ni metali ile reaksiyona girerek  $\text{LaNi}_5$  fazını oluşturmaktadır. Bu durum aynı zamanda yeni oluşan Ni tanelerinin bu indirgenme sırasında kullanılmaması dolayısı ile yüksek miktarda Ni tanesinin reaksiyon bölgesinde bulunmasına neden olmaktadır. Birbirine yakın veya temas halindeki Ni taneleri sıcaklığın etkisi ile ise çok daha kolay sinterlenecektir.

Deoksidasyon sırasında fazlar arasındaki etkileşim ve hacim değişimi baz alındığında, mekanizmanın Şekil 4.43'deki gibi olduğu düşünülmektedir. Yüzeyde başlayan deoksidasyon  $t_1$  sürede merkeze doğru  $x$  mesafeye kadar devam edebilmiştir. Bu bölgede NiO'in hızlı indirgenmesi ve porlardaki  $\text{O}^{2-}$  iyon derişiminin artması ile diğer oksit fazlar indirgenememiştir.  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) sürede deoksidasyon mesafesi değişmemiştir ( $x$ ). Ancak sürenin artması ile reaksiyon bölgesindeki tanelerde büyüme gözlemlenmiş ve bu da yüzeyde yoğun bir tabaka oluşturmuştur.

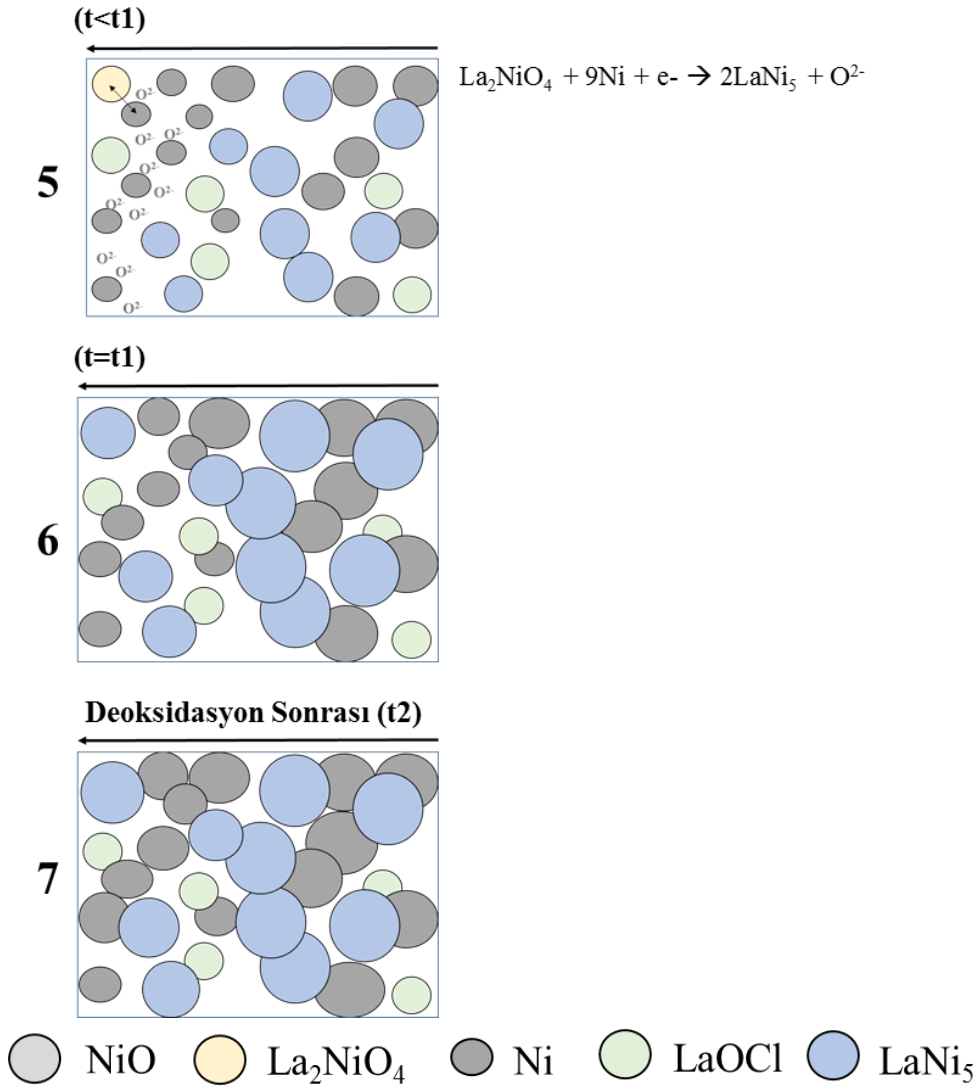
Uygulanan potansiyelin düşürülmesi ile ise NiO indirgenmesi yavaşlamakta bu da Ni'in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ile elektrokimyasal reaksiyonuna fırsat tanımaktadır. Böylece  $\text{LaNi}_5$  fazı oluşabilmektedir. NiO'in daha yavaş indirgenmesi, oluşan Ni'in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 'ün indirgenmesinde kullanılması ile yüzeye difüz etme eğiliminde olan Ni tanelerini azaltır. Böylece boşluklu yapı korunarak elektro-deoksidasyonun devamlılığı sağlanmış olmaktadır. Şekil 4.44'da şematik olarak açıklanan mekanizmada görüldüğü gibi 3 faz sınırı indirgenme gerçekleştikçe numune merkezine doğru ilerlemektedir. Şekil 4.44c'de deoksidasyon tamamlandığında (20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında) tane boyutunun yüzeye doğru arttığını göstermektedir. Bu ilk oluşan metal tanelerinin yüzeyde olması, sıcaklık ve sürenin etkisiyle büyümelerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.45'te fazlar arası etkileşim de baz alınarak proses sırasında indirgenme, molar hacim değişimleri ve yoğunlaşma daha ayrıntılı gösterilmiştir. Metal kaplanması probleminde  $\text{La}_3\text{NiO}_7$ 'nin etkin rolü olmamasından dolayı modelin sadeliği açısından bu fazlar modele dahil edilmemiştir. 1 numaralı çizim yüzeyden merkeze doğru numunede NiO ve  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  tanelerinin yerleşimini göstermektedir. 2 numarada  $t < t_1$  süresinde numunenin eriyiğe daldırılması ve potansiyelin uygulanması ile deoksidasyon yüzeyden başlamaktadır. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi uygulanan potansiyelde ilk indirgenen faz NiO'tir. NiO'in indirgenmesi ile Ni taneleri oluşur. Yeni oluşan Ni taneleri NiO tanelerine göre daha düşük boyutlu oluşmaktadır.  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  fazı ise indirgenme sırasında Ni ile reaksiyonu sonucunda  $\text{LaNi}_5$  fazını oluşturmaktadır. Yani yeni oluşan Ni taneleri eş zamanlı olarak  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  tarafından kullanılmakta bu da boşluklu yapının korunmasına yardımcı olmaktadır. daha yüksek aşırı potansiyelde aynı sürede ( $t_1$ ) indirgenme belirli bir mesafede sonlanırken, 6 numarada düşük aşırı potansiyelde indirgenme merkeze doğru daha uzun mesafede ( $y$ ) gerçekleştiği görülmektedir. 7 numarada görüldüğü üzere taneler süre ve sıcaklığın etkisi ile belirli bir ölçüde büyüme göstermiş fakat halen boşluklu yapı korunmaktadır.



Şekil 4.45.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde ideal deoksidasyonda ile numune yapısında gerçekleşen mekanizma şematik gösterimi.



Şekil 4.45.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde ideal deoksidasyonda ile numune yapısında gerçekleşen mekanizma şematik gösterimi. (devam)

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi LaOCl fazı  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  sinter fazının eriyik ile teması sonucunda termodinamik olarak kendiliğinden oluşan bir fazdır (Anık vd., 2015a; Anık vd., 2015b; Anık vd., 2016). Numunenin eriyik içerisine daldırılması ile henüz indirgenmemiş  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  taneleri LaOCl'a dönüşür. LaOCl numunede bulunan diğer oksit fazlarına göre daha kararlı bir yapıya sahiptir ve indirgenmesi özellikle  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde zorlu bir görev olmuştur. Bu faz peletin elektro-deoksidasyon süresince bütünlüğünü korumasında zorluklar yaratabilmektedir (Centeno-Sanchez vd., 2007). Aynı zamanda LaOCl kalıntılarının bulunmasının ürünün elektrokimyasal özelliklerini kötü etkilediği bilinmektedir.

Çizelge 4.13. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımının üretiminde deneysel çalışmada kullanılan numunelere ait kodlar ve proses parametreleri.

Numune Kodu	Deoksidasyon Süresi (h)	Uygulanan Potansiyel (V)
L8	4	2,8
L9	4	2,7
L10	4	2,5 – 2,6
L11	0,5	2,8
L12	0,5	2,6

Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi düşük aşırı potansiyel ile elektro-deoksidasyona başlanması oksit tanelerinin indirgenmesini yavaşlatmaktadır. İndirgenmenin yavaş gelişmesi La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşumuna olanak sağlamaktadır. (4.33) ve (4.34) nolu reaksiyonların dengeli bir şekilde aynı anlarda gerçekleşmektedir. Bu da boşluklu yapının korunmasını sağlamaktadır. Uygulanan daha düşük aşırı potansiyelle (2,6–2,8V) yapıda LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> fazları oluşabilmiştir (bknz. Şekil 4.37). Bu deoksidasyonun başarılı bir şekilde devam edebildiğini göstermektedir. Fakat 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında bile eriyik ile kimyasal reaksiyon sonucu oluşan LaOCl fazının halen bulunduğu görülmektedir.



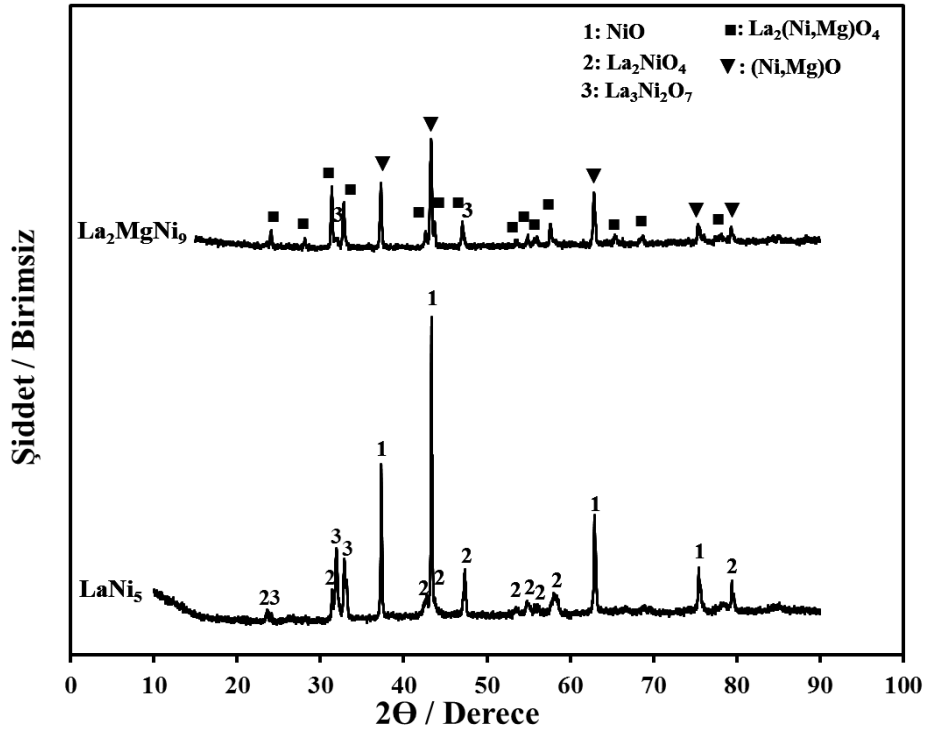
Çeşitli çalışmalarda LaOCl fazının farklı eriyiklerde indirgenme potansiyeli E-PO<sup>2-</sup> diyagramları ile açıklanmıştır (Sakamura, 2012; Shen ve Zhang, 2017). Eriyiğin asidik/bazikliğinin indirgenme potansiyelini etkilediği belirtilmektedir. Eriyik içerisinde oksijen konsantrasyonunun artmasıyla LaOCl'un indirgenme potansiyeli daha negatif olmaktadır (4.35). Oksit tanelerinin indirgenmesi ile boşluklu yapıya sahip numune gözeneklerinde bulunan eriyikteki bölgesel O<sup>2-</sup> iyon derişimi artmaktadır. Bu da o bölgede LaOCl tanelerinin indirgenmesini geciktirmektedir. Bu durumda prosesin başlangıcında indirgenmenin daha da yavaşlatılması LaOCl'un indirgenmesine olanak sağlayabilecektir.

