

Titanyum, Zirkonyum ve Lantanyum Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımlarının
Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi ve Elektrot Performansının Belirlenmesi

Tuğba Orbay

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2020

Production of Titanium, Zirconium and Lanthanum Based Hydrogen Storage Alloys by
Electro-deoxidation Technique and Determination of Electrode Performance

Tuğba Orbay

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Metallurgical and Materials Engineering

December 2020

Titanyum, Zirkonyum ve Lantanyum Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımlarının
Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi ve Elektrot Performansının Belirlenmesi

Tuğba ORBAY

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 ANIK

Bu Tez ESOGÜ BAP tarafından “201215D04” no’lu proje çerçevesince desteklenmiştir

Aralık 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa ANIK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Titanyum, Zirkonyum ve Lantanyum Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi ve Elektrot Performansının 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 çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 26/11/2020

Tuğba ORBAY

İmza

ÖZET

Bu araştırmada, titanyum zirkonyum esaslı $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımları ile AB_5 tipi hidrojen depolama alaşımı $LaNi_5$ ve $La_{(1-x)}Ti_xNi_5$ (x : ; 0,33; 0,5) alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretimi ve elektrot performansının belirlenmesi incelenmiştir.

$Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımları $CaCl_2$ elektrolitinde $900^\circ C$ 'de elektro-deoksidasyon yöntemi ile sentezlenmiş ve sentezlenen alaşımın elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri gözlenmiştir. X-ışını kırınım pikleri, $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımı için hazırlanan TiO_2-ZrO_2-NiO karışımındaki stokiyometrik oksitlerin 5 saatlik elektro-deoksidasyon işleminin sonunda Ti_3O_5 , $CaTiO_3$, $CaZrO_3$, Ni ve Ti_2O_3 yapılarının elde edildiğini göstermiştir. Elektro-deoksidasyon süresinin 10 saate uzatılması, TiO oluşumlarına ve Ti_2Ni fazına neden olmakla birlikte 24 saatlik elektro-deoksidasyondan sonra elde edilen alaşım denge Ti_2Ni faz yapısıyla ve içindeki çözünmüş Zr 'nin maksimum miktarı elde edildiği görülmüştür. Sentezlenen alaşımın maksimum deşarj kapasitesi 200 mAhg^{-1} elde edilmiştir. şarj / deşarj çevrim sürelerinin artmasıyla birlikte deşarj kapasitesi ciddi miktarlarda azaldığı ve bu azalmanın açıklanabilmesi için çeşitli DOD'larda elde edilen EIS verilerine göre, Ti_2Ni alaşımının elektrot performansındaki hızlı bozulmanın, elektrot yüzeyindeki gelişmiş bariyer oksit katmanına bağlı olduğu görülmüştür.

AB_5 tipi hidrojen depolama alaşımı, $LaNi_5$ elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilmiş ve deşarj kapasitesi 223 mAhg^{-1} elde edilmiştir. $LaNi_5$ alaşımının, deşarj kapasitenin artırılması amacıyla titanyum ilave edilerek elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilen $La_{(1-x)}Ti_xNi_5$ (x : 0,33, 0,5) alaşımlarının deşarj kapasitesine katkı sağlamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektro-deoksidasyon, hidrojen depolama, Ti-Ni alaşımları, La-Ti-Ni alaşımları.

SUMMARY

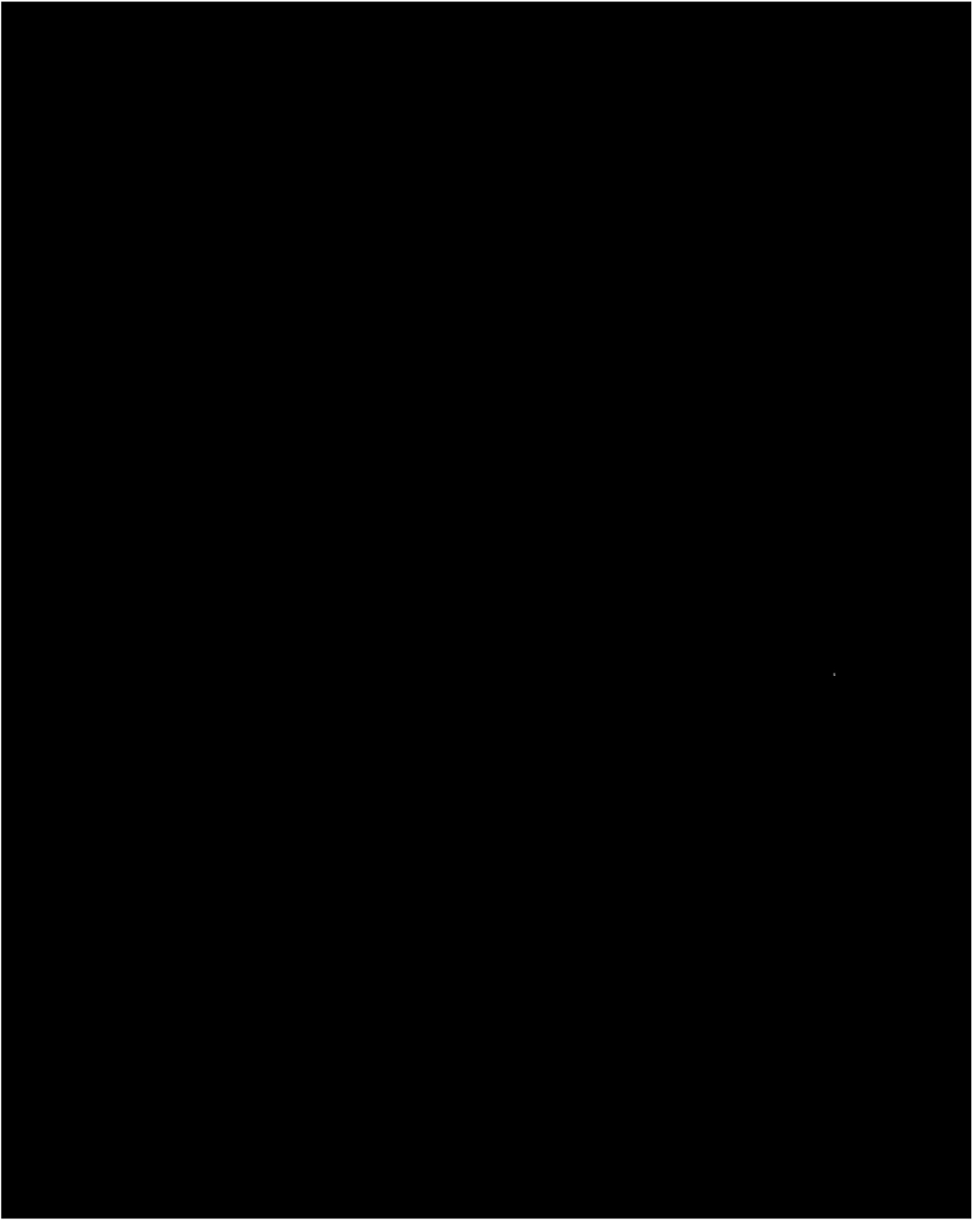
In this research, titanium-zirconium-based ($\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}$ and $\text{Ti}_{1.85}\text{Zr}_{0.15}\text{Ni}$) and AB₅ type hydrogen storage alloys (LaNi_5 and $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x : ; 0,33; 0,5)) were synthesized by the electrodeoxidation method and their hydrogen storage characteristics were determined

$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}$ and $\text{Ti}_{1.85}\text{Zr}_{0.15}\text{Ni}$ alloys were synthesized in the molten CaCl_2 electrolyte at 900°C. The X-ray diffraction peaks indicated that the stoichiometric oxides in TiO_2 - ZrO_2 - NiO mixture reduced to Ti_3O_5 , CaTiO_3 , CaZrO_3 , Ni and Ti_2O_3 within 5 h electro-deoxidation process. Extension of the electro-deoxidation time to 10 h caused formations of TiO and equilibrium Ti_2Ni phase. After 24 h electro-deoxidation the target alloy consisted of equilibrium Ti_2Ni phase structure with the maximum amount of dissolved Zr was obtained. It was observed that the synthesized alloy had maximum discharge capacity of 200 mAhg^{-1} . Upon increase in the charge/discharge cycles, however, the discharge capacity decayed sharply. According to the gathered EIS data at various depth of discharges, the rapid degradation in the electrode performance of Ti_2Ni alloy was attributed to the development of the barrier oxide layer on the electrode surface.

LaNi_5 , which is AB₅ type hydrogen storage alloy, was synthesized by electrodeoxidation method and it showed 223 mAhg^{-1} discharge capacity. Replacing the part of La with Ti $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x : 0,33, 0,5) however, did not contribute to the hydrogen storage performance of this alloy.

Keywords: Electro-deoxidation, Hydrogen storage, Ti-Ni alloys, La-Ti-Ni alloys.

TEŞEKKÜR



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ELEKTRODEOKSİDASYON PROSESİ	4
2.1. Elektro-Deoksidasyon Proses Parametreleri	5
2.1.1. Elektrolit seçimi	5
2.1.2. Termodinamik ve mekanik hususlar	6
2.1.3. Sıcaklık.....	10
2.1.4. Uygulanan potansiyel.....	11
2.1.5. Elektro-deoksidasyon süresi.....	11
2.1.6. Pota ve elektrot seçimi	11
2.2. Elektro-deoksidasyon Mekanizması.....	13
2.3. Üç Faz Ara Hattı.....	14
2.4. Elektro-deoksidasyon Prosesinin Avantajları	20
2.5. Elektro-deoksidasyon Deneylerinde Çevrimsel Voltametri.....	22
3. HİDROJEN DEPOLAMA	23
3.1. Nikel-Metal Hidrür Piller	23
3.2. Hidrojen Depolama Aşamaları	25
3.3. Titanyum eklenmesinin Hidrojen Depolama Aşamalarına Etkisi	29
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	31
4.1. Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Alaşım Üretimi	31
5. MATERYAL VE YÖNTEM	41
5.1. Elektro-deoksidasyon Deney Tasarımı	41

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1.1. Metal oksit peletlerin hazırlanması	42
5.1.2. Elektrolitin hazırlanması	43
5.1.3. Ön elektroliz ve elektro-deoksidasyon deney koşulları	43
5.1.4. Numunelerin temizlenmesi	45
5.1.5. Hidrojen depolama	45
5.1.6. Karakterizasyon.....	46
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
6.1. $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ Alaşımının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi	47
6.1.1. Ergimiş tuz elektrolizi	47
6.1.2. $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi	49
6.2. $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ Alaşımının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi.....	55
6.2.1. Ergimiş tuz elektrolizi	56
6.2.2. $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi	57
6.2.3. Üretilen $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımın hidrojen depolama karakteristikleri	60
6.3. $LaNi_5$ Alaşımının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi	63
6.3.1. Ergimiş tuz elektrolizi	63
6.3.2. $LaNi_5$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi	65
6.3.3. $LaNi_5$ alaşımının hidrojen depolama özellikleri	70
6.4. $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$ ve $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi.....	71
6.4.1. $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi.....	72
6.4.2. $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi.....	77
6.4.3. $LaNi_5$ ve $La(Ti_xNi_{1-x})_5$ ($x: 0,33; 0,5$) Alaşımlarının Hidrojen Depolama Karakteristikleri.....	82
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	86
ÖZGEÇMİŞ	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. FFC Cambridge prosesinin şematik resmi.	5
2.2 FFC Cambridge prosesi için deney tasarımları. a)Peletler herhangi bir tele bağlı olmadan titanyum potanın zemininde, b)Peletler metal tele bağlı olarak potaya temas etmeden ergimiş tuzun içerisinde grafit potada, c) Peletler metal çubuğa bağlı bir metal kutunun içerisine yerleştirilmiş ergimiş tuzun içerisinde grafit potada, d) Pelet Mo Meş sarılı durumda tele bağlanmış şekilde ergimiş CaCl ₂ banyosunda inert anot kullanılmış durumda.	12
2.3 Silindirik oksit peletin üç faz ara hattı ilerleme mekanizmasının şematik gösterimi. a) ergimiş tuz içerisine daldırılan tele bağlı oksit pelet b) tel merkezinden yüzey boyunca üç faz ara hattının ayılması maksimum akıma ulaşılan kadar c) pelet içinde üç faz ara hattının ilerlemesi (akımın düz olduğu konum).....	15
2.4 Metal oksit ve elektrolit ara yüzeyindeki elektron ve oksijen transferi (3PI)	17
2.5 Metal oksidin elektro indirgenmesinde oksit yüzey alanının yeniden oluşumu metal atomlarının yerleşmesinin şematik gösterimi.....	17
2.6 Metal oksit tanelerinin devamlı ve ardışık metalleşmesinin şematik gösterimi.....	18
2.7.(a)Elektro-deoksidasyon deney sonrası ergimiş tuzun üstten fotoğrafı (b)Katılaşmış ergimiş tuzun yüzeyindeki karbonun optik mikroskop görüntüsü (c) CaO ₂ Grafit anotta büyüyen CO ₂ kabarcıklarının oluşturduğu döküntü (d) Erimiş CaCl ₂ çözeltisinde bir metal oksidin (MO _x) elektro-deoksidasyonu sırasında hem gaz hem de sıvı fazlar yoluyla anottan katoda karbon taşınması mekanizması.	20
2.8.LaNi ₅ alaşımı için geleneksel ve elektro-deoksidasyonla üretiminin karşılaştırılması	21
3.1 (a) Ni-MH pil mekanizması elektrokimyasal reaksiyonlarının, (b) Elektrokimyasal yük transferi sonucu hidrür oluşum ve ayrışma işlemi şematik gösterimi.....	25
3.2.LaNi ₅ yüzey fazlarının şematik gösterilmesi.....	28

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1.Na ₂ Ti ₃ O ₇ 'nin akım-zaman grafiği. (b)Ergimiş CaCl ₂ çözeltisi içerisinde Na ₂ Ti ₃ O ₇ 'nin elektro-deoksidasyonun ilerlemesinin şematik gösterimi.....	39
4.2.Ergimiş CaCl ₂ çözeltisi içerisinde Na ₂ Ti ₃ O ₇ 'nin elektro-deoksidasyonun işleminin şematik gösterimi	39
5.1. (a) Elektro-deoksidasyon deney tasarımı b) Hücre görüntüsü c) Pota görüntüsü.	41
5.2. a) Sinterlenmiş numuneler b) sinter numunesi yakın görüntüsü c)sinter sonrası deneye hazır katot tasarımı.	42
5.3. Elektro-deoksidasyon deneylerinde kullanılan elektrolitin çalışma sıcaklığına ilerleyen kurutma adımları.	43
5.4. Kuvars hücre şematik gösterimi.	44
5.5.Hidrojen Depolama Deney Düzeneği (Gamry model Referans 3000 potansiyostat/galvanostat unite ve üç elektrotlu hücre).	46
6.1. (a) Ti _{0,5} Zr _{0,5} Ni Alaşımının ön elektroliz işleminde (b) 24 saatlik elektro deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.....	48
6.2. Sinterlenmiş numune, 1 saat ve 3 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.	50
6.3. 6 saat ve 9 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri. ...	51
6.4. 12 saat, 18 saat ve 24 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.	51
6.5. (a) 700°C'de Ti-Zr-Ni üçlü faz diyagramı. (b) NiTi-NiZr diagramın bir bölümü.....	52
6.6. Toz morfolojileri: (a) Sinterlenmiş numune ile (b) 3 saat (c) 6 saat	53
6.7. Elektro-deoksidasyon deneylerinde a) deney öncesi b) deney sonrası potanın görünümü.	54
6.8. (a) NiTi ₂ – NiZr ₂ faz diyagramı. (b)700°C için Ti-Zr-Ni üçlü faz diyagramı	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ Alaşımının (a) Ön elektroliz işleminde (b) 24 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.....	56
6.10. Sinterlenmiş numune, 1 saat ve 5 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.	57
6.11. 10, 15 ve 24 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X- Işın desenleri.	58
6.12. Toz morfolojileri: (a) Sinterlenmiş numune ile (b) 24 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numuneler.	60
6.13. elektro-deoksidasyonla üretilen Ti_2Ni alaşımının şarjdeşarj çevrim sayısına bağlı olarakdeşarj kapasitesindeki değişim.	61
6.14. 24 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin deneysel ve hesaplanmış empedans grafikleri.	62
6.15. Lantanyum-Nikel ikili faz diyagramı (Okamoto, 2020).	63
6.16. (a) Ön elektroliz işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi (b) 20 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.....	64
6.17. $1200^{\circ}C$ 'de farklı sürelerde uygulanan sinter işleminin XRD sonuçları.	65
6.18. Sinterlenmiş numune ile 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.	67
6.19. 8, 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışını desenleri.	67
6.20. $830^{\circ}C$ 'de elektro-deoksidasyon işlemi uygulanan $LaNi_5$ alaşımının; (a) $1200^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenmiş, (b) 2 saat, (c) 6 saat, (d) 10 saat, (e) 15 saat ve (f) 20 saat elektro-deoksidasyon işlemi uygulanan numunelerin SEM görüntüleri.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.21. (a) Sinterlenmiş ve (b) 20 saat elektro-deoksidasyon numunelerinin EDS sonuçları.....	69
6.22. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilmiş LaNi_5 alaşımının 1, 7, 13 ve 30 çevrimlerdeki şarj/deşarj eğrileri.....	70
6.23. LaNi_5 alaşımının elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezleme adımları.....	71
6.24. Lantanyum-Titanyum-Nikel üçlü faz diyagramı.....	72
6.25. $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ alaşımının elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezleme adımları.	74
6.26. Sinterlenmiş numune ile 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.	74
6.27. 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.....	75
6.28. (a) 2 saat (b) 4 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ kesit deney numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	75
6.29. Toz morfolojileri: (a) Sinterlenmiş numune ile (b) 2 saat (c) 4 saat (d) 8 saat (e) 15 saat ve (f) 20 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numuneler.	76
6.30. Sinterlenen $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının X-ışın desenleri.....	77
6.31. 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.....	79
6.32. 10, 15, 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.	79
6.33. $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımının elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezlemesinin şematik gösterimi.	80
6.34. $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretiminde Sinter Fazlarının Karşılaştırılması.	81
6.35. $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretiminde 20 saatlik Elektro-deoksidasyon Sonucunda Oluşan Fazların Karşılaştırılması.	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**Sekil****Sayfa**

- 6.36. 20 saat elektro-deoksidasyon sonucunda üretilen LaNi_5 , $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının şarj-deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri..... 83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 900°C’de ergimiş CaCl ₂ çözeltisi içerisinde elektrot potansiyelleri (Ca/Ca ⁺²)	8
3.1. AB ₅ -tip hidrojen depolama alaşımlarından bazılarının hidrojen depolama kapasiteleri.....	26
3.2. Elementlerin AB ₅ tip hidrojen depolama alaşımlarının üzerindeki etkileri.	28
6.1. Farklı sitokiyometrideki Ti-Zr-Ni alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazlar.	59
6.2. LaNi ₅ alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazlar.	71
6.3. La _{0,5} Ti _{0,5} Ni ₅ ve La _{0,67} Ti _{0,33} Ni ₅ alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazlar.	82

SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ**Simge****Açıklama**

V	Volt
h	Saat
Å	Angstrom
M	Molar
% at.	% atomik
% wt.	% ağırlık

Kısaltmalar**Açıklama**

XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
CV	Çevrimsel Voltametri
EDX	Enerji Dağılım Spektrometresi
PEG	Polietilen glikol
PVA	Polivinil alkol
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Birleşik Komitesi
ICDD	Uluslararası Kırınım Veri Merkezi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
DOD	Deşarj Derinliği
3PI	Üç Faz Ara Hattı
PRS	Gözeneklilik Modeli

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, nasıl kullanıldığı nasıl karşılandığı ve nasıl elde edildiği gibi önemli başlıklarla sürdürülebilir kalkınma hedefine ulaşmada ciddi bir yere sahip olmakla birlikte; özellikle toplumların enerji ihtiyacının karşılanmasında hangi enerji kaynaklarının kullanıldığı ekonomik ve çevresel açıdan ciddi önem taşımaktadır. Hidrojen enerjisi pek çok yönden bakıldığında önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Aslan v.d, 2008). Hidrojen temiz bir yakıt olması, ısı değeri günümüzde yaygın kullanılan petrolden üç kat daha yüksek olmasına rağmen, üretim maliyeti pek çok yakıt kaynağından oldukça fazladır. Bu sebeple yakıt olarak kullanılacak hidrojenin depolama yönteminin düşük maliyetli olması istenilmektedir (Zhou.,2005).

Yakın gelecekte fosil enerji kaynaklarının tükenebileceği düşüncesiyle, mevcut metalurji endüstrisinin büyük ölçüde minerallerin kendi metallerine karbotermik olarak indirgenme işlemine dayanması gibi sebeplerle, gelecekte düşük maliyetli karbon elde edilememesiyle birlikte (örneğin kömür ve doğal gaz) metal üretiminin, pahalı ve karşılanamaz hale geleceğini düşündürmektedir. Dünyada üretimin devam edebilmesi, metal tedarikinin sürdürülebilirliğinin sağlanmasıyla mümkün olmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan yararlanabilen alternatif süreçler geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. (Metal oksit bazlı minerallerin karbotermik indirgenmesinde kullanılan karbon iki işlevi bulunmaktadır. Birincisi, mineralleri metallere indirmek için gereken elektronları sağlamaktadır ve ikincisi indirgemeyi sağlamak için enerji (ısı) sağlamak için oksijen ile reaksiyona girmektedir. Metal oksitlerin indirgenmesinde kullanılan karbonun bu iki rolü, yenilenebilir enerjilerin elektriğe dönüştürülmesinin doğrudan ürünü olan elektronlar tarafından sağlanabilmektedir. Başka bir deyişle, yenilenebilir çağda tamamı olmasa bile, pek çok karbotermik indirgeme süreçleri doğrudan veya dolaylı elektrolitik süreçlerle değiştirileceği yapılan çalışmalarla desteklenmektedir (Chen., 2013).

Hidrojen gazı, sıvı ve katı halde depolanabilmektedir. Havadan hafif olan hidrojen gazını depolamak için çok büyük depolama gereçlerinin gerekli olduğu açıktır. Bu nedenle çok yüksek basınç altında depolamak en makul yol olarak görülmektedir. Ancak yüksek seviyede güvenlik tedbirlerini de beraberinde gerektirmektedir. Sıvılaştırılmış hidrojen kullanımı hem depolama hacmi hem de kolay taşınım açısından çok daha avantajlıdır. Bununla birlikte hidrojenin sıvılaştırılabilmesi için çok fazla enerji harcanması gerekmektedir ve uzay programı gibi ekonominin ikinci planda tutulduğu alanlarda tercih edilmektedir (Winter, 2009).

Hidrojenin katı halde depolanması hiçbir güvenlik tedbiri gerektirmediği için diğer iki yöntemle göre daha avantajlıdır. Bazı metallerle hidrojen reaksiyona girerek metal hidrür oluşturmaktadır. Metal hidrür oluşum sürecinde çok küçük boyutlu atomik hidrojen metalin kristal yapısına yayılmakta ve böylece metal bünyesinde depolanmış olmaktadır.

Hidrojen depolamada yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sebebiyle, metal hidrürler ön plana çıkmaktadır. Ancak şarj edilebilir nikel-metal hidrür (Ni-MH) pillerde, nikel elektrot pil kapasitesini belirlemektedir (Zhao vd., 2009; Garche, 2009). Ni-MH piller arasında AB₅ (CaCu₅ tipi) hidrojen depolama alaşımları ile ilgili literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır (Wronski vd., 2001; Cuevas vd., 2001; Zhou vd., 2013; Liang vd., 2001; Song vd., 2015; Tliha vd., 2014; Slepski v d., 2009; Kim vd., 1999; Ovshinsky ve Fetcenko, 2001; Wang vd., 2008; Ruiz vd., 2010; Han vd., 2005). AB₅ tipi hidrojen depolama metal hidrürlerinin deşarj kapasitesi teorik olarak 372 mAs^g⁻¹ hesaplanmaktadır (Zhang vd., 2006). AB₅ tipi hidrojen depolama alaşımlarının gerçekte bundan çok daha düşük kapasitelere sahip olmaları sebebiyle, LaNi₅ hidrojen depolama alaşımına Al, Co, Mn, Ti, Mo, Fe metallerinin ilavesiyle elde edilen alaşımın hidrojen depolama kapasiteleri ve çevrim kararlılıklarının geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Elektrometalurji, minerallerden metal elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan pirometalurji yöntemi ile karşılaştırıldığında (özellikle karbotermik indirgeme yoluyla), pek çok açıdan avantajlı olduğu düşünülmektedir. Bu avantajlar; daha basit bir cihaz gereksinimi, daha fazla işlem verimliliği, ürün kalitesinin kontrol edilmesi ve daha düşük çevresel etkileri olarak açıklanmaktadır. Ancak elektrometalurjik yollardan metal eldesinin en önemli dezavantajı, tüm elektrolitik süreçlerin daha yüksek bir enerji girdisi gerektirmesidir. Diğer bir dezavantaj, mevcut tüm elektrolitik işlemlerin belirli bir metale özgü olduğunu düşündürmesine rağmen, 1997 yılında yeni geliştirilen FFC Cambridge prosesi (Fray, Farthing ve Chen), pek çok metal oksidin doğrudan indirgenmesine ve böylece metal elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Chen ve Fray, 2001; Chen, 2013; Chen ve Fray, 2001 b; Alexander vd., 2011, Burheim ve Haarberg, 2010).

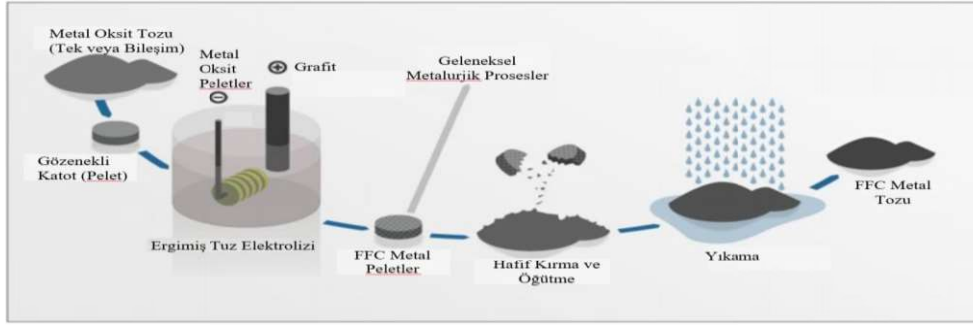
Bu çalışmada, $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ ve AB_5 tipi $LaNi_5$, $La_xTi_{1-x}Ni_5$ (x : ; 0,33; 0,5) hidrojen depolama alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilmesi ve elektrot performansının belirlenmesi amaçlanmaktadır. $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ ve $LaNi_5$, $La_xTi_{1-x}Ni_5$ (x : ; 0,33; 0,5) alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretimi indirgenme mekanizmaları yardımıyla açıklanmıştır. Çalışmada kullanılan alaşımların tamamı elektro-deoksidasyon yöntemi kullanılarak ilk defa üretilmiştir. Çalışma toplam altı bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde çalışmaya hakkında genel giriş ve amacı açıklanmış, ikinci bölümde elektro-deoksidasyon yöntemi, mekanizmasının yanı sıra hidrojen depolama anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde tez ile ilgili yapılan literatür çalışmaları özetlenmiştir. Dördüncü bölümde tezin konusunu oluşturan elektro-deoksidasyon yönteminde materyal ve metot anlatılmıştır. Beşinci bölümde çalışmanın amacını oluşturan alaşımların elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilmesi indirgenme mekanizmaları ve hidrojen depolama özellikleri açıklanmıştır. Altıncı bölümde çalışmanın sonuçları maddeler halinde özetlenmiştir.