$$E = E^0 + \frac{2.3 RT}{nF} PO^{2-} \quad (4.35)$$

$$PO^{2-} = -\log_a(O^{2-}) \quad (4.36)$$

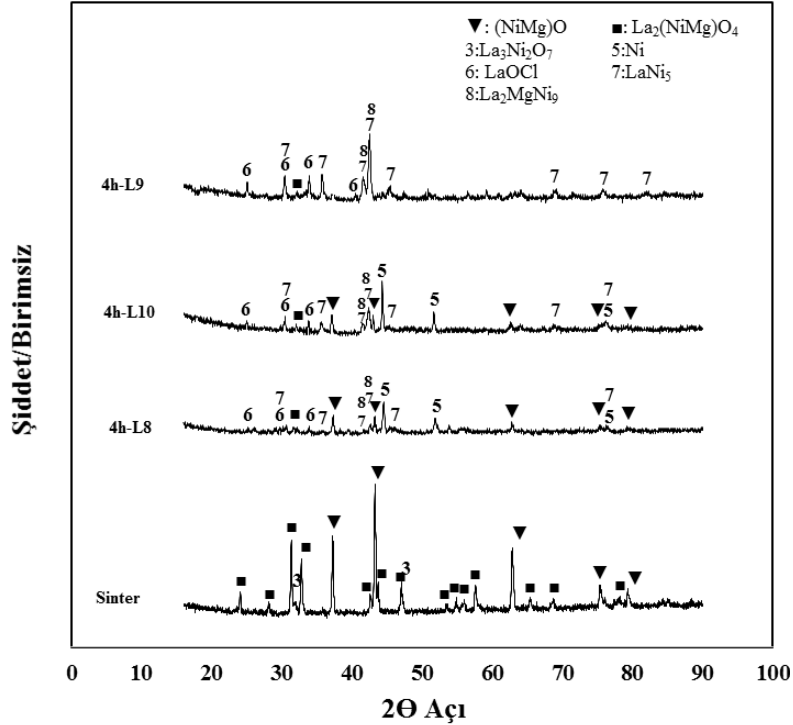
$$PO^{2-} = -\log[O^{2-}] \quad (4.37)$$

LaNi<sub>5</sub> üretimi ile kıyaslandığında LaOCl fazının daha yüksek aşırı potansiyelde maksimum 8 saat gibi bir sürede tamamıyla indirgendiği görülmektedir. Bu fark iki nedenden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Öncelikle La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde indirgenme sırasında daha çok O<sup>2-</sup> iyonu açığa çıkmaktadır. Bu da bölgesel oksijen konsantrasyonunun daha fazla olabileceği anlamına gelmektedir. İkinci olasılık ise LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> başlangıç oksit fazları kıyaslandığında La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>'un daha fazla La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> içermesidir. Şekil 4.46'te LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımlarının üretiminde kullanılan sinter numunelerinin XRD analizleri bulunmaktadır. La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> fazının La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> başlangıç malzemesinde daha fazla bulunduğu açıkça görülmektedir. Bu numunenin eriyiğe daldırılması ile eriyik ile etkileşime geçecek daha fazla La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> tanesi var demektir. Sonuç olarak La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> prosese daha fazla LaOCl ile başlayacaktır.



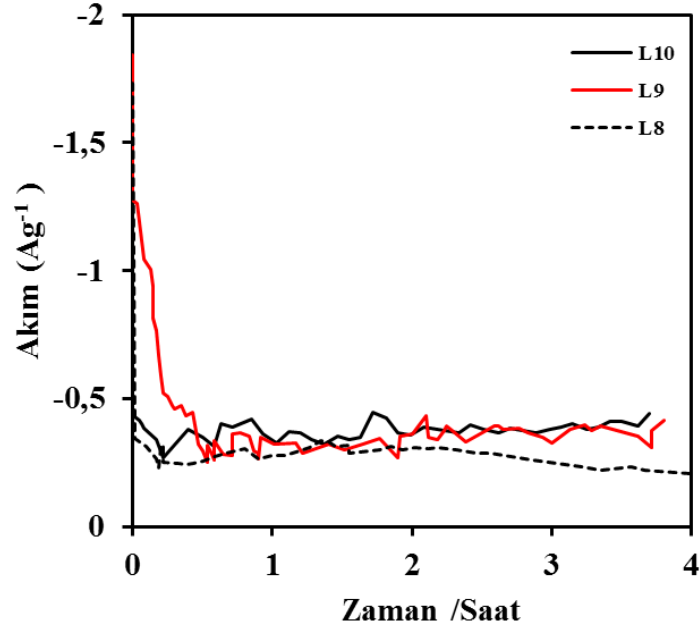
Şekil 4.46. LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretimi için hazırlanan oksit karışımlarının 1200°C 2 saat sinter sonrası elde edilen X-Işın desenleri.

Şekil 4.47’de 740°C’de 4 saat süre ile deoksidasyon yapılan L8, L9 ve L10 numunelerinin akım-zaman eğrileri verilmiştir. Görüldüğü gibi proses süresince bu 3 numunede benzer akım değerleri gözlemlenmiştir. Fakat 4 saat süre ile deokside edilmiş 3 numunenin XRD analizleri karşılaştırıldığında farklı miktarlarda LaOCl, LaNi<sub>5</sub> ve Ni içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.46). LaOCl miktarı açısından bakıldığında L9 numunesinde LaOCl miktarının en fazla olduğu görülmektedir. L9 numunesinde 4 saat sonunda Ni tamamı ile tükenmiş ve La-Ni/La-Mg-Ni fazları diğer numunelere göre daha fazla bulunmaktadır. Akım-zaman eğrilerinden anlaşılmaktadır ki proses süresince benzer akımlarda geçmesine rağmen prosesin ilk 30 dakikasında deoksidasyon hızının numuneler arasında farklı olduğu görülmektedir (Şekil 4.47b). L9 numunesinde yaklaşık -0,50 Ag<sup>-1</sup> akım değerine yaklaşık 30 dakikada düşülürken, L8 ve L10 numunelerinde yaklaşık 15 dakikada aynı akım değerine düşülmüştür. Prosesin ilk 30 dakikasında numuneden daha yüksek akım geçmesi La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının daha hızlı oluşmasına, Ni’in daha çabuk tükenmesine neden olmuştur. Deoksidasyonda bölgesel olarak O<sup>2-</sup> iyon derişiminin artması LaOCl’un indirgenme hızını azaltmıştır.

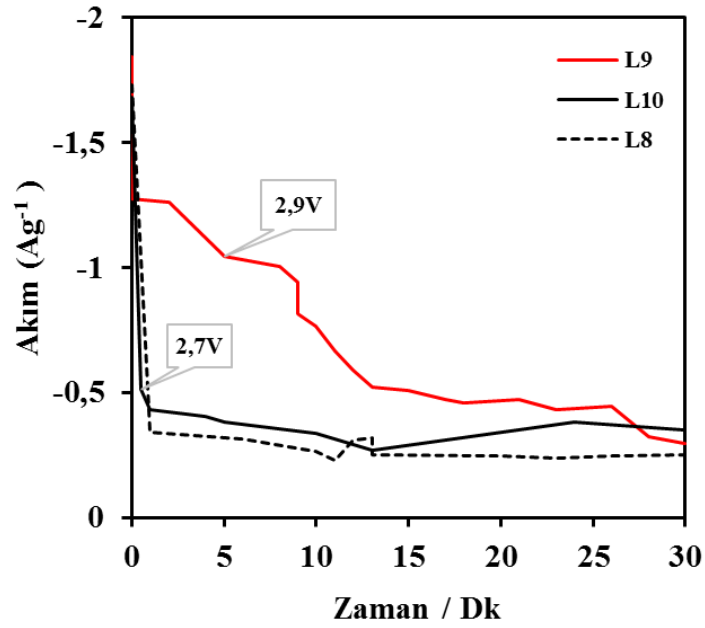


Şekil 4.47. 740°C’de 4 saat süre ile elektro-deoksidasyon yapılmış numunelerin X-Işın desenleri.





a)

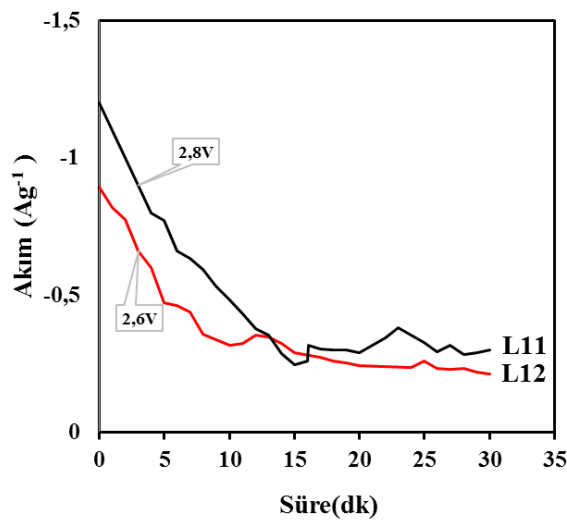


b)

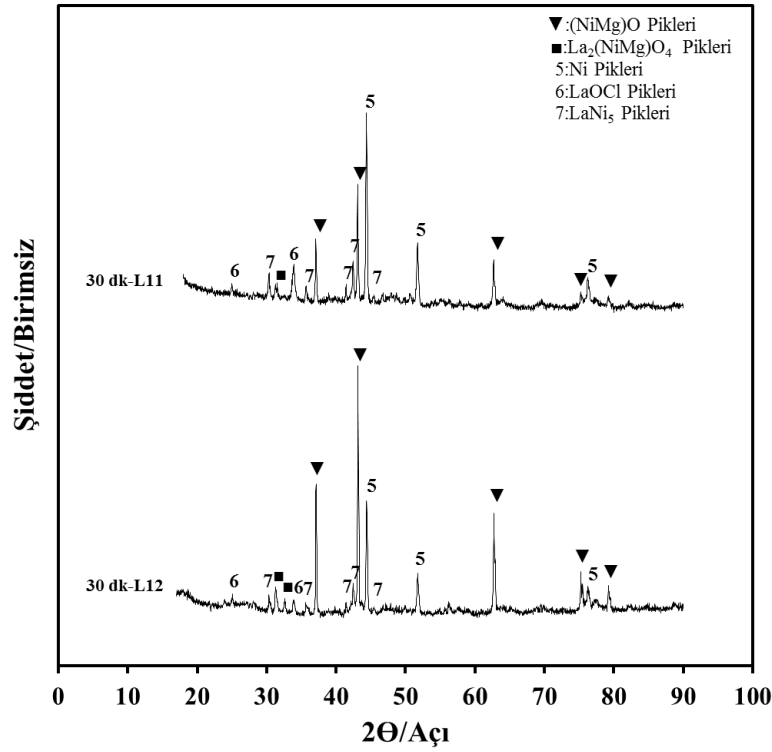
Şekil 4.48.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde L8, L9 ve L10 numunelerine ait akım-süre grafikleri a) deoksidasyon süresince b) deoksidasyonun ilk 30 dakikasında.

Deoksidasyon kinetiğinin  $\text{LaOCl}$ 'un indirgenmesindeki etkisinin anlaşılabilmesi için  $740^\circ\text{C}$ 'de 30 dk süre ile farklı potansiyellerde elektro-deoksidasyon deneyleri yapılmış ve faz yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.49'da akım-zaman grafiğine baktığımızda

nispeten daha yüksek aşırı potansiyel uygulanan numunenin akım değerlerinin daha geç düştüğü ve prosesin ilk 15 dakikasında iki numunede deoksidasyon hızının farklı olduğu görülmektedir. Bu küçük fark indirgenme reaksiyonlarının farklı hızlarda gerçekleşmesine neden olmuştur. Şekil 4.50’de verilen XRD grafiklerine göre 30 dk yapılan deneylerin sonuçları indirgenme kinetiğinin oluşan faz miktarlarını etkilediğini doğrulamaktadır. Yapılan bu deneylerde görülmektedirki ilk 30 dk’da daha fazla akım değerinin okunması  $\text{LaNi}_5$ ’in daha hızlı oluştuğunu dolayısı ile Ni’in daha fazla kullanıldığını göstermektedir. Bu durumda L11 numunesinde 30 dk sonunda daha fazla  $\text{LaOCl}$  kalmıştır. L12 numunesinde ise  $(\text{NiMg})\text{O}$  indirgenmesinin oldukça yavaş gerçekleştiği görülmektedir.  $(\text{NiMg})\text{O}$ ’in yavaş indirgenmesi ile Ni taneleri  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$ ’ün indirgenmesinde adım adım kullanılmaktadır.  $(\text{NiMg})\text{O}$ ’in nispeten hızlı indirgenmesi ise bunun tam tersine yani Ni’in  $\text{LaNi}_5$  oluşumunda kullanılarak tükenmesine ve bundan dolayı  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenmesinin gecikmesine neden olmaktadır. Bu durumda nispeten daha düşük uygulanan aşırı potansiyelle proses başlangıcındaki daha düşük akım değerleri  $(\text{NiMg})\text{O}$  indirgenmesi ve  $\text{LaNi}_5$  oluşumunu geciktirmiştir. Bu durum daha az  $\text{O}^{2-}$  iyonu açığa çıkmasını ve  $\text{LaOCl}$ ’un daha kolay indirgenmesini sağlamaktadır.  $\text{LaOCl}$ ’un zor indirgenmesinin bir diğer nedeninin (4.38) ve (4.40) nolu reaksiyonları ile oluşan  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ’in ergiyerek yapıdan uzaklaşması olabileceği düşünülmektedir.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ’in ergimesi ile gerçekleşen Ni kaybı,  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenmesi için gerekli Ni miktarını azaltmaktadır. Bu durumda indirgenmenin hızlı olması ile birlikte  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ’ün tüm Ni’i tüketmesi daha kolay olacaktır.



Şekil 4.49. 740°C’de 30 dk süre ile deokside edilmiş numunelere ait akım süre grafikleri.

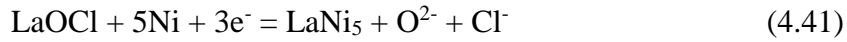
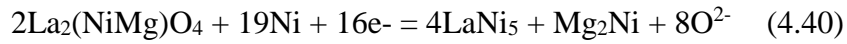
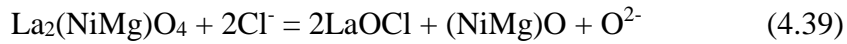
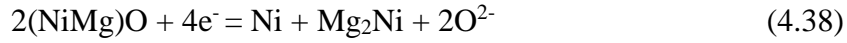


Şekil 4.50. 740°C’de 30 dk süre ile deokside edilmiş numunelere ait X-İşın desenleri.

$\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenmesi proses parametrelerinin hassas bir şekilde kontrolü ile mümkündür.  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenmesi deoksidasyon kinetiği ile oldukça ilgilidir. Yapılan deneyler sonucunda prosesin ilk 30 dk’ında gerçekleşen reaksiyonların ve gerçekleşme miktarlarının  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenmesini etkilediği görülmüştür. Burada iki mekanizmanın etkili olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi (1) deoksidasyon reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesi ile bölgesel  $\text{O}^{2-}$  iyon derişiminin artması ve bundan dolayı  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenme potansiyelinin daha negatif değerlere çıkmasıdır. Diğeri ise (2) deoksidasyon kinetiğinin faz oluşum miktarlarını etkileyerek  $\text{LaOCl}$  indirgenmesini geciktirmesi veya engellemesidir.

Deoksidasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Numune eriyiğe daldırıldığında  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  eriyik ile reaksiyona girer ve  $\text{LaOCl}$  fazını oluşturur (4.39). Potansiyelin uygulanmaya başlanması ile  $(\text{NiMg})\text{O}$  taneleri indirgenmeye başlar (4.38). Burada uygulanan potansiyelin dengeli olması numunenin kaplanması engeller ve deoksidasyon devam eder. Yeni oluşan Ni taneleri hem sinter fazı olan  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  (4.40) tarafından hem de  $\text{LaOCl}$  (4.41) tarafından deoksidasyon reaksiyonlarında kullanılırlar.  $\text{LaOCl}$ ’un indirgenmesi  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ’ün indirgenmesine göre daha zor gerçekleşir. Eğer

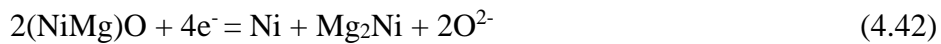
(NiMg)O indirgenmesi hızlı gerçekleşip Ni taneleri oluşursa, bu oluşan Ni tanelerinin çoğunu  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  kullanarak  $\text{LaNi}_5$  oluşturmaktadır. Bu da  $\text{LaOCl}$ 'un indirgenmesini engellemektedir. Bu durumda (NiMg)O'in yavaş indirgenmesi ile  $\text{LaNi}_5$ 'in yavaş oluşması  $\text{LaOCl}$ 'un indirgenmesine olanak sağlamaktadır. Ne kadar aşırı potansiyel miktarları kıyaslanmış olsa da  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde  $\text{LaOCl}$  kalıntı fazının indirgenmesinde akım kontrollü deoksidasyon yapılması gereklidir. Gerçekleşen akım değerleri numune por boyutları, yoğunluğu, akım toplayıcısı ile numune arasındaki temas gibi birçok deney parametresinden etkilenebilmektedir. Bu yüzden deneyler 2,6 - 3,0V potansiyel aralığında olmak kaydı ile akım kontrollü olarak gerçekleştirilmelidir.

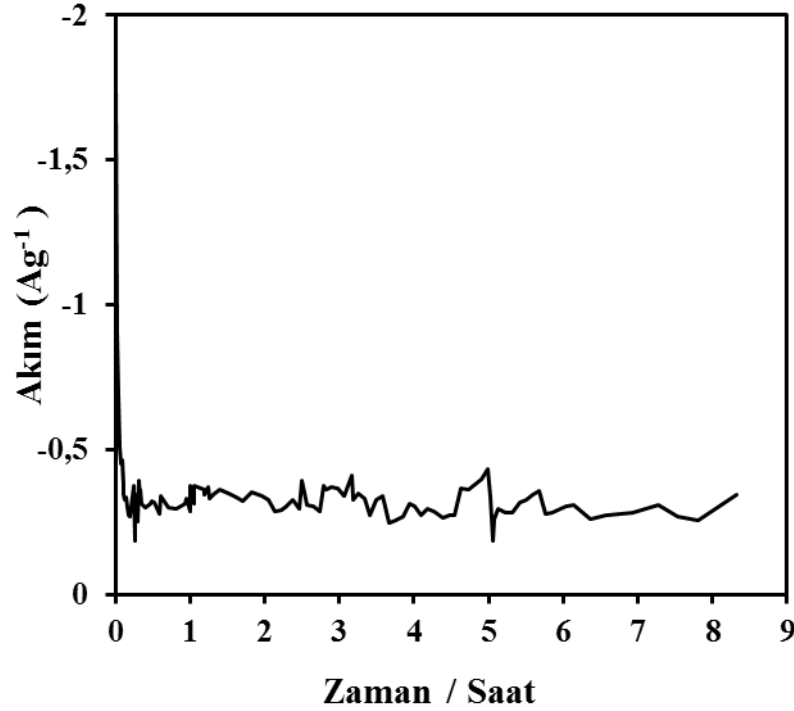


#### 4.3.3. Optimize edilmiş koşullarda $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ alaşımının gelişimi

$\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımını  $740^\circ\text{C}$ 'de 2,6 - 3,0V potansiyelleri uygulanarak 20 saat deoksidasyon sonucunda elde edilmiştir. Proses akım kontrollü gerçekleştirilmiş olup proses süresince gözlemlenen akım-zaman grafiği Şekil 4.51'de verilmektedir. Görüldüğü gibi prosesin ilk 15 dakikasında akım hızlıca düşmüş ve ardından -0,26 ile -0,30  $\text{Ag}^{-1}$  akım aralığında devam etmiştir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ 'un deoksidasyonla üretiminde faz dönüşümlerinin anlaşılması için elektro-deoksidasyon prosesi 2, 4, 6, 10, 15 ve 20 saat süre ile uygulanmış ve XRD analizleri Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te verilmiştir.

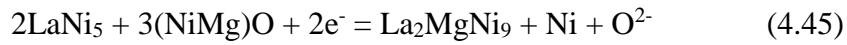
Bir önceki bölümde belirtildiği gibi prosesin ilk 30 dakikasında (NiMg)O fazının indirgendiği ve  $\text{LaNi}_5$  fazının oluştuğu görülmektedir.  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  numunenin eriyikle teması sonrasında öncelikle  $\text{LaOCl}$  fazını oluşturmakta (4.43), ardından potansiyel uygulanması ile birlikte indirgenerek  $\text{LaNi}_5$  fazını (4.44) oluşturmaktadır.



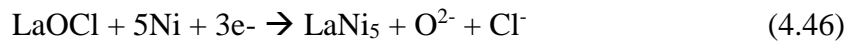


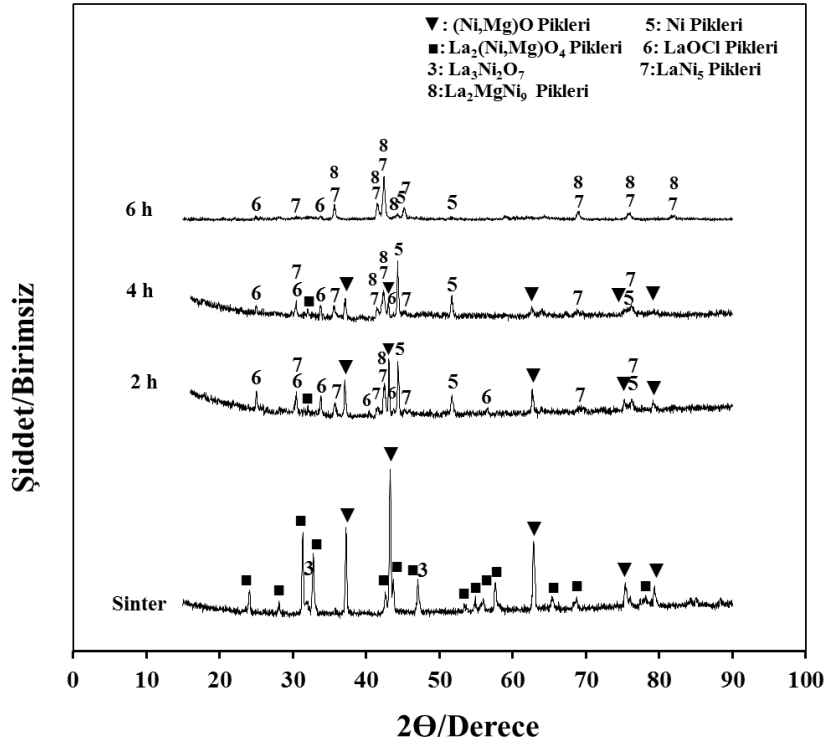
Şekil 4.51.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  üretiminde elektro-deoksidasyon sırasında gözlemlenen akım-süre grafiği.

$(\text{NiMg})\text{O}$ 'in indirgenmesi ilk 4 saat boyunca devam etmiştir. 6 saatin sonunda yapıda  $(\text{NiMg})\text{O}$  bulunmadığı görülmektedir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi  $(\text{NiMg})\text{O}$ 'in indirgenmesinin yavaş gerçekleşmesi hem  $\text{La-Ni}$  ve  $\text{La-Mg-Ni}$  fazlarının oluşumunu desteklemiş hem de  $\text{LaOCl}$ 'un indirgenmesine katkıda bulunmuştur. 2 saat sonrasında yapıda  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazı görülmeye başlanmıştır. Bu fazın aşağıdaki reaksiyonlarla oluştuğu düşünülmektedir.