2. ELEKTRODEOKSİDASYON PROSESİ

Genel anlamda 1998 yılında patenti alınan FFC Cambridge prosesi, ergimiş tuz içerisinde metal oksidin metalik hale indirgenmesi içeren yeni bir elektrolitik yöntemdir. Başlangıçta titanyum metali için geliştirilen elektro-deoksidasyon prosesi, yapılan çalışmalar sonucunda krom, tantalyum, silisyum, kobalt, molibden, vanadyum, tungsten ve niyobyum gibi diğer metal oksit tozlarının da üretilebileceği göstermiştir. (J.Fenn vd.,2004; Chen vd.,2000; Hu vd., 2019; Chen vd, 2020; Liu vd.,2019; Vishnu vd., 2015; Bin vd., 2011; Hu vd., 2017; Chen vd., 2004, Chen, 2014).

Reaktif metallerin çoğunun elde edilebilmesi yöntemleri pahalı ve karmaşık proseslerden oluşmaktadır. Titanyumun parlak, mukavemetli ve korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle üretim yöntemi oldukça karmaşık ve maliyetli olmaktadır. Titanyumun günümüzde yaygın üretim yöntemi pirometalurjik bir yöntem olan Kroll yöntemidir (Chen vd.,2000; Fray ve Chen, 2004; Mohandas, 2013).

1950'lerde Kroll prosesi dünyada ilk olarak titanyum üretimi için geliştirilmiştir (Burheim O. ve Haarberg G.M., 2010). Bundan sonraki 40 yıl boyunca ise daha ucuz bir prosesin geliştirilebilmesi için araştırmacılar milyon dolarlar harcanmıştır. FFC Cambridge prosesi 1990'ların sonuna doğru Cambridge Üniversitesi Malzeme Bölümü öğretim görevlileri Derek Fray, Tom Farthing ve George Chen tarafından geliştirilen ve isimlerin baş harfleriyle patenti alınan işlemde ilk olarak titanyum yüzeyindeki oksit filminin uzaklaştırılması daha sonrasında yapılan çalışmalarda da ergimiş tuz elektrolizi işlemiyle doğrudan titanyum oksidin titanyuma indirgendiğini göstermektedir (J.Fenn vd.,2004; Chen, 2014).



Şekil 2.1. FFC Cambridge prosesinin şematik resmi (Grainger L., 2014).

FFC Cambridge prosesinde mineral tozları (metal oksit, sülfür vd.) gözenekli pelet haline getirilir katot olarak bağlanır, uygun bir anot ile birlikte ergimiş tuz banyosuna yerleştirilir. Yüksek sıcaklıkta, elektrolitin termodinamik ayrışma potansiyelinden daha düşük, metal oksidin ayrışma potansiyelinden daha yüksek bir potansiyel uygulanır. Katottaki katı peletin yüzeyinden başlayarak metal oksidin indirgenmesi sağlanır ve katotta metal elde edilir (Chen G. Z.,2014; Chen vd.,2000; Fray ve Chen, 2004; Mohandas, 2013; Tripathy vd., 2007).

2.1. Elektro-Deoksidasyon Proses Parametreleri

2.1.1. Elektrolit seçimi

Elektrolitik işlemlerin pek çoğunda olduğu gibi, FFC Cambridge prosesi de ergimiş tuz banyosu içerisinde 3 adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda sadece geniş bir sıcaklık aralığında iyonik akım iletilmez bunun yanında elektrokimyasal indirgenmenin gerçekleşerek katotta bulunan yapıdaki O^{2-} , S^{2-} ya da Cl^- iyonlarının uzaklaşması sağlanmaktadır. İkinci olarak, elektro-deoksidasyon işlemi sırasında elektrolitin çözünmemesi gerekmektedir. Son olarak, elektrolitin ayrışma potansiyeli katottaki katı bileşiğin indirgenme potansiyelinden daha yüksek olması gerekmektedir(Chen G. Z.,2013). FFC Cambridge prosesi ergimiş tuz ortamında gerçekleştirilir ve çalışma sıcaklığı kullanılan tuzun ergime sıcaklığının üzerinde seçilmesi (genellikle 800-1100 °C) zorunluluğu oluşmaktadır (Oosthuizen, 2011).

Elektrokimyasal deoksidasyon prosesinde CaCl_2 , 950°C 'de TiO_2 'nin indirgenmesi için seçilen ilk elektrolittir (Chen vd., 2000). Elektro-deoksidasyon çalışmalarında elektrolit olarak seçilen CaCl_2 deoksidasyon için gerekli olan yüksek O^{2-} 'nin çözünürlüğü, CaCl_2 'nin suda yüksek çözünürlüğü, düşük maliyet, çok düşük toksiklik ve kolay bulunabilirlik gibi istenen özelliklere sahip olduğu için tercih edilmektedir.

CaCl_2 'nin en önemli dezavantajlarından birisi yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasıdır. Enerjinin korunması açısından daha düşük sıcaklıklarda çalışılması ve/veya elektrolitin elektronik iletkenliğinin azaltılması için O^{2-} iyonunun daha düşük çözünürlüğe sahip olmasının istenmesi gibi durumlarda bu klorür tuzlarının ikisi veya daha fazlası karıştırılarak kullanılabilir. Diğer sık kullanılan klorür tuzları NaCl ve KCl göreceli olarak düşük O^{2-} iyonu çözünürlüğüne sahip olduğundan FFC Cambridge prosesinde tek başlarına kullanım için uygun olmamaktadır (Chen, 2013).

Yapılan bu çalışmanın sonucunda yüksek sıcaklıkta pek çok refrakter metal oksidin indirgenebileceğini göstermektedir. CaCl_2 ek olarak LiCl , ve BaCl_2 'de FFC Cambridge prosesinde metal oksitlerin indirgenmesinde elektrolit olarak kullanılmaktadır (Chen G. Z.,2013; J.M.Hur vd.,2007). Metal sülfürlerin elektro-deoksidasyon işleminde CaCl_2 ve BaCl_2 birlikte kullanılmaktadır. NaCl ve KCl 'den oluşan elektrolit karışımları düşük oksijen çözünürlüklerine rağmen elektro-desülfürasyon işlemlerin de kullanıldığı görülmektedir (T.Wang vd.,2011). Toprak alkali metal klorürü arasında özellikle CaCl_2 ve BaCl_2 bazı metal oksitleri çözme özelliğine bulunmaktadır. Bunun sonucu elektro-deoksidasyon prosesleri için uygun eriyik tuz ortamı mümkün olmaktadır. Ergimiş kalsiyum klorür 900°C 'de yaklaşık molce %20 CaO (Threadgill, 1965; Wenz vd., 1969; Perry ve McDonald, 1985) ve %2-4 (Peterson ve Hinkebein, 1959; Sharma, 1970; Zaistev ve Mogutnov, 2001) kalsiyum çözmektedir.

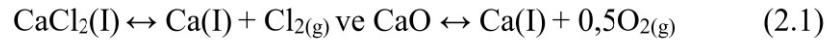
2.1.2. Termodinamik ve mekanik hususlar

Basit bileşimleri sebebiyle, ergimiş tuzlar termodinamik çalışmalara referans olarak kullanılabilen saf metallere kolayca ayrıştırılabilmektedir. Bu durum istenmeyen reaksiyonların kaçınılmaz olduğu durumlara karşı avantaj sağlamaktadır. Ergimiş tuz elektrolizi bileşenlerin termodinamik özelliklerinin açıklanması bakımından kullanılan ilk

yöntemlerden biridir. Ergimiş CaCl_2 , TiO_2 ve Fe_2O_3 ' elektrolizi uygulanan potansiyele ve anot malzemesinin aktivitesine bağlı olarak değişkenlik gösteren reaksiyonlar Çizelge 2.1'de yer almaktadır (Chen G. Z.,2013).

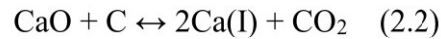
Anot malzemesi karbon esaslı (grafit), inert SnO_2 ya da $\text{CaRuO}_3/\text{CaTiO}_3$ kompozit malzemeleri kullanılabilir. Çizelge 2.1'de ergimiş CaCl_2 'ün ayrışma potansiyellerini gösteren 1 ve 7 nolu reaksiyonlar termodinamik hususların belirlenmesinde referans olarak alınabilmektedir. FFC Cambridge prosesiyle ilgili olarak yapılan pek çok araştırmada 1 nolu reaksiyon referans olarak kullanılmıştır.

($E^\circ (\text{Ca}/\text{Ca}^{+2}) = 0 \text{ V}$). (2.1) nolu reaksiyonun 900°C 'de Gibbs Serbest Enerjileri sırasıyla; $\Delta G^\circ (\text{CaCl}_2, \text{l}) = 667,413 \text{ kJ}$ ve $\Delta G^\circ (\text{CaO}, \text{l}) = 486,359 \text{ kJ}$ 'dir.



$\Delta G^\circ = nF\Delta E^\circ$ ($F = 96485 \text{ C/mol}$) denkleminde yola çıkılarak; $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{anot}) - E^\circ(\text{katot, referans})$ $E^\circ (\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 3,459 \text{ V}$ ve $E^\circ (\text{O}^{2-}/\text{O}_2) = 2,520 \text{ V}$ hesaplanmaktadır.

Benzer bir şekilde Çizelge 2.1'de, toplam hücre reaksiyonları 2, 3 ve 6 nolu reaksiyonların elektrot potansiyelleri 1 ve 6 reaksiyonlarının toplamıyla birlikte hesaplanabilmektedir. Örneğin, 5b reaksiyonu için, toplam reaksiyon; $\Delta G^\circ = 576,679 \text{ kJ}$ ve $\Delta E^\circ = 1,494 \text{ V}$ olarak hesaplanmaktadır.



Eğer ergimiş tuz CaCl_2 çözeltisi içerisinde, doyma noktasından önce CaO tamamen ayrışması reaksiyon 2.2'de olduğu gibi gerçekleşirse $E^\circ(\text{Ca}/\text{Ca}^{+2}) \approx E^\circ(\text{Ca}/\text{CaO})$ olarak değerlendirilmektedir. Böylece $E^\circ = (C/\text{CO}_2) = 1,494$ 'tür (Chen G. Z.,2013). CaCl_2 'nin kullanıldığı bir elektro-deoksidasyon deneyi için uygulanması gereken potansiyelin belirlenmesi için Çizelge 2.1'de gösterilen değerlere dikkat edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 2.1. 900°C’de ergimiş CaCl₂ çözeltisi içerisinde elektrot potansiyelleri (Ca/Ca⁺²) (Chen G. Z.,2013).

<i>No</i>	<i>Reaksiyon</i>	<i>Elektrot</i>	<i>Potansiyel</i>
1	$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca(I)}$	Katot	0 V
2a	$\text{Ti}_{1,5}\text{O} \leftrightarrow 1,5\text{Ti} + \text{O}^{-2}$	Katot	0,283 V
2b	$\text{CaTiO}_3 + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti} + \text{CaO} + 2\text{O}^{-2}$	Katot	0,396 V
3	$\text{TiO}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti} + 2\text{O}^{-2}$	Katot	0,623 V
4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{O}^{-2}$	Katot	1,628 V
5a	$\text{O}^{-2} + \text{C} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{e}^-$	Anot (Karbon)	1,404 V
5b	$2\text{O}^{-2} + \text{C} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$	Anot (Karbon)	1,494 V
6	$2\text{O}^{-2} \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$	Anot (İnert)	2,520 V
7	$2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	Anot (İnert)	3,459 V

Çizelge 2.1, Fe₂O₃ indirgenmesi için karbon anot kullanılan bir elektrodeoksidasyon sürecinde 4 numaralı reaksiyonun 5a ve 5b’den daha pozitif olması sebebiyle termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Ayrıca 3 ve 4 numaralı reaksiyonların her ikisi de katottaki değişimi göstermekte ancak burada mekanik ve kinetik komplikasyonların varlığı düşünülmektedir.

CaCl₂ içerisinde TiO₂ elektrodoksidasyonu sırasında yeterince düşük oksijen miktarlarındaki titanyum fazını elde edilinceye kadar yapıda magnelli fazı (Ti_nO_{2n-1}, 3<n<10), peroksit fazı (Ca_αTiO_β, α ≤ 1, 2 < β ≤ 3) yalancı metalik fazları buna örnek gösterilebilmektedir. Özellikle Çizelge 2.1’deki, peroksit ve yalancı metalik fazların oluşumu örneğin 2a,2b reaksiyonlarındaki gibi, 3 numaralı reaksiyona göre daha negatif potansiyelerde gerçekleşmektedir (Chen G. Z.,2013).

FFC Cambridge prosesinde, katottaki metal oksitten oksijenin ergimiş tuz ortamında nasıl giderilebileceği termodinamik yolla incelendiğinde bu prostedeki elektrokimyasal olayı açıklamaya yönelik olarak yapılacak termodinamik incelemelerde esas alınması gereken durumun, oksijenin metalle kimyasal bileşik oluşturması şekli olduğu anlaşılmaktadır. FFC sisteminde meydana gelen oksijen giderme deoksidasyon işlemidir. Bir metalin deokside edilebilmesi için oksijene karşı afinitesi daha yüksek bir metalin (örneğin Ca) kullanılması gerekmektedir (Suzuki, R.O. v.d.,2003).

Bir metal oksidin deoksidasyon işlemine tabii tutulabilmesi için, meydana gelecek reaksiyonun oluşması, oksijene afinitesi bu metalden daha yüksek olan bir ortamın oluşturulması ile mümkün olmaktadır. Aşağıda verilen reaksiyon, bu durumu göstermektedir:



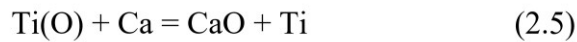
M(O), içinde oksijenin çözündüğü metali(M); R: redüktan ve RO ise oksit ürünü göstermektedir. Bu reaksiyonda yarı-hücre reaksiyonlarının termodinamik özelliklerinin belirlenmesi Nerst eşitliğinden faydalanılarak açıklanmaktadır (Denklem 2.3).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M a_O^x}{a_{MO_x}} \quad (2.3)$$

Denklem 2.3’de gösterilen E; oluşum potansiyeli, E° ; oluşum tepkimesinin standart potansiyeli, R; gaz sabiti, T; sıcaklık (Kelvin), a; aktivite ve n; reaksiyonda yer alan elektronların sayısını ifade etmektedir. Birim aktivite 1 değerinde olduğu zaman; logaritmik ifade sıfıra eşit olur ve standart elektrot potansiyeli E° denklem 2.4’ den hesaplanmaktadır. Denklem 2.4’te gösterilen Δ° ; oluşum Gibbs serbest enerjisini ifade etmektedir (Abdelkader vd., 2013).

$$E = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (2.4)$$

Örneğin titanyum oksidin indirgenmesi için Ca metali kullanıldığında (Ti(O)) aşağıdaki reaksiyonda (2.5) görüldüğü gibi gerçekleşmektedir.