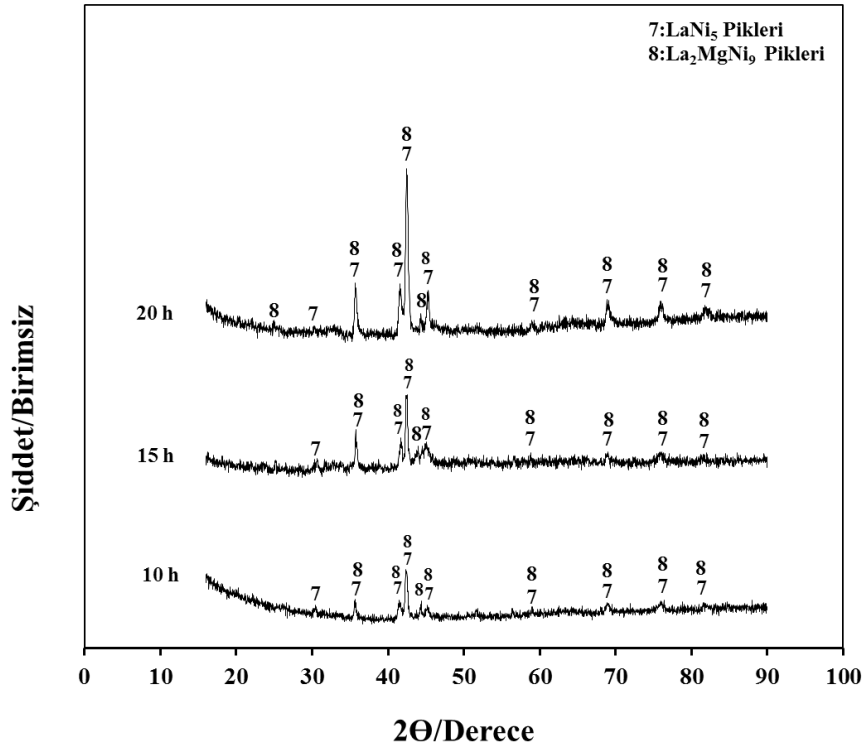


10 saat sonunda yapıda  $\text{LaOCl}$ 'un bulunmadığı görülmektedir.  $\text{LaOCl}$ 'un aşağıdaki (4.46) reaksiyonla indirgenerek  $\text{LaNi}_5$ 'i oluşturduğu düşünülmektedir. 10, 15 ve 20 saat sonunda yapıda  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  ve  $\text{LaNi}_5$  fazları bulunmaktadır.





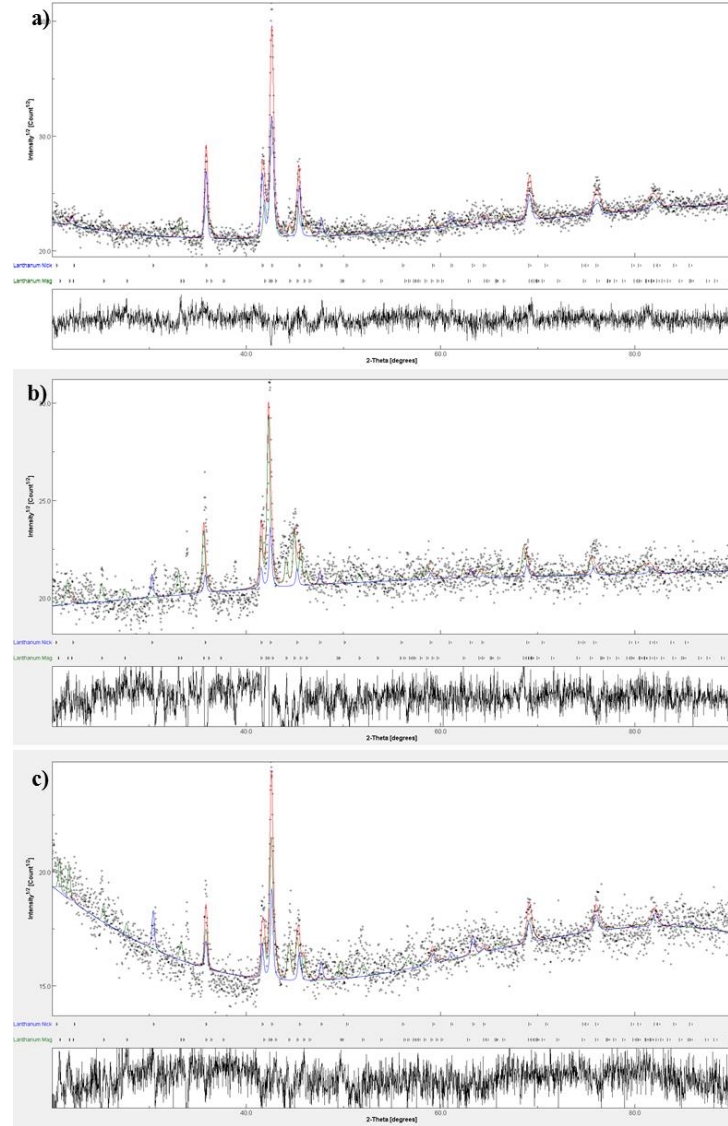
Şekil 4.52. 2, 4 ve 6 saat deoksidasyon sonrası elde edilen X-Işın desenleri.



Şekil 4.53. 10, 15 ve 20 saat deoksidasyon sonrası elde edilen X-Işın desenleri.

Literatürde La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımı genellikle ergitme yöntemi ile üretilmektedir. Peritektik dönüşüm nedeni ile tek fazlı olarak üretimi zorludur ve genellikle çok fazlı olarak

elde edilmiştir (Zhang v.d., 2006; Zhang vd., 2008; Hu vd., 2013; Denys vd., 2011; Liao v.d., 2004a). Yapısında  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazına  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ ,  $(\text{LaMg})\text{Ni}_2$  gibi fazlar eşlik etmektedir. Çeşitli çalışmalarda yapının daha homojen hale getirilmesi için çeşitli sıcaklıklarda uzun süreler ısıtılma denemeleri gerçekleştirildiği görülmektedir (Zhang v.d., 2006; Zhang vd., 2008; Hu vd., 2013; Liu vd., 2015a). Şekil 4.54'te 10, 15 ve 20 saat için yapılan Reitveld analizi verilmiştir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  ve  $\text{LaNi}_5$  miktarlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.14).  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ 'un elektro-deoksidasyon ile üretiminde yaklaşık %75 oranında  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazı oluşmuş fakat geriye dönüşümünü tamamlayamamış  $\text{LaNi}_5$  kalmıştır.



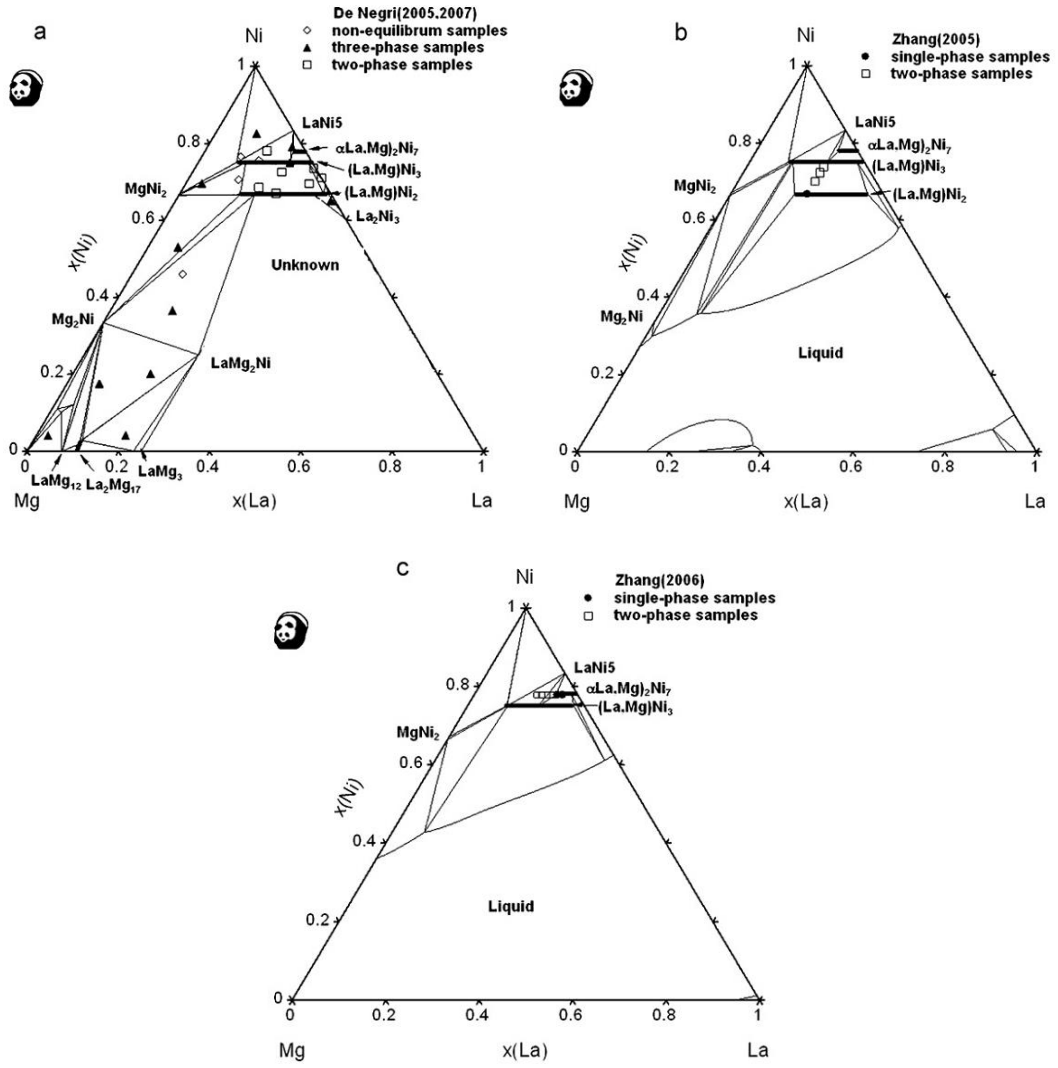
Şekil 4.54.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımlarının üretiminde 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında elde edilen XRD sonuçlarında gerçekleştirilen Reitveld analizi.

Çizelge 4.14.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımlarının üretiminde 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında elde edilen XRD sonuçlarında gerçekleştirilen Reitveld analizine göre ağırlıkça % faz miktarları.

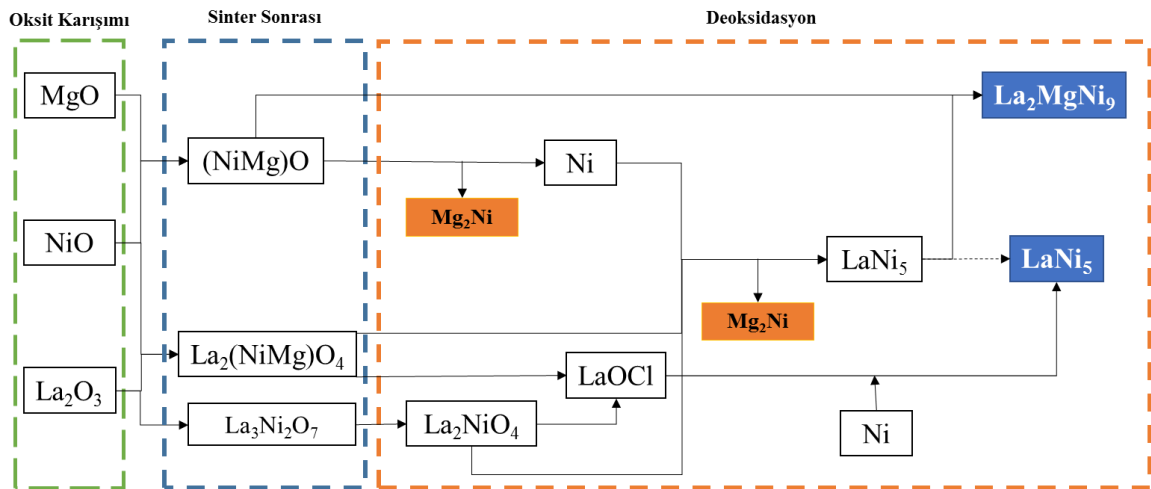
Elektro-deoksidasyon Süresi(h)	Bulunan Fazlar	Ağırlıkça %
10	$\text{LaNi}_5$	27
	$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	73
15	$\text{LaNi}_5$	22
	$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	78
20	$\text{LaNi}_5$	21
	$\text{La}_2\text{MgNi}_9$	79

$\text{La}_2\text{MgNi}_9$  elektro-deoksidasyon ile üretiminde reaksiyon yolu Şekil 4.56'da verilmiştir. Prosesde en kritik nokta  $(\text{NiMg})\text{O}$ 'in indirgenmesidir. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi indirgenme kinetikleri deoksidasyonun devamlılığını etkilemektedir.  $(\text{NiMg})\text{O}$ 'in indirgenmesi ile yeni oluşan Ni metali  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  ve  $\text{LaOCl}$ 'un indirgenmesinde kullanılmakta ve sonuç olarak  $\text{LaNi}_5$  fazını oluşturmaktadırlar. Ni'in bu fazlar tarafından dengeli bir şekilde kullanılması önemlidir. Numunede proses süresince oluşan  $\text{LaOCl}$  miktarı farklılık gösterebilmektedir.  $\text{LaOCl}$ ,  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  fazının eriyik ile teması ile kendiliğinden oluşmaktadır. Proses başlangıcında sinter numunesinde  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  miktarı, potansiyel uygulanmadan beklenen süre, numune yoğunluğu ile eriyiğin numune içerisine sızma süresi,  $(\text{NiMg})\text{O}$ 'in indirgenme süresi oluşacak  $\text{LaOCl}$  miktarını etkileyen parametrelerdir.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 'in eriyerek yapıdan uzaklaşmasının yanında Ni'in  $\text{La}_2(\text{NiMg})\text{O}_4$  indirgenmesinde kullanılarak tükenmesi  $\text{LaOCl}$  indirgenmesini sınırlandıracaktır.  $(\text{NiMg})\text{O}$ 'in indirgenmesi yavaşlatılarak, Ni'in kademeli olarak kullanımı sağlanabilmektedir. Aynı zamanda deoksidasyon reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesi ile numune porlarında bulunan eriyikteki  $\text{O}^{2-}$  iyon derişimi artmakta dolayısı ile indirgenme potansiyellerinin daha negatif değerlerde gerçekleşmektedir. Bu  $\text{LaOCl}$  indirgenmesini geciktirmektedir. Bu açıdan deoksidasyon hızının optimum değerinde olması önemlidir.



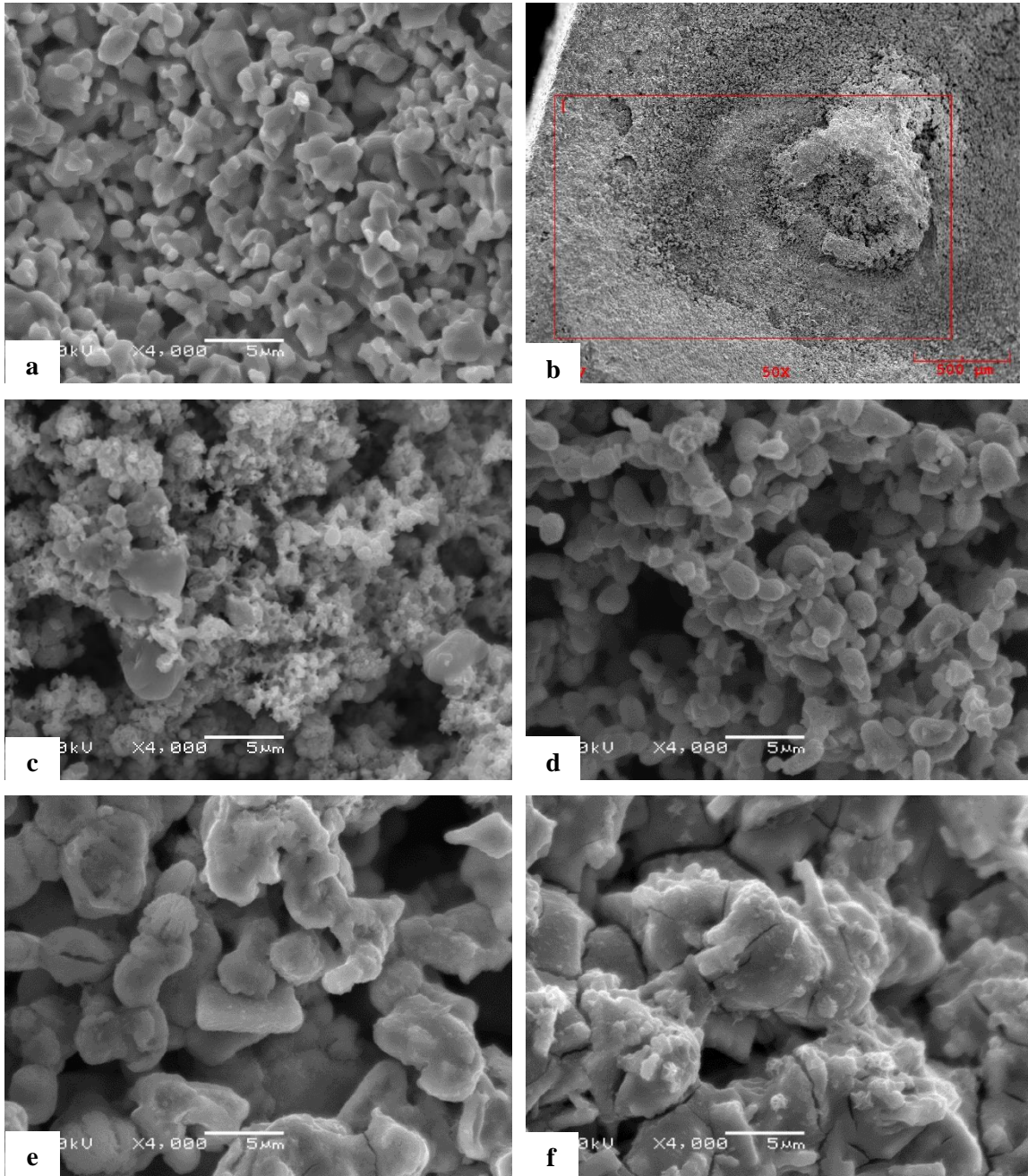


Şekil 4.55. a) 500°C b) 750°C ve c) 900°C’de hesaplanmış La-Mg-Ni faz diyagramı.



Şekil 4.56. Optimum elektro-deoksidasyon koşullarında elde edilen  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  için reaksiyon yolu.

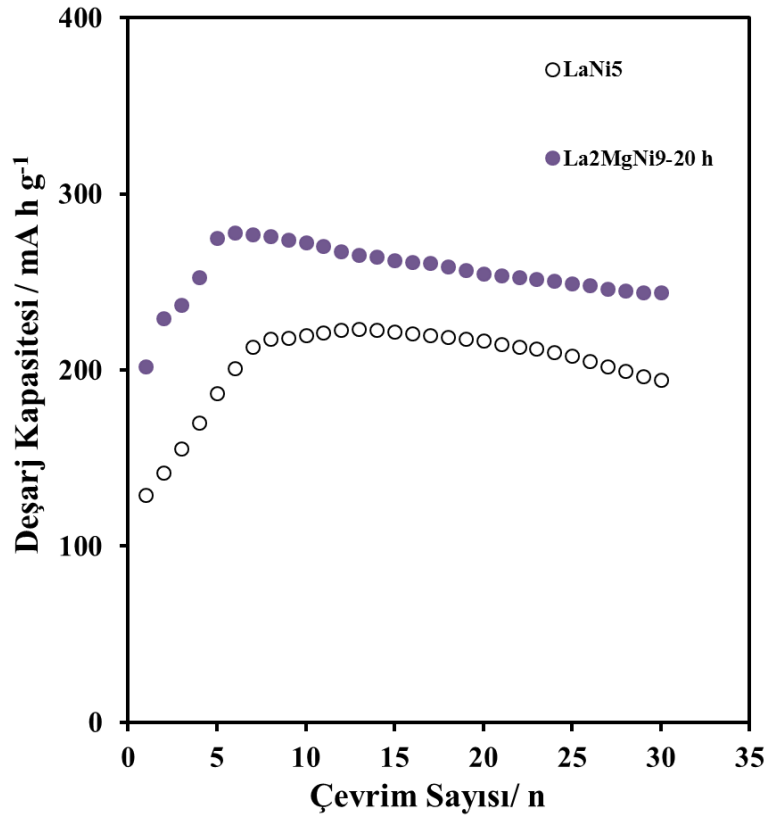
Şekil 4.57'da  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımı üretiminde 4 saat ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrası numune yapılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. 4 saat ve 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında boşluklu yapının korunduğu görülmektedir. Yeni oluşan metal taneleri 20 saat sonunda büyüme göstermişlerdir. Fakat merkezde deoksidasyonun daha geç gerçekleşmesi nedeni ile bu bölgedeki taneler yüzey altı tanelerine göre daha düşük boyutludur.



Şekil 4.57. Optimum elektro-deoksidasyon koşullarında elde edilen  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  için sinter, 4 saat ve 20 saat deoksidasyon sonrası SEM görüntüleri. a) sinter sonrası b) genel görüntü c) merkez 4 saat d) yüzey altı 4 saat e) merkez 20 saat f) yüzey altı 20 saat (20 kV).

#### 4.3.4. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımının hidrojen depolama karakteristiği

20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> elektrotunun şarj deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişim şekil 4.58’de verilmiştir. Alaşım maksimum deşarj kapasitesine 6 çevrimde ulaşmıştır. 278 mAh/g’a ulaştıktan sonra 30 çevrim sonunda deşarj kapasitesi 244 mAh/g’a düşmüştür. 30 çevrim sonrasında % 87,7’sini koruduğu gözlemlenmektedir.



şekil 4.58. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> elektrotunun şarj deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişim.

La-Mg-Ni alaşımlarında deşarj kapasitesindeki düşüş literatürde birim hücredeki hacim değişimi ve alaşım yüzeyinde meydana gelen oksitlenme ile açıklanmaktadır (Liu vd., 2005). La-Mg-Ni alaşımlarında alkaline elektrolit içerisinde şarj/deşarj sırasında Mg ve La’un oksidasyona uğrayıp alaşım yüzeyinde Mg(OH)<sub>2</sub> ve La(OH)<sub>3</sub> tabakaları oluşturduğu bilinmektedir. evrim sayısı arttıka birim hücredeki hacim değişimi alaşımda ufalanmalara neden olmakta ve tane boyutları küçülmektedir. Hidrojen depolamanın başlangıcında alaşım yüzeyi kolayca aktifleşir fakat çevrim sayısı arttıka aktif elementler oksitlenir ve alaşım

yüzeyinde beyaz dağılmış bir oksit tabakası oluşur ve elektrot kalınlığınca büyür. Ufalanma ile yeni yüzeylerin elektrolite temas etmesi bu yüzeylerin de oksitlenmesine neden olmakta bu da kapasite düşüşüne neden olmaktadır. Ayrıca ufalanma nedeni ile alaşımda büyük ölçüde çatlak ve boşluklar oluşmakta bu da alaşım taneleri arasındaki iletkenliği azaltmaktadır. Bunun da kapasite düşüşüne neden olduğu düşünülmektedir. Liu vd. (2005) yaptıkları çalışmada La-Mg-Ni alaşımlarında çevrim sayısının artması ile kapasite düşüşünü anlatmıştır. Çalışmada AES (Auger Elektron Spektrometresi) derinlik profilleri ve XPS ölçümlerinde elde ettikleri verilerle ilk çevrimlerde Mg'un ilk olarak oksitlendiği ve yüzeyde gel tipi Mg(OH)<sub>2</sub> tabakası oluştuğu belirtilmektedir. Bu ince tabaka oldukça gevşek ve alaşımı korozyona karşı korumada zayıftır. 80 çevrim sonunda yüzeyde La konsantrasyonunun arttığı ve Mg konsantrasyonunun ise azaldığı raporlanmıştır. Çevrim sayısının artması ile La oksitlenmiştir ve Mg(OH)<sub>2</sub> ise alaşım ile zayıf temas yüzeyi nedeni ile elektrolite yayılmıştır. Tüm bu aşamalar La-Mg-Ni alaşımlarında kapasite düşüşünün nedeni olarak gösterilmektedir.

Çizelge 4.15. 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında sentezlenen LaNi<sub>5</sub> ve La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri

Alaşım	20 h Deoksidasyon sonrası fazlar	Miktar (ağırlıkça %)	Kapasite (maks-mAh/g)	Kapasite Koruma Oranı 30 Çevrim (%)
LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	%100	223	87,1
La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	La <sub>2</sub> MgNi <sub>9</sub>	%79	278	87,7
	LaNi <sub>5</sub>	%21		

Elektro-deoksidasyonla üretilen LaNi<sub>5</sub> elektrotunun deşarj kapasitesi ile kıyaslandığında La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> elektrotunun daha yüksek deşarj kapasitesine sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.15). La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> elektrotu daha çabuk aktifleşmiş ve benzer deşarj kapasitesi koruma oranı göstermiştir. La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>'un LaNi<sub>5</sub> ve (La,Mg)Ni<sub>2</sub> birimlerinden oluşan kristal yapısı LaNi<sub>5</sub> alaşımlarına göre daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır (Pan vd., 2011).