Denge durumunda metal içinde çözünmüş O konsantrasyonunu [O] veren termodinamik denklem (2.6) aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$[O] = (a_{CaO} / a_{Ca})(1/\gamma_O) \cdot \exp(\Delta G_o/RT) \quad (2.6)$$

Sırasıyla reaksiyonun içerisindeki, ΔG° standart serbest enerji değişimini, a_{CaO} kalsiyum oksidin aktivitesini, a_{Ca} kalsiyumun aktivitesini, γ_o ise metal içindeki oksijenin aktivite katsayısını göstermektedir. (2.6) eşitliğinden görüldüğü gibi sabit bir sıcaklıkta ulaşılabilecek oksijen konsantrasyonunun seviyesi a_{CaO} / a_{Ca} oranı ile doğru orantılı olmakla birlikte bu oran ne kadar küçük olursa deoksidasyon prosesi de o kadar verimli gerçekleşmektedir.

Bu reaksiyon sonucunda oluşan CaO, metal yüzeyinde birikmekte ve kalın bir tabaka oluşturmakta ve bu kalın tabaka, oksijenin kalsiyum metaline doğru geçişini ve de kalsiyum metalinin içe doğru difüzyonunu engellemektedir. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan kinetik engel tabaka içinde a_{CaO} / a_{Ca} oranı aşırı yükselmesi olarak açıklanmaktadır. TiO₂'ye elektro-deoksidasyon işlemi uygulandığında, 1000°C sıcaklıkta termodinamik olarak ulaşılan oksijen içeriği 500ppm civarında iken engelleyici kinetik faktörler dolayısıyla pratik oksijen içeriği birkaç bin ppm dolaylarında kalmaktadır (Suzuki, R.O. v.d.,2003; Okabe vd., 1990).

2.1.3. Sıcaklık

FFC Cambridge Süreci ilk önce üç elektrot hücresinde (bir Ti metal sözde referans elektrodu ile) ve iki elektrot hücresinde argon altında erimiş CaCl₂ çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. CaCl₂'nin ergime noktası, saflığa bağlı olarak yaklaşık 780°C'dir. Buna bağlı olarak, erimiş kalsiyum klorür içerisinde gerçekleştirilen deney sıcaklıkları 800 ve 950°C arasında seçilmektedir. Sıcaklığın daha da arttırılması CaCl₂'nin kaynama sıcaklığı olan 1600°C'nin altında olmasına rağmen buharlaşmasına sebep olmaktadır. Ancak elektro-deoksidasyon deneylerinde indirgenme reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Elektro-deoksidasyon deneylerinde dikkat edilmesi gereken diğer hususlardan birisi ürünün oksijenle kirlenmesini ve bazı durumlarda klorür tuzlarının azot veya buharlaşmasını önlemek için işlemin açık hava veya vakum altında yapılamaması gerektirdiğidir (Chen G.Z.,2014).

2.1.4. Uygulanan potansiyel

İki elektrotlu bir hücrede elektroliz işlemi ilk olarak sabit voltaj altında gerçekleştirilmesinin yanı sıra elektrot reaksiyonlarının anlaşılabilmesi için sabit akımda kullanılmıştır. Elektroliz deneyleri sırasında uygulanan potansiyel metal oksit yapısının indirgenmesini sağlayacak kadar yüksek ancak ergimiş tuzun ayrışmasını önleyecek bir değerde olması gerekmektedir. Artan potansiyel değerleri elektroliz hızını arttırmasına rağmen akım için aynı şeyi söylemek mümkün olmamaktadır. Mevcut verimliliği etkileyen en önemli faktörlerden birisi çözülmüş metal ve/veya çevrimsel redoks reaksiyonlarının potansiyeli arttırmasıdır (Chen G.Z.,2014).

2.1.5. Elektro-deoksidasyon süresi

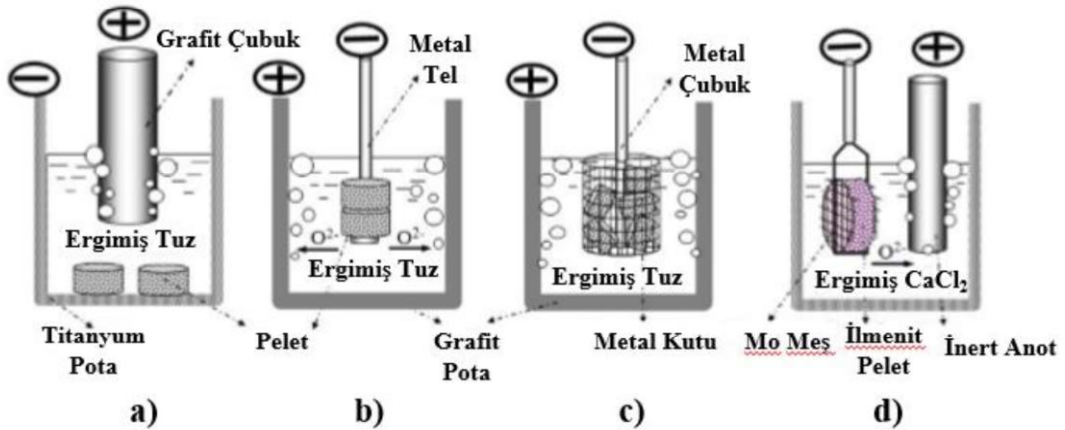
Elektro-deoksidasyon süresi nihai ürün olarak elde edilmek istenilen metalin oksijen içeriğinin belirlenmesi açısından önemli bir değişkendir. Fe ve Cr gibi 1-3 g oksit pelet daha az reaktif metaller için süre 10 saatten daha az iken Ti ve Nb gibi metaller için bu süre çok daha uzundur. Örneğin, Cr_2O_3 peletinin elektrolizi için, 2,8V ve $950^{\circ}C$ 'de 6 saat elektroliz düşük oksijen içeriğini elde etmek için yeterli olmakla birlikte bu durumda mevcut verim %75'in üzerinde olmaktadır. Deneysel olarak doğrulanmış en hızlı indirgenme oranını elde etmek için 2-3 mm kalınlığındaki bir TiO_2 peletinde yaklaşık % 68'lik bir gözeneklilik olması gerektiğini göstermektedir (Chen G.Z.,2014).

2.1.6. Pota ve elektrot seçimi

FFC Cambridge prosesinin ilk deneysel çalışmalarında, argon gazı altında ergimiş $CaCl_2$ içerisinde $800-950^{\circ}C$ 'de 3 elektrotlu hücre (kimyasal analizler için Titanyum metalini sözde elektrot olarak kullanarak) ve 2 elektrotlu hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektro-deoksidasyon deneylerinde titanyum, grafit, paslanmaz çelik ve alümina gibi çeşitli malzemeler pota olarak kullanılmıştır. Silika, CaO ve Ca metal ve oksitlerine karşı kimyasal hassasiyetinin bulunmasından ötürü kullanılmamaktadır (Chen G.Z.,2014).

Titanyum esaslı metallere, titanyumun yüksek sıcaklıklardaki oksijene olan yüksek afinitesi sebebiyle genellikle ergimiş tuz kimyasında pota malzemesi olarak tercih edilmemektedir. Elektro-deoksidasyon deneylerinde yaygın olarak kullanılan pota malzemesi geniş sıcaklık aralıklarındaki kimyasal ve fiziksel kararlılığı nedeniyle alüminadır. Kimyasal ve fiziksel kararlılığının olması yüksek sıcaklıklarda yapılan deoksidasyon deneyleri için istenilen bir durumdur. Grafit pota kullanımı çevresel etkileri ve potanın ömrünün kısa olması, akım verimlerinin düşük olmasına rağmen alümina pota en çok tercih edilenlerdir (Chen vd., 2001a).

Elektro-deoksidasyon deneylerinin ilk çalışmalarında, elektrot ya da katot olarak ince titanyum folyo kaplı TiO_2 tabaka ya da sıkıştırılmış toz TiO_2 'den oluşan pelet kullanılmıştır. Anot malzeme olarak titanyum pota kullanılan deneylerde grafit kullanılmıştır. 2000 yılından bu güne kadar yapılan çalışmalarda, elektro-deoksidasyonun ön elektroliz kısmında pek çok değişiklik yapılmıştır. İki elektrotlu hücrelerde pek çok metal oksit ve sülfürlerin elektro-deoksidasyon işleminde pelet tasarımı deney tasarımı için önemli bir seçenek olarak kalmaktadır. Laboratuvar ortamında oksit tozundan pelet üretimi genellikle pres ya da kaydırma döküm yoluyla üretilmektedir. Üretilen peletler yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir (örneğin TiO_2 için $900-1000^\circ C$) (Chen G.Z.,2014).



Şekil 2.2 FFC Cambridge prosesi için deney tasarımları. a) Peletler herhangi bir tele bağlı olmadan titanyum potanın zemininde, b) Peletler metal tele bağlı olarak potaya temas etmeden ergimiş tuzun içerisinde grafit potada, c) Peletler metal çubuğa bağlı bir metal kutunun içerisine yerleştirilmiş ergimiş tuzun içerisinde grafit potada, d) Pelet Mo Meş sarıllı durumda tele bağlanmış şekilde ergimiş $CaCl_2$ banyosunda inert anot kullanılmış durumda.

Elektro-deoksidasyon deneylerinde peletin katot olarak sisteme bağlanması Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Burada laboratuvar çalışmalarında kullanılmak üzere d, e ve g gösterimleri daha uygun olmakla birlikte, f gösterimi ticari araştırmalar için 1kg'lık pelet kullanılarak yapılmıştır(Chen G.Z.,2014).

2.2. Elektro-deoksidasyon Mekanizması

Elektro-deoksidasyonla ilgili deneysel çalışmalar ilk olarak 2000 yılında Chen vd., tarafından Nature dergisinde yayımlanan makaleyle; ergimiş CaCl_2 içerisinde ince titanyum levhanın elektrokimyasal indirgenmesinin açıklanmasıyla başlamıştır. Alternatif bir açıklama olarak, oksijenin iyonlaşmasının kalsiyumun birikiminden daha az katodik bir potansiyelde meydana gelmesiyle titanyum oksidin titanyuma indirgenmesi kimyasal reaksiyondan ziyade elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilmektedir (Chen vd.,2000).

Elektro-deoksidasyon deneylerinde uygulanan potansiyel altında, titanyum dioksit katot, grafit anot ve ergime noktası 775°C olan kalsiyum klorür elektrolit olarak kullanılır ve çalışma sıcaklığı genellikle $850-900^\circ\text{C}$ olarak seçilmektedir. Katottaki katı TiO_2 içindeki oksijen elektron kaybetmekte ve oksijen iyonlarına dönüşmektedir (Chen vd.,2001).

Yüksek sıcaklıkta elektrolitin termodinamik ayrışma potansiyelinden daha düşük, metal oksidin ayrışma potansiyelinden daha yüksek bir potansiyel uygulanmaktadır. Böylece elektrolitte sürekli elektrolizden ve katotta kalsiyum metali oluşumundan kaçınılır. Bu şartlar altında, elektrolit elektrotlar arasında oksijen iyonunun transferini mümkün kılarken, reaksiyon boyunca katottan oksijen giderilir ve anotta karbondioksit ya da karbon monoksit oluşur.

Yüksek sıcaklık ve uygulanan elektrik potansiyelinin etkisi altında katodu terk eden oksijen iyonları ergimiş elektrolit vasıtasıyla grafit anoda doğru hareket eder. Bu iyonlar grafit anotta deşarj olmakta ve karbon monoksit ya da karbon dioksit gazları teşekkül etmektedir.



TiO₂ için (2.7) nolu reaksiyon şu şekilde yazılmaktadır:



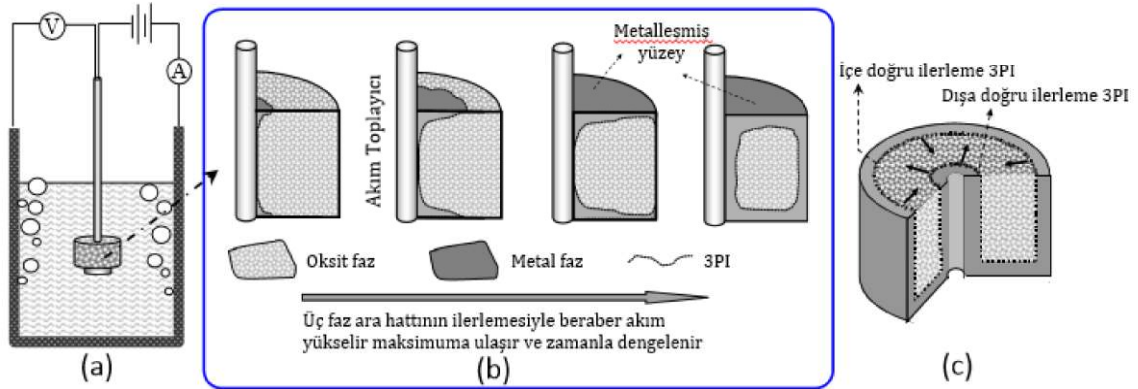
İnert anot kullanılırsa, anotta sadece oksijen gazı ortaya çıkacaktır. Bu durumda hücredeki toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde olacaktır (2.9).



Reaksiyon (2.7), (2.8) ve (2.9) katottaki katı metal oksidin Elektro-deoksidasyon yöntemiyle indirgenmesini açıklamaktadır. Gerçekte elektro-deoksidasyon mekanizmasının kullanılan metal oksidin bileşimine, ergimiş tuza ve diğer çeşitli elektroliz koşullarına bağlı olmasından ötürü daha karmaşık olmaktadır (Chen vd.,2004).