$\text{La}_2\text{MgNi}_9$ 'un elektro-deoksidasyonla üretiminde yapısında  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazları oluşmuştur. Bu iki fazda hidrojen depolama özelliğine sahip alaşımlardır. Fakat çoklu faz yapısı fazların farklı hacim değişimine sahip olmaları nedeni ile kapasite koruma oranını düşürebilmektedir (Hu vd., 2013). Ek olarak yapıda bulunan farklı fazların farklı hidrojen depolama kapasitesine sahip olması alaşımın hidrojen depolama kapasitesini düşürebilmektedir. Literatürde indüksiyon ergitme veya sinterleme ile üretilen alaşımlarda yapının homojenize edilmesi için  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımlarına ısıl işlem uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalar ısıl işlem sonrasında hidrojen depolama kapasitelerinde iyileşme olduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2006; Hu vd., 2013; Hu vd., 2015). Literatürde bulunan çalışmalarda hidrojen depolama kapasitesi ve koruma oranındaki iyileşme yapıda bulunan faz çeşitliliğinin azalması ile gerçekleşmiştir.  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımının elektro-deoksidasyonla üretiminde ise  $\text{LaNi}_5$  fazının miktarı maksimum deşarj kapasitesinde belirleyici unsur olmuştur.  $\text{LaNi}_5$  alaşımının hidrojen depolama kapasitesinin  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımından düşük olması nedeni ile elektrotun hidrojen depolama kapasitesini düşürmüştür. Elektro-deoksidasyonla üretim sonrasında alaşıma ısıl işlem uygulanması ile faz miktarlarında bir değişim ön görülmemektedir. Bunun muhtemel nedeni proses sırasında Mg ve Ni metallerinin kaybı olmuştur. Fakat oksit elektrotun hazırlanması sırasında fazlardan MgO ve NiO ilavesi ile bu sorunun aşılacağı ve elektro-deoksidasyon yöntemi ile tek fazlı yapıda  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  hidrojen depolama alaşımlarının üretilbileceği öngörülmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada AB<sub>5</sub> tipi LaNi<sub>5</sub>, La(Ni<sub>0,1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x: 0,1; 0,2; 0,3) ve AB<sub>3</sub> tipi La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> hidrojen depolama alaşımları oksitlerinden elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiş ve elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Oksit karışımlarının 1200°C'de 2 saat süre sinterlenmesi ile nem tutucu özelliği olan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazından kaçınılması sağlamakta ve oluşan La-Ni-O fazları ile La ve Ni atomlarının birbirlerine yaklaşarak alaşımın oluşmasını kolaylaştırmaktadır.
- La-Ni ve La-Mg-Ni alaşımlarının üretiminde La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> fazı terminal faz görevi görmekte ve LaNi<sub>5</sub> bu fazın indirgenmesi ile oluşmaktadır.
- La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde daha yüksek uygulanan aşırı potansiyel (2,9 ile 3,4V aralığında) indirgenmenin çok hızlı olmasına neden olmaktadır ve bu da yeni oluşan metal tanelerinin yüzeyi kaplaması, deoksidasyon veriminin azalması veya deoksidasyonun sonlanması gibi bazı sorunlara yol açmaktadır.
- Yüksek aşırı potansiyel La-Ni ve La-Mg-Ni fazlarının oluşumunu engellemektedir. Yüksek aşırı potansiyelde NiO tanelerinin hızlı indirgenmesi bölgesel olarak numune boşluklarında O<sup>2-</sup> iyon derişiminin artmasına neden olmaktadır. Bu durum diğer oksit fazlarının indirgenme potansiyelini daha negatif değerlere itmektedir. La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> indirgenemeyip eriyik ile termodinamik reaksiyonu sonucu LaOCl'a dönüşmektedir.
- Aşırı potansiyelin düşürülerek kinetiğin yavaşlatıldığı numunelerde La-Ni ve La-Mg-Ni fazları oluştuğu görülmüştür.
- La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> üretiminde LaOCl indirgenmesinin büyük bölümü deoksidasyonun ilk saatlerinde gerçekleşmelidir. İlk 30 dk'da nispeten yüksek deoksidasyon hızlarında Ni, LaNi<sub>5</sub> sentezlenmesinde kullanıldığında LaOCl indirgenmemektedir. Ni'in yavaş yavaş kullanılması gerekmektedir. Proses başında bu dengedeki sapma LaOCl'un yüksek deoksidasyon sürelerinde yapıdan giderilememesine neden olmaktadır.
- Proses başında deoksidasyon reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesi, numune porlarındaki O<sup>2-</sup> iyon derişimini arttırmakta ve LaOCl'un indirgenme aşırı potansiyelini arttırmaktadır. Bu da LaOCl'un indirgenmesini yavaşlatmaktadır.

- 20 saat deoksidasyon sonrasında yapıda  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  fazları bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyonları sonucu olduğu düşünülen  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  fazının yapıdan ergiyerek uzaklaşmasının deoksidasyon sonunda yapıda kalıntı  $\text{LaNi}_5$  bulunmasına neden olabileceği düşünülmektedir.
- $\text{LaNi}_5$  alaşımı maksimum hidrojen depolama kapasitesi  $223 \text{ mAh/g}$ ' a deşarj kapasitesinin 13 çevrimde ulaşmış ve 30 çevrim sonrasında yaklaşık %90'ını korumuştur. Co,  $\text{LaNi}_5$ 'in hidrojen depolama kapasitesini arttırmıştır.  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3$ ) alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla  $282 \text{ mAhg}^{-1}$ ,  $314$  ve  $325 \text{ mAhg}^{-1}$ 'dir.
- 20 saat elektro-deoksidasyon sonrasında elde edilen  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımının maksimum deşarj kapasitesi  $278 \text{ mAh/g}$ 'dir.