2.3. Üç Faz Ara Hattı

Elektrolitik bir hücrede, akımın oluşmadığı bölgeler dışında, elektronik ve iyonik iletkenlerden oluşması gerektiği düşünülmektedir. Bu sebeple iletken olmayan katı TiO₂ bileşiğinin doğrudan Ti metaline deokside olması şaşırtıcı bir durum olmaktadır (Chen vd.,2000). TiO₂'nin deokside olmasının sebebi deoksidasyon başladığında oluşan Magnelli fazının iletken olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte SiO₂ ve Si arasında ara bir faz bulunmamasına rağmen, yalıtkan SiO₂'nin Si deokside olması kısmi olarak cam silika ve tamamıyla silika tozu olarak mümkün olabilmektedir. Aynı şekilde diğer bir yalıtkan yapı ZrO₂'ninde Zr arasında ara faz bulunmamasına rağmen deoksidasyon işlemi gerçekleşmektedir (Chen G. Z.,2013). Tüm bu durumlarda dikkat çeken durum metal/oksit/elektrolit 3'lü faz ara hattıdır (3PI). Bu üç farklı fazı birbirine bağlayan sınır sadece bir çizgi (ya da bir nokta) olabileceğinden, üç fazlı ya da 3PI olarak adlandırılır. Deneysel olarak gözenekli silindirik bir pelet içerisinde gerçekleşen elektro-deoksidasyon sırasındaki üç faz ara hattı kesit alınarak Şekil 2.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Silindirik oksit peletin üç faz ara hattı ilerleme mekanizmasının şematik gösterimi. a) ergimiş tuz içerisine daldırılan tele bağlı oksit pelet b) tel merkezinden yüzey boyunca üç faz ara hattının ayılması maksimum akıma ulaşılan kadar c) pelet içinde üç faz ara hattının ilerlemesi (akımın düz olduğu konum) (Chen G. Z.,2013).

Şekil 2.3 (a)'da görüldüğü gibi silindirik pelet metal telin ucuna bağlanarak hücrenin içerisinden ergimiş tuz banyosuna daldırılır. Elektroliz işlemi başladığında üçlü ara faz hattı (3PI) tel, ergimiş tuz ve metal oksit arasındadır. Elektron transferi devam ettikçe, metal telin yanındaki oksit 3PI 'yı genişleten metale doğru indirgenir. Daha sonra indirgenme 3PI'da devam etmektedir (Chen G. Z.,2013).

FFC Cambridge prosesinin ilk çalışmalarından bu yana, akım uygulandıktan birkaç dakika sonra peletin bağlı bulunduğu telin çevresinde temas ettiği kısımlarından içeriye doğru kesit olarak incelendiğinde farklı renklerde değişiklikler olduğu gözlenmiştir (Chen, G. Z.; Fray, D. J.,2001). Elektrokimyasal reaksiyonların bu bölgeden başladığı ve peletin merkezine doğru ilerlediği düşünülmektedir. Bu varsayımı test etmek için Chen vd., 30 dakika boyunca deoksidasyon işlemi uygulamış ve peletin enine kesiti incelemişlerdir. SEM ve EDX analizi, iki fazın varlığını göstermektedir; yüzeyde bir "yüksek saflıkta krom" fazı ve peletin merkezinde bir oksit fazı. Bu bulgulara dayanarak, yazarlar metal oksitlerin elektro-deoksidasyonunun metal / oksit / elektrolit üç fazlı ara hattında (3PI) başladığını belirlemişlerdir (Şekil 2.3, Şekil 2.4.),(Abdelkader vd., 2013).

Elektro-deoksidasyon işlemi devam ederken 3PI'lar oksit peletin tüm yüzeyi metaleze olana kadar pelet ve metal telin temas ettiği yüzey boyunca ilerler. Daha sonra; metaleze olan yüzey tabakasının gözenekli olması sebebiyle (metal molar hacminin oksitinkinden küçük olması yüzünden) ergimiş tuz, tanelerin iç kısımlarına ulaşabilir,

oksijen iyonları metalleşmiş yüzeydeki boşluklarda bulunan ergimiş tuza doğru taşınabilir ve indirgenme devam eder. Buna 3PI'nın oksit tanelerin iç kısımlarına doğru hareketi eşlik eder (Chen, 2013). Yüzey bölgesindeki (özellikle en dış yüzey) oksijen taşınımı; daha kısa difüzyon/yer değiştirme mesafesi ve ergimiş tuzun doğal konveksiyon yardımı sebebiyle daha çabuktur (Chen vd., 2004).

3PI modeli ergimiş elektrolit çözeltisi içerisinde AgCl elektro indirgenmesi sırasında teorik ve deneysel olarak açıklanmasında kullanılmıştır. Elektro-deoksidasyon proseslerinde yüksek sıcaklıkta ergimiş tuzlarının haricinde sulu elektrolit veya iyonik çözeltiler tercih edilmektedir. AgCl'nin Ag metaline elektro-indirgenmesinin sulu veya organik elektrolitlerde gerçekleştirildiği yol çıkılarak suda çözünebilen klorür elektro-indirgenmenin kinetiğini açıklayan birleşik/metal/elektrolit 3PI modeli kullanılmıştır (Deng vd., 2005; Xiao vd., 2007).

3PI modeli esas alınarak, en yüksek indirgenme oranı ile oksidin optimum gözenekliliği arasındaki korelasyonun tanınması ve metalden okside molar hacim oranı da dahil olmak üzere FFC Cambridge prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için Denklem 2.10 ile hesaplanabilmektedir. Gözeneklilikle ilişkilendirilen PRS modeli, TiO₂, Ta₂O₅ ve SiO₂'nin ergimiş tuz banyosundaki elektro-deoksidasyon deneyleriyle çok iyi anlaşılabilir.

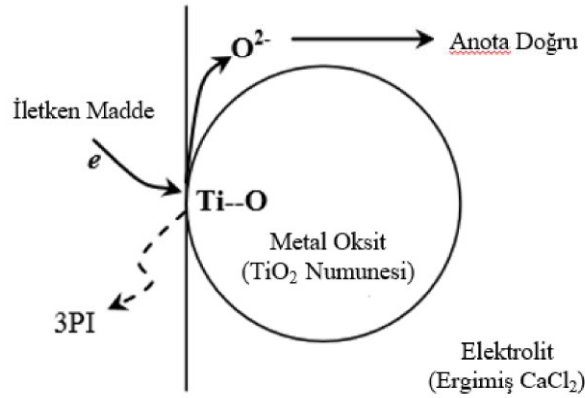
$$P_{opt} = \frac{3R+S-1}{3R} \times 100 \% \quad (2.10)$$

P_{opt} : Yüzde hacimdeki optimum oksit gözenekliliği

R: Metalden okside molar hacim oranı

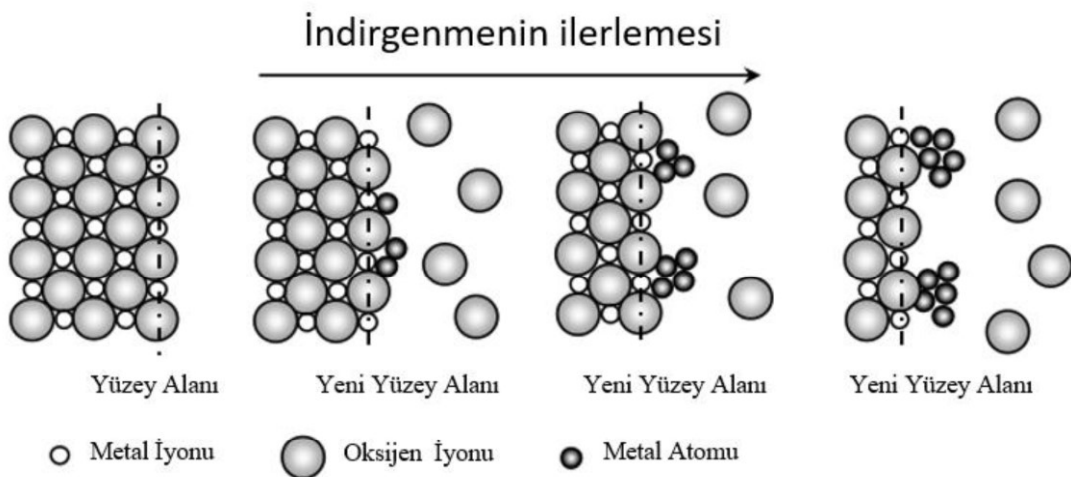
S: Hacim fraksiyonundaki katodun hacimsel büzülme miktarı

Örneğin TiO₂ ve Ta₂O₅ katotlarının elektro-deoksidasyonu için tahmin edilen P_{opt} değerleri sırasıyla % 67 ve % 25 olup, eğer katodun gözenekliliği bu değerlerden çok farklı olduğu durumda deoksidasyonun gerçekleşmesinin zorlaşacağı düşünülmektedir (Hualin Chen, vd., 2013).



Şekil 2.4 Metal oksit ve elektrolit ara yüzeyindeki elektron ve oksijen transferi (3PI) (Chen vd.,2004).

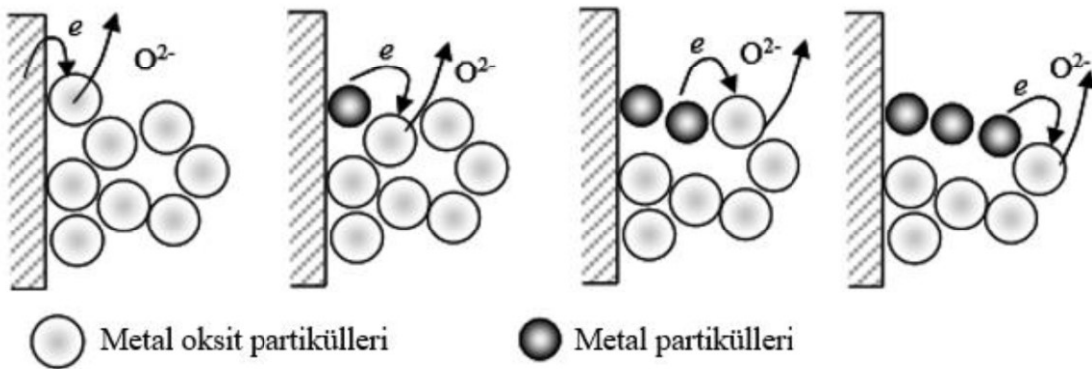
Metal atomlarının bir araya gelmesi ve oksit yüzey yenilemesine bakıldığında, oksijen atomu metal atomundan daha büyük olduğu için indirgenme sırasında oksijen atomunun uzaklaşması toplam hacimde küçülmeye sebep olmaktadır. Bunu sonucu olarak azalan hacimle birlikte metal atomları yeni kafes konumlarına doğru hareket etmektedirler. Metal atomları, oksitlerin yüzeylerini örtmek yerine enerji seviyeleri daha düşük alanlara doğru ilerlemektedirler. Metal atomlarının agregasyonu, ergimiş tuz tarafından erişilebilen oksit yüzeyinin yenilenmesine 3PI'nin ve indirgenmenin oksit fazının iç kısmına ilerlemesini mümkün kıldığı Şekil 2.5'te gösterilmektedir (Chen vd.,2004).



Şekil 2.5 Metal oksidin elektro indirgenmesinde oksit yüzey alanının yeniden oluşumu metal atomlarının yerleşmesinin şematik gösterimi (Chen vd.,2004).

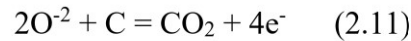
Şekil 2.6'te görüldüğü gibi agregalar küçük kristallerin içine doğru büyümektedir. Küçük kristallerin boyutu ve şekli, ergimiş tuz ve kristaller arasındaki yüzey gerilimi, oksit tanelerinin boyutu ve sıcaklık gibi pek çok faktörden etkilendiği düşünülmektedir. Başka bir deyişle metal atom agregalarının büyümesi, ergimiş tuzun metal oksitlere doğru ilerlemesini kolaylaştıran mikro ya da nano boyutlarda gözenekler oluşumunu sağlamaktadır. Sonuç olarak, bu mikro ve nano gözenekler çok derinleştiğinde, bu gözeneklerde bulunan ergimiş tuz içindeki kütle transferinin tamamlanması uzun zaman almakta ve bu nedenle hız kontrol basamağı haline gelmektedir (Chen vd.,2004).

FFC Cambridge prosesinde yoğunluğu yüksek yapıların elde edilebilmesi için genellikle metal tozları tercih edilmektedir. Bu metal oksit tozları gözenekli peletleri oluşturmaktadır. FFC Cambridge prosesinde seçilen tozların tane boyutları yeterince küçükse (örneğin mikrometrenin çeyreği kadar) içerideki tanelerin her birinde indirgenme 3PI bir sonraki taneye atlamadan önce tamamlanmaktadır. Bu durumun aksine, tane boyutları çok büyükse (örneğin, 100 mikrometreden daha fazla) 3PI'nın yayılması yüzeyde çok daha fazla olacağından potansiyelde temelde 3 farklı soruna sebep olmaktadır. Bunlardan birincisi, şekillendirilmiş metalin ergime sıcaklığı işlem sıcaklığından daha yüksek değilse, metal atom agregalarının tane yüzeyinde sinterlenmesi sonucunda gözeneklerden içeri girilmesine ve iç kısımlardaki indirgenmesine engel olacağı düşünülmektedir. İkinci olarak, indirgenmeden önceki metal oksit ve indirgenme sonucu oluşan metal arasında oluşabilecek ara reaksiyonlardan olumsuz etkilenmektedir. Son olarak, eğer metal oksit tam indirgenmeden, elektrolitteki CaO ile reaksiyona girerse, ara basamaklarda CaTiO_x ($x \leq 2$) yapısı oluşabilmektedir (Chen vd.,2004).

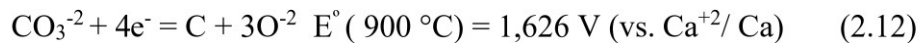


Şekil 2.6 Metal oksit tanelerinin devamlı ve ardışık metalleşmesinin şematik gösterimi (Chen vd.,2004).

FFC Cambridge prosesindeki anodik reaksiyon, oksijen iyonlarının katottan anoda taşınmasıdır. Literatürde uygulanmış pek çok deney için, karbon anotlar kullanılmıştır ve bunun sonucu olarak karbon anodun tüketilmesine neden olan az miktarda oksijenle karbonun reaksiyona girmesi sonucu karbon monoksit, karbondioksit oluşumuna sebep olmaktadır (Reaksiyon 2.11).

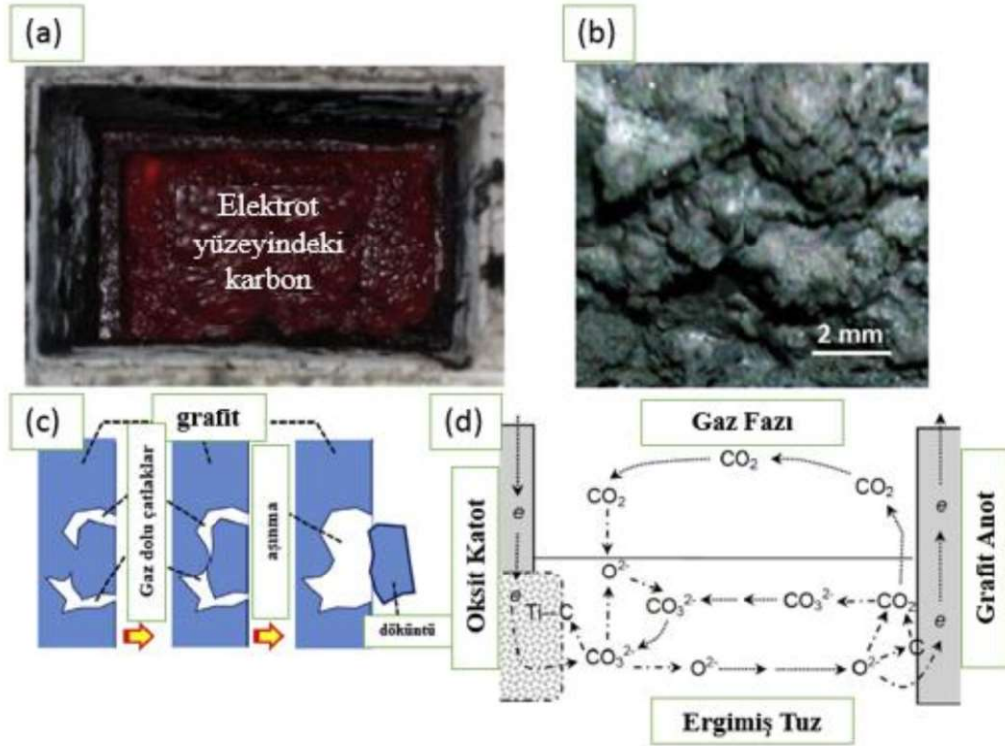


CO_2 gaz kabarcıklarının oluşması nedeniyle, ergimiş tuz yüzeyinde birikebilecek karbon oluşturan parçacıkların veya potadan aşınmasına neden olarak, anot ve katot arasında kısa devreye yol açar; akım verimliliğini düşer ve enerji tüketimi artar. Karbondioksit de ergimiş tuz içerisinde, O_2 iyonu ile reaksiyona girerek, (2.12) reaksiyonu sonucunda oluşan Ca katoda doğru ilerler.



Serbest kalan oksijen iyonları daha sonra anota tekrar difüze olmasıyla karbonun anottan katoda gerçekleşen bu yayılımı sonucunda verim azalır ve enerji tüketimi artar. Katoda yakın biriken veya serbest kalan karbonun bu yapısı nanopartiküllerin ve hatta nanotüplerin bir karışımı olabileceği düşünülmektedir. Şekil 2.7(a), elektro-deoksidasyon hücresinin, elektrotların çıkarılmasından sonra, erimiş CaCl_2 yüzeyinde yüzen karbon kalıntılarını gösteren üstten görünümünün bir fotoğrafıdır. Katılaşmış CaCl_2 eriyiğinin yüzeyinde gözlemlenen karbon kalıntısının optik mikroskop görüntüsü Şekil 2.7.(b)'de gösterilmektedir. Şekil 2.7 (c) ve (d), elektro-deoksidasyon sırasında CO_2 gazının anodik oluşumunun fiziksel ve kimyasal sonuçlarını açıklamaktadır.

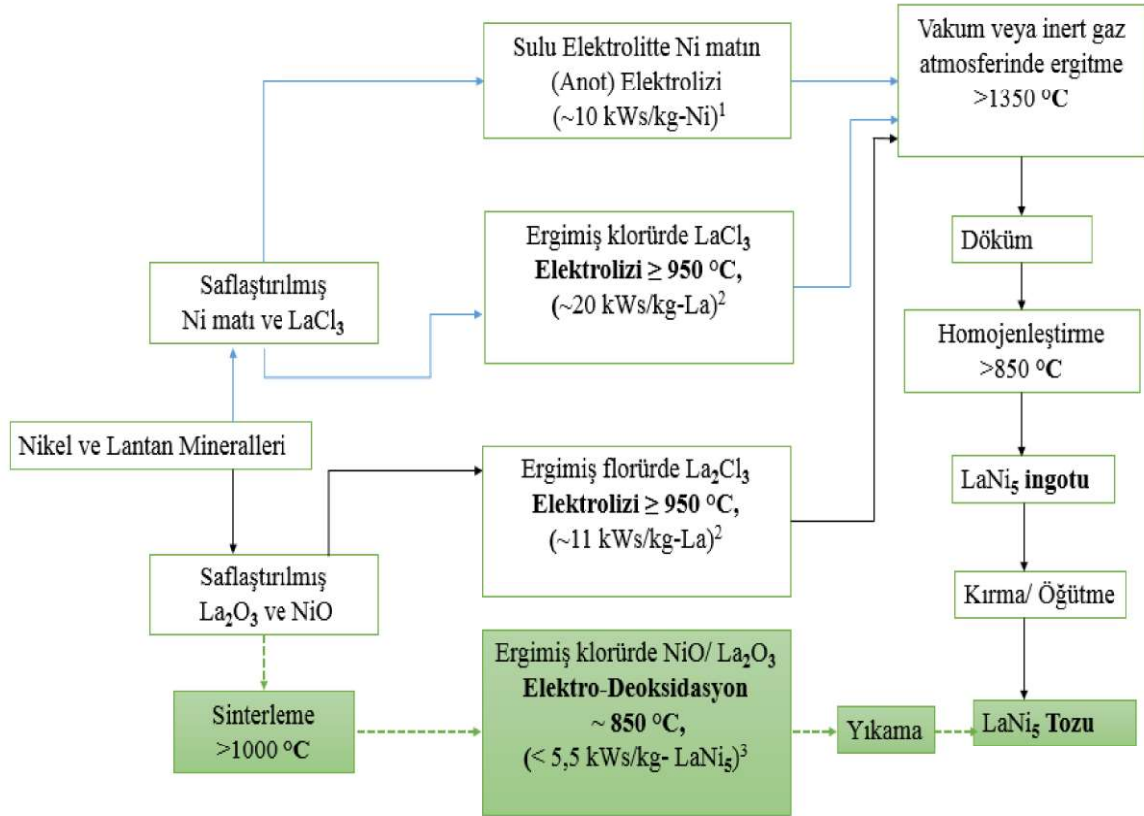
Karbon anodun, bir inert anotla değiştirilmesi, mevcut verimliliğin artırılması, enerji tüketiminin azaltılması ve genel olarak işlemi çok daha çevreci hale getirme gibi birçok faydasının olacağı düşünülmektedir. Elektro-deoksidasyon deneyleri sırasında ergimiş tuzun içerisinde bulunan anodun yüksek sıcaklıklarda fiziksel stabilitesi, elektriksel iletkenlik, ergimiş tuzun korozyon özelliğinden seçimi büyük önem taşımaktadır (Chen G.Z. ve Fray D.J., 2020).



Şekil 2.7. (a)Elektro-deoksidasyon deney sonrası ergimiş tuzun üstten fotoğrafı (b) Katılaşmış ergimiş tuzun yüzeyindeki karbonun optik mikroskop görüntüsü (c) CaO_2 Grafit anotta büyüyen CO_2 kabarcıklarının oluşturduğu döküntü (d) Erimiş CaCl_2 çözeltilisinde bir metal oksidin (MO_x) elektro-deoksidasyonu sırasında hem gaz hem de sıvı fazlar yoluyla anottan katoda karbon taşınması mekanizması (Chen G.Z. ve Fray D.J., 2020).

2.4. Elektro-deoksidasyon Prosesinin Avantajları

1998 yılında patenti alınan FFC Cambridge prosesiyle elektro-deoksidasyon yönteminin en büyük avantajlarından birisi indirgenme esnasında metal oksitten katı metal elde edilmesi ve ergime gerçekleşmemesidir. Geleneksel prosesle karşılaştırıldığında oksitli metalin indirgenmesi kolay olduğundan tanecik boyutlarının geniş aralıklarda üretilebilirliğinin olması ve giderek gelişen teknolojiyle yılda 20 tonu aşan kapasitelerle üretilmesi yöntemin yaygınlaşmasını sağlamaktadır (J.Fenn vd.,2004).



şekil 2.8. LaNi_5 alaşımı için geleneksel ve elektro-deoksidasyonla üretiminin karşılaştırılması (Chen, 2013).

Reaktif metallerin çoğunun elde edilebilmesi yöntemleri pahalı ve karmaşık proseslerden oluşmaktadır. Titanyumun parlak, mukavemetli ve korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle üretim yöntemi oldukça karmaşık ve maliyetli olmaktadır (şekil 2.8.). Titanyumun günümüzde yaygın üretim yöntemi pirometalurjik bir yöntem olan Kroll yöntemidir. Ancak bu yöntemle karşılaştırıldığında FFC Cambridge prosesi, daha hızlı ve basit olması, pek çok metal oksidin indirgenmesine olanak sağlaması ve en önemlisi üretim maliyetlerinin düşük olması en büyük avantajları arasında yer almaktadır (Chen vd.,2000).

2.5. Elektro-deoksidasyon Deneylerinde Çevrimsel Voltametri

Sisteme belirli bir akım ya da potansiyel uygulandıktan sonra, onun kutuplaşma eğrisindeki karakteristik değişkenlerin ölçülmesi ilkesine dayanan tekniklerin tamamı voltametrik teknikler olarak tanımlanmaktadır. Çevrimsel voltametri (CV) elektrot reaksiyonları ve mekanizmalarını anlamak amacıyla yaygın olarak kullanılan potansiyel kontrollü ters elektrokimyasal tekniktir. Bir çevrimsel voltametri hücresi 3 elektrottan oluşmaktadır. Birincisi çalışma elektrodu (WE), ikincisi karşı elektrot (CE) ve sonuncusu referans elektrot (RE) ve bunlara temas eden elektrolit çözeltisi yer almaktadır. Bu teknikte çalışma elektroduna, referans elektrodu ile belirli bir tarama hızında değişen çevrimsel bir potansiyel ile uygulanır ve karşılık gelen akımlar izlenmektedir. Tipik bir CV hücresinde, CE alanı, WE'ninkine kıyasla çok yüksektir, böylece sonraki akım yoğunluğu çok yüksek olmakla birlikte öncekinin çok düşük olduğu gözlenmektedir. Bu durum sonucunda WE daima polarize kalır, CE'nin polarizasyonu ise ihmal edilebilir düzeyde tutulabilmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda meydana gelen tepkiler WE'deki değişkenlere göre ölçülmektedir. Temel olarak, çevrimsel voltametri deneyleri elektro-deoksidasyon deneylerinde de, temel elektrot ve redoks reaksiyonlarını mekanizmalarını anlamak amacıyla kullanılan analitik bir yöntem olmasının yanı sıra, bir elektrokimyasal hücrede meydana gelen reaksiyonları hem nitelik hem de nicelik olarak tanımlanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, ergimiş CaCl_2 ya da LiCl tuzlarının oluşumu için standart serbest enerjilerinin tahminini sağlayarak deneylerin elektrokimyasal durumlarının belirlenmesinde yardımcı olmaktadır (Vishnu vd.,2017).

Çevrimsel voltametri tekniğinin elektro-deoksidasyon adımlarının belirlenmesinde ilk kez kullanımı; FFC-Cambridge prosesinin patentine sahip kişiler tarafından ara ürün fazlarının kaydedilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri deneyleri elektrokimyasal deneylerin kinetiğinin araştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu potansiyodinamik yöntemde bir E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline daha sonra tekrar E_1 potansiyeline sabit bir v oranıyla potansiyeli arttırmak için potansiyostat kullanılır. (Abdelkader vd., 2013).

3. HİDROJEN DEPOLAMA

Bugün dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin büyük miktarı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Buna alternatif temiz enerji kaynağı olan hidrojen, araştırmacıları bu alanda çalışmaya yönlendirmiştir. Fosil yakıtlar belirli bir rezerve sahip olması, yanmasıyla açığa çıkan gazların çevreye verdiği zararlar, bununla birlikte sera gazı etkisi yaratan CO₂ gazı salınımı ile küresel ısınmaya da neden olması nedeniyle alternatif enerji kaynakları araştırmaları giderek artmaktadır. Hidrojeni depolamak için farklı yöntem türleri kullanılmaktadır. Hidrojen depolama yöntemleri arasında en iyisi elektrokimyasal yöntemdir, çünkü hidrojen üretilir, normal basınç ve sıcaklık koşullarında yerinde depolanır. Hidrojen depolamayı elektrokimyasal yollarla incelemek için farklı yöntemler kullanılabilir. Hidrojeni verimli bir şekilde depolayabilen çeşitli malzemeler bulunmaktadır (Zhang vd.,2015; Kaur ve Pal, 2019; Gholami ve Pirsahab, 2020).