Bu çalışma ticari olarak kullanılan  $\text{AB}_5$  ve  $\text{AB}_3$  tipi hidrojen depolama alaşımlarının bu yöntemle doğrudan oksitlerinden üretilebileceğini göstermektedir. Toprak alkali metal içeren alaşımların elektro-deoksidasyonla üretiminde  $\text{ReOCl}$  kalıntı fazının indirgenmesinde kinetik faktörlerin önemli olduğu görülmektedir. Elektro-deoksidasyonda alaşım üretiminde oluşan fazların deoksidasyon kinetiğini etkileyebileceği saptanmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda oksit karışımına ekstra  $\text{MgO}$  ilavesinin  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alaşımında tek fazlı yapının elde edilmesi için etkili olacağı düşünülmektedir. Elektro-deoksidasyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için çeşitli sürelerde yapılan deoksidasyon prosesi sonrasında Reitveld analizi ile faz miktarlarının tayin edilmesi faydalı olacaktır. Yine hidrojen depolama özelliklerinin daha iyi anlaşılmasında tamami ile deokside edilmiş numunede Rietveld analizi yapılarak faz miktarlarının belirlenmesi tavsiye edilmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdelkader A.M., Tripuraneni Kilby K., Cox A., Fray D.J., 2013, Voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides, ACS Publications Chemical Review, 113, 2863-2886.
- Adzic G.D., Johnson J.R., Reilly J.J., McBreen J., Mukerjee S.; vd., 1995, Cerium content and cycle life of multicomponent AB<sub>5</sub> hydride electrodes, Journal of the Electrochemical Society, 142, 3429-3433.
- Ağaoğlu G.H., Orhan G., 2018, Production and electrochemical characterization of Mg<sub>2</sub>Ni alloys by molten salt electrolysis for Ni-MH batteries, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 6266-6274.
- Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A., 2004, Phase Equilibria at 1100°C in Air and Crystal Structure of Solid Solutions in the System LaCoO<sub>3</sub>-SrCoO<sub>2.5</sub>-“SrNiO<sub>3</sub>”-“LaNiO<sub>3</sub>” Inorganic Materials, 40, 1336-1340.
- Alexander D.T.L., Schwandt C., Fray D.J., 2011, The electrodeoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway, Electrochimica Acta, 56, 3286-3295.
- Anık, M., Binal Aybar, A., Küçükdeveci, N., Erken, H., Baksan, B., vd., 2015a, Synthesis of La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> hydrogen storage alloy by the electro-deoxidation technique, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 2248-2254.
- Anık, M., Binal Aybar, A., Hatırnaz, N.B., Özdemir, D., 2015b, Synthesis of La<sub>2</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub> (x: 0,05, 0,1, 0,2) hydrogen storage alloys by the electro-deoxidation technique, Journal of The Electrochemical Society, 162, 6, A1080-A1084.
- Anık, M., Binal Aybar, A., Hatırnaz, N.B., 2016, molten salt synthesis of La(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>5</sub> (x:0, 0.1, 0.2, 0.3) type hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 361-368.
- Androulakis, J., Katsarakis, N., Viskadourakis, Z., Giapintzakis, J., 2003, Comparative study of the magnetic and magnetotransport properties of a metallic and a semiconducting member of the solid solution LaNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Applied Physics, 93.
- Asano K., Yamazaki Y., Iijima Y., 2003, Hydriding and dehydriding processes of LaNi<sub>5-x</sub>Co<sub>x</sub> (x=0-2) alloys under hydrogen pressure of 1-5 MPa, Intermetallics 11: 911-916.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Bard A.J., Faulkner L.R., 2001, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York.
- Barnes L.A., Williamson M.A., 2008, *Developments in electrolytic reduction: effect of rare earth oxides*, International Pyroprocessing Research Conference.-2 (IPRC-2), Jeju Island, Republic of Korea.
- Bechman C.A., Goudy A., Takeshita T., Wallace W.E., Craig R.S., 1976, Solubility of hydrogen in intermetallics containing rare earth and 3d transition metals, *Inorganic Chemistry*, 15, 2184.
- Benoit, C., Serp, J., Fouletier, J., 2010, Electrochemical reduction of CeO<sub>2</sub> in CaCl<sub>2</sub>-based salt as simulation of actinides processing, International Pyroprocessing Research Conference -3 (IPRC-3), Dimitrovgrad, Russia.
- Bhagat R., Jackson M., Inman D., Dashwood R., 2008, The Production of Ti–Mo Alloys from Mixed Oxide Precursors via the FFC Cambridge Process, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, 63-69.
- Binal Aybar A., Anik M., 2017, Direct synthesis of La-Mg-Ni-Co type hydrogen storage alloys from oxide mixtures, *Journal of Energy Chemistry*, 26, 719-723.
- Bockris J.M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M., 2000, *Fundamentals of electrochemistry, modern electrochemistry 2A*, 2nd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Budiredla N., Kumar A., Thota S., Kumar J., 2012, Synthesis and Optical Characterization of Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O Nanostructures, *International Scholarly Research Network ISRN Nanomaterials*, 2012.
- Burheim O., Haarberg G.M., 2010, Effects of inert anodes in the FFC Cambridge reduction of hematite, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 119, 77–81.
- Centeno-Sanchez, R.L., Fray, D.J., Chen G.Z., 2007, Study of the reduction of highly porous TiO<sub>2</sub> precursors and thin TiO<sub>2</sub> layers by the FFC-Cambridge process, *Journal of Materials Science*, 42, 7494–7501.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chen G.Z., 2013, The FFC Cambridge process for metal production: principle, practice and prospect, Proceedings of the Third International Slag Valorisation Symposium, 217-233.
- Chen G.Z., Fray D. J., 2001 a, Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper, Journal of Applied Electrochemistry, 31, 155.
- Chen G.Z., Fray D. J., 2001 b, Electro-deoxidation of metal oxides, Light Metals 2001, 1147-1151.
- Chen G.Z., Fray D.J., 2002, Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride, Journal of Electrochemical society, 149, 455.
- Chen G.Z., Fray D. J., Farthing T.M., 2000, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, Nature, 407, 361-364.
- Chen G.Z., Fray D. J., Farthing T.M., 1998, Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in fused salt, WO 99/64638.
- Chen G.Z., Gordo E., Fray D.J., 2004, "Direct electrolytic preparation of chromium powder", Metallurgical and Materials Transactions B, 35 223-233 (2004).
- Chen J., Kuriyama N., Takeshita H.T., Tanaka H., Sakai T., vd., 2000, Hydrogen storage alloys with PuNi<sub>3</sub>-type structure as metal hydride electrodes, Electrochemical and Solid-State Letters, 3, 249-252.
- Choi, E.Y., Kim, J.K., Im, H.S., Choi, I.K., Na, S.H., vd., 2013, Effect of the UO<sub>2</sub> form on the electrochemical reduction rate in a LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt, Journal of Nuclear Materials, 437, 178-187.
- Claux B., Serp J., Fouletier J., 2011, Electrochemical reduction of cerium oxide into metal, Electrochimica Acta, 56, 2771.
- Cuevas F, Joubert J-M, Latroche M, (2001), Percheron-Guegan A Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MHbatteries, Applied Physics A, 72, 225-238.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Deng Y., Wang D.H., Xiao W., Jin X.B., Hu X.H. vd., 2005, Electrochemistry at conductor/insulator/electrolyte three-phase interlines: A thin layer model, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 14043-14051.
- Denys R.V., Yartys V.A., 2011, Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the  $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$  hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 540–548.
- Dircks, H., 1863, Contribution towards a history of electro-metallurgy, voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides, A.M. Abdelkader, K. Tripuraneni Kilby, A. Cox, and D. J. Fray (Eds.), ACS Publications Chemical Review, p. 2863-2886.
- Dring, K.; Dashwood, R.; Inman, D., 2005 Voltammetry of titanium dioxide in molten calcium chloride at 900°C, *Journal of Electrochemical Society*, 152, 104-113.
- Erden F., Karakaya İ., Erdoğan M., 2014, On the preparation of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  by combining electrodeoxidation and electrolysis techniques, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 6627 – 6639.
- Gavrilova L. Y., Aksenova T. V., Bannykh L. A., Teslenko Y. V., Cherepanov V. A., 2003, Phase equilibria and crystal structure of complex oxides in the La–Sr–Co–Ni–O system, *Journal of Structural Chemistry*, 44, 248–251.
- Garche J., *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 2009, Elsevier, p520.
- Gibilaro M., Pivato J., Cassayre L., Massot L., Chamelot vd., 2011, Direct electro-reduction of oxides in molten fluoride salts, *Electrochimica Acta*, 56 5410-5415.
- Gordo, E., Chen, G.Z., Fray, D.J., 2004, Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts, *Electrochimica Acta*, 49, 2195-2208.
- Goto T., Araki Y. Hagiwara R., 2006, Oxygen gas evolution on the boron-doped diamond electrode in molten chloride system, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, 5–7.
- Habashi, F., 1997, *Handbook of extractive metallurgy*, Voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides, A.M. Abdelkader, K. Tripuraneni Kilby, A. Cox, and D. J. Fray (Eds.), ACS Publications Chemical Review, p. 2863-2886.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Herrmann S.D., Li S.X., Simpson M.F., Phongikaroon S., 2006, Electrolytic reduction of spent nuclear oxide fuel as part of an integral process to separate and recover actinides from fission products, *Separation Science and Technology*, 41, 1965–1983.
- Herrmann S.D., Li S.X., Sell D.A., Westphal B.R., 2007, Electrolytic reduction of spent nuclear oxide fuel: effects of fuel form and cathode containment materials on bench-scale operations, *Global 2007*, 758–762.
- Hirscher M., 2009, *Handbook of hydrogen storage*, Wiley, p.81.
- Hu D., Chen G.Z., 2017, *Advanced extractive electrometallurgy*, Springer Handbook of Electrochemical Energy, 814-824.
- Hu W.K., Denys R.V., Nwakwuo C.C., Holm T., Maehlen J.P., vd., 2013, Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  anode for Ni-metal hydride batteries, *Electrochimica Acta*, 96, 27–33
- Jafarbegloo M., Tarlani A., Mesbah A.W., Muzart J., Sahebdehfar S., 2016, NiO–MgO solid solution prepared by sol–gel method as precursor for Ni/MgO methane dry reforming catalyst: effect of calcination temperature on catalytic performance, *Catalysis Letters*, 146, 238–248.
- Jiao S., Fray D.J., 2010, Development of an inert anode in electrowinning in calcium chloride-calcium oxide melts, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41B, 74–79.
- Ji H.S., Ryu S.M., Jeong S.M., Cho S.W., 2010, Fast Electrochemical Synthesis of  $\text{NdNi}_5$  Hydrogen Storage Alloy in Molten Salt, *Chemistry Letters*, 42, 1182-1184.
- Joubert J.M., Latroche M., Cerny R., Percheron-Guegan A., Yvon K., 2002, Hydrogen cycling induced degradation in  $\text{LaNi}_5$  -type materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332, 208–214.
- Joubert J.M., Erny R.C., Latroche M., Percheron-Gue A., Yvonb K., 2005, Compressibility and thermal expansion of  $\text{LaNi}_5$  and its substitutional derivatives ( $\text{LaNi}_5\text{K}_x\text{M}_x$ ; M:Mn, Al, Co), *Intermetallics* 13, 227–231.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kadir K., Sakai T., Uehara I. 1997. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys;  $\text{RMg}_2\text{Ni}_9$  (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from  $\text{MgNi}_2$  Laves-type layers alternating with  $\text{AB}_5$  layer, *Journal of Alloys and Compounds*, 257, 115-121.
- Kadir K., Sakai T., Uehara I., 1999, Structural investigation and hydrogen capacity of  $\text{YMg}_2\text{Ni}_9$  and  $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{MgCa})\text{Ni}_9$  : new phases in the  $\text{AB}_2\text{C}_9$  system isostructural with  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ , *Journal of Alloys and Compounds*, 287, 264–270.
- Kado Y., Goto T., Hagiwara R., 2008, Electrochemical behaviour of oxide ion in a  $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  eutectic melt, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, 85–89.
- Kharton V.V., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Figueiredo F.M., vd., 2000, Mixed electronic and ionic conductivity of  $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$  (M : Ga, Cr, Fe or Ni) IV. effect of preparation method on oxygen transport in  $\text{LaCoO}_{3-d}$ , *Solid State Ionics*, 138, 135–148.
- Kilbi K.T., Jiao S., Fray D.J., 2010, Current efficiency studies for graphite and  $\text{SnO}_2$  based anodes for the electrodeoxidation of metal oxides, *Electrochimica Acta*, 55, 7126–7133.
- Kim D.M., Kang J.J., Lee J.Y., 1999, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, 583-592.
- Kleperis, J., Wojcik, G., Czerwinski, A., Skowronski, J., Kopczyk, M., vd., 2001, Electrochemical behavior of metal hydrides, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5, 229-24.
- Kohno T., Yoshida H., Kawashima F., Inaba T., Sakai I., vd., 2000, Hydrogen storage properties of new ternary system alloys:  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ ,  $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ ,  $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ , *Journal of Alloys and Compounds* 311, 5–7.
- Kurata M., Yahagi N., Kitawaki S., Nakayishi A. Fukushima M., 2008, Electrochemical reduction of  $\text{MO}_x$  pellets in molten lithium chloride based on a practical operating condition, *Nuclear Technology* 164, 433–441.
- Latroche M., Cuevas F., Hu W., Sheptyakov D., Denys R.V. vd., 2014, Mechanistic and kinetic study of the electrochemical charge and discharge of  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  by in situ powder neutron diffraction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 12162-12169.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Li S.L., Chen W., Luo G., Han X.B., Chen D.M., vd., 2012, Effect of hydrogen absorption/desorption cycling on hydrogen storage properties of a  $\text{LaNi}_{3.8}\text{Al}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}$  alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3268-3275.
- Liao B., Lei Y.Q., Chena L.X., Lub G.L., Pana H.G. vd., 2004a, Effect of Co substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$  ( $x = 0.1-0.5$ ) hydrogen storage electrode alloys, *Electrochimica Acta*, 50, 1057-1063.
- Liao B., Lei Y.Q., Chen L.X., Lu G.L., Pan H.G. vd., 2004b, Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x = 1.6-2.2$ ) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries, *Journal of Power Sources* 129, 358-367.
- Liu R.S., Zhang L., Sun X., Liu H., Zhang J., 2012, *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*, Wiley VCH, p175.
- Liu, J.J., Han S.M., Li Y., Zhang J.L., Zhao Y.M., vd., 2013, Effect of crystal transformation on electrochemical characteristics of La-Mg-Ni-based alloys with  $\text{A}_2\text{B}_7$ -type super-stacking structures, *International journal of hydrogen energy*, 38, 14903-14911.
- Liu J.J., Li Y., Han D., Yang S., Chen X., vd., 2015a, Shumin Han, Electrochemical performance and capacity degradation mechanism of single-phase La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys, *Journal of Power Sources*, 300, 2015, 77-86.
- Liu J.J., Han S.M., Li Y., Yang S.Q., Zhang L., vd., 2015b, Effect of Al incorporation on the degradation in discharge capacity and electrochemical kinetics of La-Mg-Ni based alloys with  $\text{A}_2\text{B}_7$ -type super-stacking structure, *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 778-787.
- Liu X., Hu M., Bai C., Lv X., 2017, Effect of electrical conductivity and porosity of cathode on electro-deoxidation process of ilmenite concentrate, *Rare Metal Materials and Engineering*, 46, 1176-1182.