Hidrojenin enerji olarak kullanılabilmesindeki en önemli problemler, üretilmesi ve depolanması olarak tanımlanmakta ve yapılan çoğu araştırma, hidrojen depolamanın mobil uygulamaları için yapılmaktadır. Elektrokimyasal hidrojen depolamada, üretilmiş bir hidrojen gazına ihtiyaç duyulmamaktadır. Element halindeki hidrojen suyun ayrışmasıyla elde edilen hidrojen elementinin metal (negatif elektrot) yüzeyine adsorbe olması ve daha sonra metalin içine difüze olup metal hidrür oluşturmasıdır (Zhang vd.,2015, Wang H.,2016).

3.1. Nikel-Metal Hidrür Piller

Ni-MH hidrür piller, en çok kullanılan elektrokimyasal güç kaynaklarından biridir. Ni-MH piller nikel-kadmiyum pillerden çok daha az toksiktir ve lityum-iyon pillerden çok daha ucuz ve güvenlidir. Güç kaynağı olarak iyi görünselerde, birçok taşınabilir cihazda veya Hibrit Elektrikli Araçlarda (HEV), Ni-MH pillerin elde edilen akım yoğunlukları, çok yüksek güç yoğunlukları gerektiren cihazlarda veya düşük sıcaklıklarda kullanım için yeterli değildir. Ni-MH pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilir, yeni hidrojen depolama alaşımlarının hazırlanması üzerinde pek çok çalışmanın sürdürüldüğü konular arasında yer almaktadır (Karwowska vd., 2014).

Elektrokimyasal hidrojen depolamada şarj/deşarj da gerçekleşen reaksiyonlar şematik olarak Şekil 3.1.'de gösterilmektedir. Bir Ni/MH pilinde şarj/deşarj sürecinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir (Ouyang L.,vd.,2017; Slepiski vd., 2009; Tliha vd., 2014).

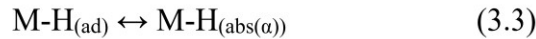
Pozitif elektrotta şarj sırasında; Ni(OH)₂, NiOOH yükseltgenir (Reaksiyon 3.1).



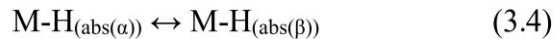
Negatif elektrotta şarjda; M hidrojen depolama alaşımı olarak tanımlanmıştır. Suyun indirgenmesi, çözelti-katı ara yüzeyinde OH⁻ iyonu oluşur. (Reaksiyon 3.2).



Hidrojenin alaşım içerisine doğru difüzyonu gerçekleşmesiyle, adsorbe olan olarak katı-çözelti fazı M-H_{abs(α)} oluşmaktadır (Reaksiyon 3.3) (Şekil 3.1).

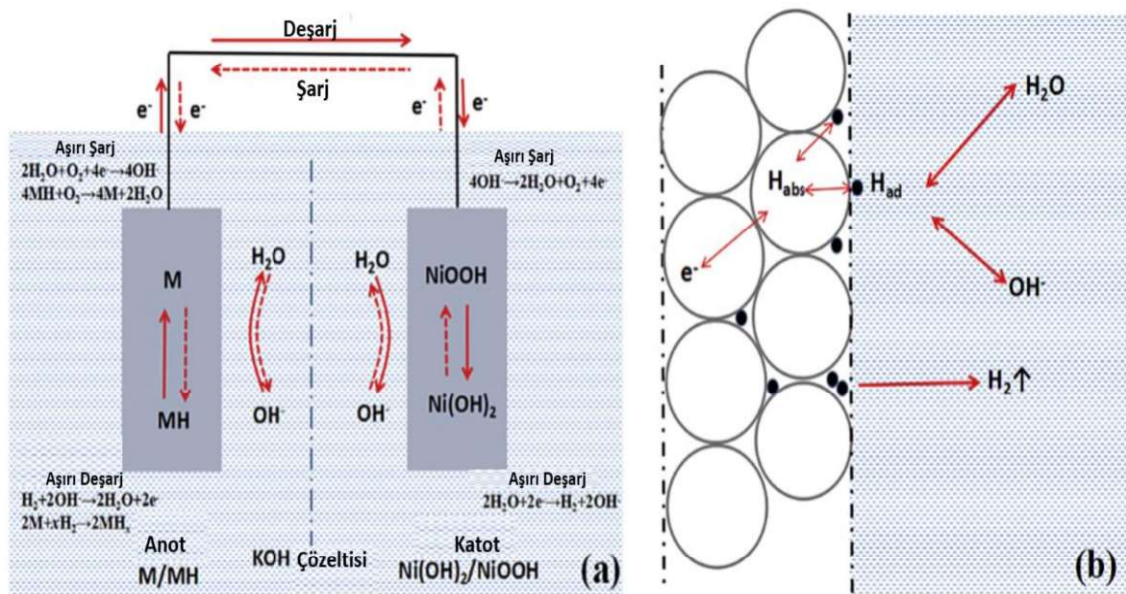


Artan hidrojen konsantrasyonu ile α fazı bir hidrür fazına dönüşmektedir (Reaksiyon 3.4, Şekil 3.1 (b)).



Deşarjda, şarj sürecinde oluşan reaksiyonların tam tersi gerçekleşir. Toplam Reaksiyon 3.5 olarak verilmiştir.





Şekil 3.1 (a) Ni-MH pil mekanizması elektrokimyasal reaksiyonlarının, (b) Elektrokimyasal yük transferi sonucu hidrür oluşum ve ayrışma işlemi şematik gösterimi (Ouyang vd., 2017).

Hidrojen depolamada kullanılan Ni-MH pillerin elektrokimyasal performansları, kapasite, çevrim kararlılığı, akım yoğunluğu ve denge potansiyeli önemli özellikleridir. Bu Ni-MH'ların elektrokimyasal davranışı, çeşidine, mikroyapıya, intermetalik bileşiklerdeki her bir elementin çeşidi ve miktarına ve gerçekleşen elektrokimyasal işlemlere bağlıdır. Bu elektrokimyasal özellikler, Ni-MH pillerin optimum performansını sağlamak için hidrojen depolama alaşımının bileşimi tasarlanarak değiştirilebilir (Tliha vd., 2014).

3.2. Hidrojen Depolama Alaşımları

Hidrojen depolama alaşımlarının temel veya geleneksel olarak AB₅-tipi alaşımlar, AB₂-tipi alaşımlar, AB₃-tipi alaşımlar, AB-tipi alaşımlar, Mg-bazlı alaşımlar ve V-bazlı katı çözelti alaşımları olarak sınıflandırılabilir. Performansları, hidrojen depolama kapasiteleri, aktivasyonu ve çevrim kapasiteleri açısından büyük farklılıklar gösterir. AB₅ ve AB₂-tipi çok bileşenli metal hidrür alaşımları, Ni-MH pillerde ticari kullanımları için yoğun bir şekilde incelenmektedir. (Tliha vd., 2014; Liu ve Pan 2013).

Farklı stokiyometrilere A ve B metal elementi hidrojen depolama alaşımları olarak kullanılmaktadır. A, periyodik tabloda 3. veya 4. sütündeki element, B bileşeni periyodik tabloda 5-10 sütünlerinde bulunan geçiş elementtir. CaCu₅-tipi hekzagonal kristal yapısına sahip, AB₅-tipi hidrojen depolama alaşımı için genellikle A nadir toprak elementi; B ise Ni, Co, Mn vb. geçiş elementinden oluşmaktadır. AB₅ tip hidrojen depolama alaşımlarının depolama kapasiteleri Çizelge 3.1'de verilmiştir (Çizelge 2), (Tliha vd., 2014;).

Çizelge 3.1. AB₅-tipi hidrojen depolama alaşımlarından bazılarının hidrojen depolama kapasiteleri (Tliha vd.,2014).

Kompozisyon	Hidrojen Depolama kapasitesi mAhg⁻¹
LaNi₅	387
LaNi_{4,7}Al_{0,3}	370
LaNi_{4,25}Co_{0,75}	386
LaNi₃Co₂	334
LaNi₄Cu	334
LaNi₄Fe	327
LaNi_{4,6}Mn_{0,4}	386
LaNi₄Mn	364
LaNi_{4,5}Sn_{0,5}	304
LaNi_{3,55}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,75}	334
MmNi_{3,55}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,3}	332

AB₅ tipi, LaNi₅'in Ni-MH pillerde negatif elektrot malzemesi olarak kullanımıyla ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır ((Karwowska vd.,2014; Wronski vd., 2001; Cuevas vd., 2001; Zhou vd., 2013; Liang vd., 2001; Song vd., 2015; Tliha vd., 2014; Slepski v d., 2009; Kim vd., 1999; Ovshinsky ve Fetcenko, 2001; Wang vd., 2008; Ruiz vd., 2010; Han vd., 2005) Ancak bu çalışmalar sonucunda LaNi₅ alaşımının oldukça yüksek denge basıncı ve az çevrim ömrüne sahip olduğu görülmüştür. AB₅ tipi, LaNi₅'in lantanyumun yükseltgenmesiyle yüzeyinde La(OH)₃ ve nikel tanelerinin oluşumu çevrim kararlılığın az olmasına, hidrojen depolama sırasında hacim değişiminin olması ufulanmasına sebep olmaktadır (Cuevas vd., 2001).

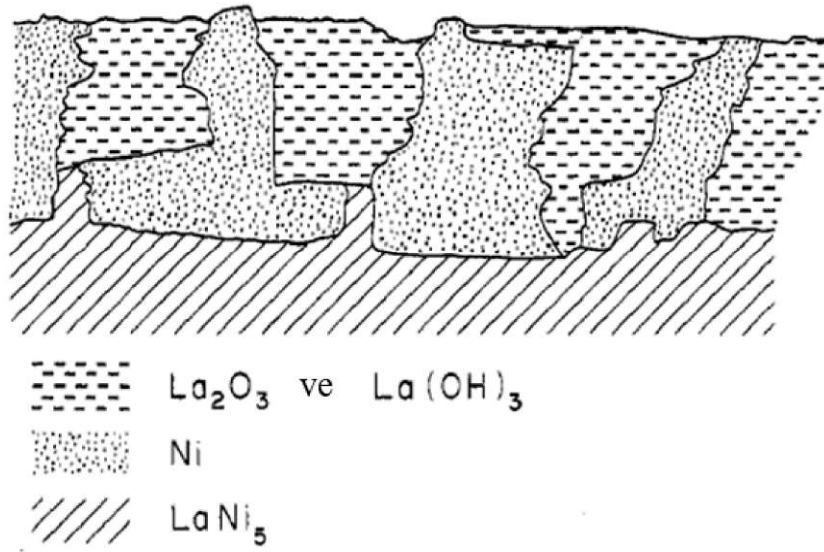
Bir LaNi_5 hücresi LaNi_5H_6 formunda 6 hidrojen atomu absorblamaktadır. Bu teorik olarak 372 mAsg^{-1} 'dir. Hidrojen depolama alaşımı olarak LaNi_5 alaşımları ile yapılan çalışmalar çevrim kararlılıklarının iyi olmaması sebebiyle pratikte kullanımının zor olduğunu göstermiştir (Liang vd., 2001; Pandey vd., 2007; Zhu vd., 2007; Deng vd., 2006; Kuang vd., 2014). Ancak LaNi_5 ' in elektrokimyasal çevrim kararlılığının geliştirilmesi amacıyla Ni atomlarının Co atomları ile kısmi yer değiştirmesiyle geliştirilebileceğinin mümkün olduğu anlaşılmasıyla birlikte, AB_5 -tipi Ni-MH piller için, A grubunda La, Ce, Pr, Nd ve B grubunda Ni, Co, Mn, Al, Ti, Sn, veya Fe içeren $250\text{-}350 \text{ mAsg}^{-1}$ arasında kapasitelerde hidrojen depolama alaşımları geliştirilmiştir. (Liu vd., 2011a).

LaNi_5 'in oluşturduğu hidrür yapısının birincisi hidrojen içeriği az olan α fazı, $\text{LaNi}_5\text{H}_{0,3}$ ikincisi hidrojen içeriğiyle daha fazla β fazı, $\text{LaNi}_5\text{H}_{5,5}$ 'dür. α ve β fazı arasındaki birim kafes hacim değişimleri %25 olmakla birlikte, α fazından β fazına geçişte kafeste oluşan genişleme alaşımın ufalanmasına neden olduğu görülmektedir (Kleperis, 2001). Elektrot malzemelerin ticari şarj edilebilir pillerde rekabet edilebilmesi için üretim maliyeti yüksek olan elementlerin kullanımının azaltılması veya bu elementler yerine başka elementlerin kullanılması ile üretim maliyetini düşürmek mümkün olmaktadır (Yao vd., 2014).

LaNi_5 yüzeyinde $\text{La}(\text{OH})_3$ ve elemental nikel bulundurmaktadır. Yüzeyde bulunan bu pasif tabakaya rağmen LaNi_5 'in nasıl hidrojeni absorbladığı; 1) çözülmüş oksijenin yüzeye göç etmesi ve LaNi_5 ile reaksiyonu veya 2) LaNi_5 'in atmosferik oksijen ile reaksiyonu (3.6) gerçekleşmektedir.



Oksit oluştuğunda Ni ayrılarak yüzeyde belli aralıklarda bulunur (Şekil 3.2) bunun sonucunda yüzeyde $50\text{-}100 \text{ \AA}$ kalınlığında Ni ve La_2O_3 karışımı bulunmaktadır. Eğer sistem H_2 ile temas ederse, atomik hidrojen oluşacak ve hızlıca oksit tanelerine ulaşacaktır. Daha sonrasında La_2O_3 ile etkileşimi sonucunda $\text{La}(\text{OH})_3$ oluşacaktır (Wallace vd., 1979).



Şekil 3.2. LaNi_5 yüzey fazlarının şematik gösterilmesi.

Yüzeydeki bu parçalı tabaka hidrojenin LaNi_5 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_5 'e ulaşmaktadır (Şekil 3.2) Şekil 3.2'de görülen A fazlarının toprak alkali metalle yer değiştirmesi şarj/deşarj çevrim ömrüne olumlu etki yapacağı görülmektedir. (Wallace vd., 1979; Adzic vd., 1995). LaNi_5 hidrojen depolama alaşımına kısmi olarak ilave edilen elementlerin hidrojen depolama alaşımının elektrokimyasal özelliklerine etkileri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elementlerin AB_5 tip hidrojen depolama alaşımının üzerindeki etkileri.