- Liu Z.Y., Yan X.L., Wang N., Chai Y.J., Hou D.L., 2011, Cyclic stability and high rate discharge performance of  $(\text{La,Mg})_5\text{Ni}_{19}$  multiphase alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4370-4374.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Lizuka M., Inoue T., Ougier M., Glatz, J.P., 2007, Electrochemical reduction of (U, Pu) O<sub>2</sub> in molten LiCl and CaCl<sub>2</sub> electrolytes, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44, 801–813.
- Mohandas, K.S., 2013, Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*, 122, 4, 195-212.
- Mohandas K.S., Fray D.J., 2004, Removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis: an overview, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 57, 579-592.
- Mohandas, K.S., Fray, D.J., 2009, Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 40B, 685–699.
- Mohandas K.S., Fray D.J., 2011, Novel electrochemical measurements on direct electro deoxidation of solid TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in molten calcium chloride medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 321-336.
- Mohandas K.S., Shakila L., Sanil N., Vishnu D.S., Nagarajan K., 2011, Studies on the electrochemical deoxidation of uranium oxide in molten calcium chloride, *Proceedings of Fray International Symposium on 'Metals and Materials Processing in a Clean Environment'*, 3, 239–252.
- Nagell M.U., Kumar S., Sørby M.H., Fjellvåg H., Sjøstad A.O., 2015, Structural and magnetic aspects of La<sub>4</sub>(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1), *Phase Transitions*, 88, 979-990.
- Nakamura J., Iwase K., Hayakawa H., Nakamura Akiba Y., 2009, Structural study of La<sub>4</sub>MgNi<sub>19</sub> hydride by in situ X-ray and neutron powder diffraction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 5853-5959.
- Negri, S.D., Giovannini, M., Saccone, A., 2007, Phase relationships of the La-Ni-Mg system at 500 °C from 66,7 to 100 at. % Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, 439, 109-113.
- Nohira T., Yasuda K., Ito Y., 2003, Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon oxide to silicon, *Nature Materials*, 2, 397–401.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Nwakwuo C.C., Holm T., Denys R.V., Hu W., Maehlen J.P. vd., 2013, Effect of magnesium content and quenching rate on the phase structure and composition of rapidly solidified  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  metal hydride battery electrode alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 555, 201–208.
- Oesterreicher H., Clinton J., Bittner H., 1976, Hydrides of La-Ni compounds, *Materials Research Bulletin*, 11, 1241-1247.
- Oesterreicher H., Ensslen A., Kerlin A., Bucher E., 1980, Hydriding behavior in Ca/1bMg/1bNi/1bB H, *Materials Research Bulletin*, 15, 275.
- Okabe T. H., Deura, T. N., Oishi, T., Ono, K., Sadoway, D., 1996, Electrochemical deoxidation of yttrium-oxygen solid solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 237, 150-154.
- Okabe T.H., Ikezawa M., Suzuki R.O., Oishi T., Ono K., 1990, Preparation of TiAl and  $\text{Ti}_3\text{Al}$  powders by calciothermic reduction of oxides, *Journal of Iron Institute of Japan (Proc Annual Meeting of the Iron)*, 3, 101.
- Okabe T.H., Oishi T., Ono K., 1992, Deoxidation of titanium aluminide by Ca-Al alloy under controlled aluminum activity, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 23, 583.
- Okabe T.H., Oishi T., Ono K., 1993, Electrochemical deoxidation of titanium, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 24, 449.
- Okabe T.H., Suzuki R.O., Oishi T., Ono K., 1991, Preparation of extra low oxygen titanium by calcium halide flux deoxidation, *Journal of Iron Institute of Japan*, 77, 93.
- Ovshinsky S.R., Fetcenko M.A., 2001, Development of high catalytic activity disordered hydrogen-storage alloys for electrochemical application in nickel–metal hydride batterie, *Applied Physics A*, 72, 239–244.
- Pan H., Liu Y., Gao M., Wang Q., 2011, Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4743.
- Park W., Kim J.K., Hur J.M., Choi E.Y., Im H.S., vd., 2013, Application of a boron-doped diamond (BDD) electrode as an anode for electrolytic reduction of  $\text{UO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{LiCl}$ – $\text{KCl}$  molten salt, *Journal of Nuclear Materials*, 432, 175–181.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Park S.B., Park B.H., Jeong S.M., Hur J.M., Seo C.S. vd., 2006, Characteristics of an integrated cathode assembly for the electrolytic reduction of uranium oxide in a LiCl–Li<sub>2</sub>O molten salt, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268, 489–495.
- Percheron-Guégan A., Lartigue C., Achard J., 1985, Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted LaNi<sub>5</sub> compounds, *Journal of the Less Common Metals*, 109, 287-309.
- Perry G.S., McDonald L.G., 1985, Role of CaCl<sub>2</sub> in the reduction of PuO<sub>2</sub>, *Journal of Nuclear Materials*, 130, 234-241.
- Peterson D.T., Hinkebein J.A., 1959, Equilibria in the reaction of barium with calcium chloride, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1360.
- Qiu G.H., Wang D.H., Jin X.B., Chen G.Z., 2006, A direct electrochemical route from oxide precursors to the terbium-nickel intermetallic compound TbNi<sub>5</sub>, *electrochimica Acta*, 51, 5785-5793.
- Roine A., 2002, HSC Chemistry, Version 5.1, Outokumpu Research, Pori Oy, Finland.
- Ruiz F.C., Castro E.B., Peretti H.A. Visintin A., 2010, Study of the different Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> phases of Zr-based AB<sub>2</sub> materials, *Journal of International Hydrogen Energy*, 35, 9879-9887.
- Sakamura Y., 2012, Determination of E–pO<sup>2-</sup> diagram for lanthanum in LiCl melt at 923 K, *Electrochimica Acta*, 80, 308–315.
- Sakamura Y., Omori T., 2008, Electrolytic reduction and electrorefining of uranium for developing the pyrochemical reprocessing of oxide fuels, *International Pyroprocessing Research Conference -2 (IPRC-2)*, Jeju Island, Republic of Korea.
- Sakai T., Oguro K., Miyamura H., Kuriyama N., Kato A., Ishikawa H. 1991. Some factors affecting the cycle lives of LaNi<sub>5</sub>-based alloy electrodes of hydrogen batteries, *Journal of the Less-Common Metals*, 161: 193-202.
- Schwandt, C., Doughty, G.R., Fray, D.J., 2010, The FFC-Cambridge process for titanium metal winning, *Key Engineering Materials*, 436, 13-25.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Schwandt, C., Fray, D.J., 2005, Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride, *Electrochimica Acta*, 51, 1, 66–76.
- Schwandt, C., Fray, D.J., 2007, The electrochemical reduction of chromium sesquioxide in calcium chloride under cathodic control, *Zeitschrift für Naturforschung.*, 62, 655–670.
- Sharma R.A., 1970, Solubilities of calcium in liquid calcium chloride in equilibrium with calcium-copper alloys, *Journal of Physical Chemistry*, 74, 3896-3900.
- Shen Y., Zhang J., 2017, E-pO<sup>2-</sup> diagram for rare earth elements in molten salt, *Journal of Rare Earths*, 35, 187.
- Si T., Zhang Q., Liu N., 2008, Phase structure and electrochemical properties of laser sintered La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub> hydrogen storage electrode alloys, *Journal of Rare Earths*, 26, 598.
- Silva G.R.O., Santos J.C., Martinelli D.M.H., Pedrosa A.M.G.P., Souza M.J.B., 2010, Synthesis and Characterization of LaNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Perovskites via Complex Precursor Methods, *Materials Sciences and Applications*, 1, 39-45.
- Slepski P., Darowicki K., Kopczyk M., Sierczynska A., Andrearczyk K., 2010, Electrochemical impedance studies of AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloy, *Journal of Power Sources*, 195, 2457–2462.
- Solak N., 2007, Interface Stability in Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Applications, PhD. Thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, p48.
- Song Q., Xu Q., Li S., Qi Y., Ni Z., vd., 2015, Direct Electrolytic preparation of RENi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (RE = La, Ce, Pr, and Nd) from rare-earth oxides in molten CaCl<sub>2</sub>-NaCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 175 – 184.
- Suzuki R.O., Inoue S., 2003, Calciothermic reduction of titanium oxide in molten CaCl<sub>2</sub>, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34, 277-285.
- Takeshita T., Wallace W.E., Craig R.S., 1974, Solubility of hydrogen in RCO<sub>3</sub> compounds, *Inorganic Chemistry*, 13, 2283-2284.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tan S., 2011, Direct synthesis of hydrogen storage alloys from their oxides, PhD. Thesis, Middle East Technical University.
- Tanbir, K., Ghosh, M.P., Singh, R.K., 2019, Effect of doping different rare earth ions on microstructural, optical, and magnetic properties of nickel–cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-9.
- Tang D., Yin H., Cheng X., Xiao W., Wang D., 2016 Green production of nickel powder by electroreduction of NiO in molten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *International journal of hydrogen energy*, 41, 18699-18705.
- Threadgill W.D., 1965, The calcium chloride-calcium oxide fused salt electrolytic system: solubilities, metal contents, and freezing points, *Journal of Electrochemical Society*, 112, 632-633.
- Tliha M., Mathlouthi H., Lamloumi J., Percheron-Guegan A., 2007, AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloy used as anodic materials in Ni-MH batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 436, 221–225.
- Tliha M., Boussami S., Mathlouthi H., Lamloumi J., Percheron-Guegan A., 2010, Electrochemical characteristics of AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 559–564.
- Vishnu, D.S., Sanil, N., Shakila, L., Pannerselvam, G., Sudha, R., vd., 2013. A study of the reaction pathways during electrochemical reduction of dense Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pellets in molten CaCl<sub>2</sub> medium, *Electrochimica Acta*, 100, 51–62.
- Wallace W.E., Karlcek R.F., Imamura Jr., Imamura H., 1979, Mechanism of Hydrogen Absorption by LaNi<sub>5</sub>, *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 1708-1712.
- Wang D., Jin X., Chen G.Z., 2008, Solid state reactions: an electrochemical approach in molten salts, *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C*, 104, 189-234.
- Wan C., Denys R.V., Yartys V.A., 2016, In situ neutron powder diffraction study of phase-structural transformations in the La-Mg-Ni battery anode alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 210-216.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Wang B.X., Bhagat R., Lan X.Z., Dashwood R.J., 2011, Production of Ni-35Ti 15Hf Alloy via the FFC Cambridge Process, *Journal of The Electrochemical Society*, 158, 595-602.
- Wang D., Xiao W., 2013 Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts, *molten Salts Chemistry from lab to applications*, Elsevier, p173-p174.
- Ward R.G., Hoar T.P., 1961, The electrolytic removal of oxygen, sulfur, selenium and tellurium from molten copper, *Journal of Institute of Metals*, 6-12.
- Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D., 1969, CaCl<sub>2</sub>-rich region of the CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO system, *Journal of Chemical Engineering Data*, 14, 250-252.
- Willems J.J.G., Buchow K.H.J. 1987. From Permanent Magnets to Rechargeable Hydride Electrodes, *Journal of the Less-Common Metals*, 129: 13-30.
- Wronski Z.S., Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy sources, *International Materials Review*, 2001, 46, 1-46.
- Xiao W., Jin X.B., Deng Y., Wang D.H., Chen G.Z., 2007, Three-phase interlines electrochemically driven into insulator compounds: A penetration model and its verification by electroreduction of solid AgCl, *Chemistry – A European Journal*, 13, 604-612.
- Yan X.Y., Fray D.J., 2005, Electrosynthesis of NbTi and Nb<sub>3</sub>Sn superconductors from oxide precursors in CaCl<sub>2</sub>-based melts, *Advanced Functional Materials*, 15, 1757-1761.
- Yan, X.Y., Fray, D.J., 2009, Synthesis of niobium aluminides by electro-deoxidation of oxides, *Journal of Alloys and Compounds* 486, 154–161.
- Yartys V., Denys R., 2015, Structure–properties relationship in RE<sub>3x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>9</sub>H<sub>10–13</sub> (RE: La,Pr,Nd) hydrides for energy storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 412-418.
- Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Ogata Y.H., 2007, Direct electrolytic reduction of solid SiO<sub>2</sub> in molten CaCl<sub>2</sub> for the production of solar grade silicon, *Electrochimica Acta*, 53, 106.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Yin H., Gao L., Zhu H., Mao X., Gan, F., vd., 2011a. On the development of metallic inert anode for molten  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  system, *Electrochimica Acta*, 56, 3296–3302.
- Yin H. Y., Tang D. Y., Zhu H., Zhang Y., Wang D. H., 2011b, Production of iron and oxygen in molten  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  by electrochemically splitting  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  using a cost affordable inert anode, *Electrochemistry Communications.*, 13, 1521-1524.
- Yuan B.Y., Kongstein O.E., Haarberg G.M., 2009, Electrowinning of iron in aqueous alkaline solution using a rotating cathode, *Journal of Electrochemical Society*, 156, 64-69.
- Zaistev A.I., Mogutnov B.M., 2001, Thermodynamics of  $\text{Ca-CaO-CaF}_2$  System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32, 305.
- Zhang F., Luo Y., Deng A., Tang Z., Kang L., vd., 2006, A study on structure and electrochemical properties of  $(\text{La, Ce, Pr, Nd})_2\text{MgNi}_9$  hydrogen storage electrode alloys, *Electrochimica Acta*, 52, 24–32.
- Zhang J., Zhou G., Chen G., Latroche M., Percheron-Guegan A., 2008, Relevance of hydrogen storage properties of  $\text{ANi}_3$  intermetallics ( $\text{A} = \text{La, Ce, Y}$ ) to the  $\text{ANi}_2$  subunits in their crystal structures, *Acta Materialia*, 56, 5388–5394.
- Zhang Q.A., Fang M.H., Si T.Z., Fang F., Sun D.L., vd., 2010, Phase stability, structural transition, and hydrogen absorption-desorption features of the polymorphic  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  compound, *The Journal of Physical Chemistry C*, 11686-11692.
- Zhao B.J., Lu X.G., Li C.H., Zhong Q.D., 2009, Direct electrochemical reduction of  $\text{NiO-CeO}_2$  powder for preparation of  $\text{CeNi}_5$  alloy by solid-oxygen-ion conducting membrane process, *Acta Metallurgica Sinica*, 45, 1255.
- Zhao B., Lu X., Zhong Q., Li C., Chen S., 2010, Direct electrochemical preparation of  $\text{CeNi}_5$  and  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$  alloys from mixed oxides by SOM process, *Electrochimica Acta*, 55, 2996–3001.
- Zhou X., Young K., West J., Regalado J., Cherisol K., 2013, Degradation mechanisms of high-energy bipolar nickel metal hydride battery with  $\text{AB}_5$  and  $\text{A}_2\text{B}_7$  alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 373–377.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Zhu, Y., Wang, D., Ma, M., Hu, X., Jin, X., vd., 2007, More affordable electrolytic LaNi<sub>5</sub>-type hydrogen storage powders, Chemical Communications, 2515-2517.

## ÖZGEÇMİŞ

14.10.1985 tarihinde doğan Nurten Başak Dürger T.C. vatandaşıdır. İlk, orta ve lise öğrenimini Balıkesir’de tamamladı. 2008 yılında Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü lisans programını, 2010 yılında Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilimdalı yüksek lisans programını bitirdi. 2009 ile 2015 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi’nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2015 yılından beri özel bir firmada Ar-Ge şefi olarak görev almaktadır.