Element	AB_5 tip hidrojen alaşımına elementlerin etkileri
Al	Korozyon direncini artırır Daha az ufalanma(pulverization) Çevrim kararlılığını artırır. Aktivasyon özelliklerini artırır.
Co	Hidrojen depolama sırasında hacimsel genişlemeyi azaltır (Pulverization azalır) Hidrürleme/dehidrürleme basıncını düşürür. Aktivasyonu artırır. Çevrim ömrü artar

Fe	Korozyon direncini artırır Elektrokimyasal reaksiyonun kinetik özelliklerini geliştirir. Yüzey aktivasyonunu artırır.
Mn	Elektrokimyasal reaksiyonun kinetik özelliklerini geliştirir. Hidrojen depolama kapasitesini artırır. Aktivasyonu artırır. Çevrim Kararlılığını artırır.
Sn	Elektrokimyasal reaksiyonun kinetik özelliklerini geliştirir. Aktivasyonu artırır. Çevrim kararlılığı artar Çevrim ömrü artar.
Si	Al, Mn göre elektrokimyasal kinetik özelliklerini daha iyi geliştirir. Aktivasyon özelliklerini artırır.
Ce	Kafes kristal yapısını değiştirmez. Kafes parametresi artar. Korozyon direncini artırır. Çevrim ömrünü artırır. Hidrojen depolama kapasitesini artırır Yüksek hız deşarj edilebilirliği artırır.
Nd, Pr	Hidrojen depolama kapasitesini artırır Yüksek hız deşarj edilebilirliği artırır Aktivasyon özelliklerini artırır.

3.3. Titanyum eklenmesinin Hidrojen Depolama Alaşımlarına Etkisi

Hidrojen depolama alaşımlarına Ti eklenmesi aynı Mg gibi etki yaratarak hibrit oluşmasına neden olmaktadır. Şarj/deşarj çevrimleri sırasında titanyum alaşım yüzeyine yayılarak atomik hidrojenin geçişi için hidroksit tabakası bariyerinden kolay transfer yolları oluşmasını sağlamaktadır (Jiang and Gasik, 2000; Anık, 2009b). Titanyumun alaşıma eklenmesi ve hidrojen depolamasına etkileri incelendiğinde;

MgNi, $Mg_{0,9}Ti_{0,1}Ni$ ve $Mg_{0,9}Ti_{0,06}Zr_{0,04}Ni$ alaşımlarını mekanik alaşımlama yöntemi kullanarak üretildiği çalışmaya bakıldığında, MgNi, $Mg_{0,9}Ti_{0,1}Ni$ alaşımlarında titanyum eklenmesi ile maksimum deşarj kapasitesini 432 mAsg^{-1} 'den $412,6 \text{ mAsg}^{-1}$ 'e düşmesine rağmen kapasite koruma oranı 15, 30 ve 50, çevrimlerde titanyumca zengin $Mg_{0,9}Ti_{0,1}Ni$ alaşımında daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada, Ti ve Zr eklenmesinin alkali çözeltide korozyonu engelleyici davranışını geliştirdiği gözlenmiştir (Feng vd., 2007).

$(La_{1-x}Ti_x)_{0,67}Mg_{0,3}Ni_{2,75}Co_{0,25}$ (x: 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2) hidrojen depolama alaşımları hazırlanarak farklı miktarlarda titanyum eklenmesinin hidrojen depolamalarına etkisi incelenmiş deşarj kapasitelerinin titanyum içeriğinin artması ile azaldığını göstermiştir. Alaşımların maksimum hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla $384,6 \text{ mAsg}^{-1}$, 381 mAsg^{-1} , $359,8 \text{ mAsg}^{-1}$, $343,6 \text{ mAsg}^{-1}$ ve $321,9 \text{ mAsg}^{-1}$ 'dir. Deşarj kapasitesinin düşmesinin sebebi oksidasyon ve ufalanmadan ötürü olduğu açıklanmıştır. Optimum miktarda eklenen titanyumun çevrim kararlılığını iyileştirdiğini göstermişlerdir (Dong vd., 2010a).

$(La_{0,67}Mg_{0,33})_{1-x}Ti_xNi_{2,75}Co_{0,25}$ (at. % x: 0, 0,05, 0,10, 0,15 ve 0,20) hidrojen depolama alaşımları hazırlanarak alaşım yapısı, elektrokimyasal özellikleri ve kinetik karakteristikleri incelenmiştir. Alaşımların maksimum deşarj kapasitelerine ulaşması için 5 çevrim aktive edildiği ve Ti içeriğindeki artışla alaşım elektrotlarının maksimum deşarj kapasitesi $386,7 \text{ mAsg}^{-1}$ (x: 0) değerinden $319,6 \text{ mAsg}^{-1}$ (x: 0,20) değerine düştüğünü göstermişlerdir. Titanyum miktarına bağlı olarak belli bir miktarın üzerinde eklenmesi durumunda çevrim kararlılığının düştüğünü açıklamışlardır (Dong vd., 2010b).

Mg_2Ni hidrojen depolama alaşımı için, Mg'nin yerine Al, Ti ve Zr alaşımları eklenmiş elektrokimyasal hidrojen depolama performansındaki değişimine bakılmıştır. Mg_2Ni alaşımı 20 çevrim sonunda başlangıçtaki deşarj kapasitesinin %10'unu koruyabildiği görülmüştür. $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$ alaşımı çalışmada elde edilen en yüksek deşarj kapasitesine sahiptir ve 20 çevrim sonunda başlangıçtaki deşarj kapasitesinin %34'ünü korumuştur. Sonuçta titanyumda hidrür yapıcı bir elementtir ve alaşımın deşarj kapasitesi titanyum varlığında yükselmektedir (Anık, 2009).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez çalışmasının bu kısmında elektro-deoksidasyon prosesi ve hidrojen depolama ile ilgili literatür çalışmaları kısaca özetlenmektedir.

4.1. Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Alaşım Üretimi

Chen, Fray ve Farthing'in 2000 yılında yaptıkları çalışmalarında, titanyum metalinin oksitli yapısından geleneksel Kroll yöntemiyle indirgenmesine alternatif bir üretim yöntemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, ergimiş CaCl_2 çözeltisi içerisinde bir dizi çevrimsel voltametri deneyleri gerçekleştirilmiş, 950°C 'de grafit çubuk yardımıyla titanyum levhaların indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar 3.0 cm^2 'lik bir yüzey alanında gerçekleştirilmiş indirgenme potansiyelleri 2,8-3,2 V aralığında uygulanmıştır. TiO_2 fazı normalde yalıtkan olmasına rağmen ikili faz diyagramı incelendiğinde çok küçük miktarlarda oksijen kaybıyla $\text{TiO}_{(2-x)}$ oluşan iletken Magnelli fazı sayesinde elektro-deoksidasyon yöntemiyle titanyumun indirgenmesi gerçekleştiğini göstermişlerdir (Chen vd.,2000).

Chen ve Fray'ın 2004 yılında yaptıkları çalışmalarında, Cr_2O_3 'ün elektrolizi için, metal tozu üretiminde,% 75 ve 5 kWh / kg'lık akım verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %75'in altında oksijen elde edilebildiği ve bununla birlikte, TiO_2 'nin elektrolizinin daha az etkili olduğu göstermektedirler. Deneysel gözlemlere ve varsayımsal modellere dayanarak; (1) üç fazlı ara çizgide (sınırdaki) ayrılmış elektron ve oksijen transferi, (2) metal atomunun bir araya getirilmesi ve oksit yüzeyinin yenilenmesi, (3) azaltma mekanizması, arka arkaya oksit partikül metalizasyonu, (4) üç fazlı arafaz ve oksit katod yüzey metalizasyonu, (5) kalsiyumun metal oksit katoduna karışması, (6) katı ve sıvı fazlarda oksijen taşınması, (7) etkileşimleri indirgenme öncesi ve sonrasında ergimiş tuz ve katot arasındaki ilişkileri, göstermektedir. FFC Cambridge prosesinde elektro-deoksidasyonun tamamlanabilmesi için uzun sürelere ihtiyaç duyulduğu ve bunu peletin yoğunluğu ile bağlantılı olduğunu bunun sonucunda ise, gözenekli pelet yapısının tercih edilmesinin uygun olacağını göstermektedir (Chen vd.,2004).

Hu vd., 2017 yılında yaptıkları çalışmalarında, FFC Cambridge prosesinin düşük akım verimliliği sebebiyle geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında önemli bir avantaj sağlayamadığı değerlendirilmiştir. Bu sebeple, farklı elektro-deoksidasyon hücre tasarımlarının verime etkileri incelenmiştir. Kısa devre ve grafit anotun ürettiği karbonun kirlenmesinden korumak amacıyla katot alümina bir tüp içerisine yerleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar elektroliz hücresindeki elektriksel yoğunluğunu azaltarak mevcut verimin iyileştirilebileceğini göstermektedir. Kirlilikten kaynaklanan akım yoğunluğunun değişkenliğinin azaltılmasıyla; anotun tükenmesi azalır, katot daha az kirlenir ve numunelerin indirgenmesi daha kolay gerçekleşir. FFC Cambridge prosesinde uygulanan sabit potansiyel sonucunda ortaya çıkan elektriksel iletkenlik arka planda gerçekleşen yüksek akıma ve verimliliğin düşmesine sebep olan etken olduğu göstermektedir. Elektro-deoksidasyon prosesinde elektriksel akımın kontrol altına alınması mevcut verimliliği arttırmada en önemli etkenlerden birisi olduğu görülmektedir (Hu vd.,2017).

Vishnu vd., 2015 yılında yaptıkları çalışmalarında, ağırlıkları 1,5-10g arası değişen 1200 ve 1400°C'de sinterlenen TiO₂ toz numunelerinin, elektrokimyasal indirgenmesinde numune ağırlığı ve sinter sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Ağır ve hafif numunelerinin her ikisinde de numune miktarlarında azalma olmasına rağmen hafif numunelerinin indirgenmelerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Numune ağırlıkları daha fazla olan elektro-deoksidasyon deneylerinde daha az olan numunelere göre anot malzemesi grafitin daha fazla aşındığı ve bu durumun düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin tane boyutları ile ilişkilendirilmiştir. 1200°C'de sıcaklıkta sinterlenen numunelerin porozitelerinin aksi duruma göre daha yüksek olması sebebi sadece elektro-deoksidasyon deneyleri sırasında elektrolitin iç kısma doğru ilerlemesini sağlamaz bunun yanı sıra reaksiyon ara yüzeyindeki oksijenin uzaklaşmasını sağladığı görülmektedir (Vishnu vd.,2015).

Du Ji hong vd., 2007 yılında yaptıkları çalışmalarında, TiO₂ pelet numunelerin içerisine çeşitli miktarlarda CaO ve CaCO₃ ekleyerek elektro-deoksidasyon deneylerindeki düşük akım yoğunluğu ve reaksiyon hızlarının yavaş olmasının önüne geçebilmek amaçlamışlardır. % 1 ila % 5 arasında CaO eklenen TiO₂ numunelerinin elektro-deoksidasyonu sonrasında yapıda Ti yanında CaTiO₃ gözlenmekte; % 15 oranında CaO eklenen TiO₂ numunelerinde ise sadece Ti metali gözlemlenmiştir. CaCO₃ eklenen numunelerde de elektro-deoksidasyon ürünü olarak en iyi sonuçlar % 15 oranında eklenen

numunelerde görülmüştür. TiO_2 tozlarına CaO ve $CaCO_3$ eklenmesi elektro-deoksidasyon deneylerinde reaksiyon hızına olumlu etki yarattığı görülmektedir (Du Ji Hong vd., 2007).

Schwandt C. vd., 2005 yılında yaptıkları çalışmalarında, ergimiş $CaCl_2$ çözeltisi içerisinde TiO_2 'nin Ti metaline indirgenmesinin kinetiği incelenmiştir. Deneylerde farklı reaksiyon sürelerinde tamamlanmış ardından taramalı elektron mikroskobu ve X-ray analizi yoluyla incelemelerinin sonunda indirgenin ardı ardına gerçekleşen pek çok reaksiyonla ilerlediği görülmektedir. Titanyum dioksitin elektrokimyasal indirgenmesinin ilk aşamasında, titanyumun çeşitli yapıdaki alt oksitleri Ti_xO_y ve kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) oluşturur; ikinci aşamada daha önceden oluşturulmuş kimyasal bileşikler arasındaki reaksiyondan kaynaklandığı düşünülen ve düşük değerli bir titanat olan $CaTi_2O_4$ 'e ve son aşamada, $CaTi_2O_4$ ayrıştırılır ve TiO oluşur nihai ürün olan titanyum metali de oksijenin çözelti içerisinde indirgenmesiyle elde edildiği görülmektedir. çalışmanın sonucunda kalsiyum metalinin çözeltideki varlığı ve zamanla azalan oksijen miktarıyla kalsiyumun da azalmasının kinetiği etkileyen bir faktör olduğu anlaşılmaktadır (Schwandt vd.,2005).

Ergimiş $CaCl_2$ çözeltisi içerisinde titanyum oksidin indirgenme mekanizmasını anlaşılabilmesi amacıyla geri elektromotor kuvveti deneyleri, sabit voltaj deneyleri, farklı katotların kullanılması ve çevrimsel voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar indirgenmenin adım adım gerçekleştiğini ve titanyum dioksitin doğrudan indirgenmesinin birincil katodik reaksiyon olmasının yanı sıra katotta pek çok kalsiyotermik reaksiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir (Wang Bin vd., 2015).

X.Y.Yan vd., 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında, ergimiş $CaCl_2$ ya da $CaCl_2$ ve XCl (x: Na, Li) çözeltileri içerisinde niobyum alüminatların niobyum ve alüminyum karışımı peletlerden doğrudan indirgenmesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada artan sinter sürelerinin poroziteye ciddi oranda etki etmediği; peletlerin mukavemetini arttırdığı görülmektedir. $CaCl_2$ çözeltisinin yerine ötektik $CaCl_2+NaCl$ çözeltisi kullanıldığında elde edilen yapı düşük karbondioksit çözünürlüğü ve çözünmüş O^{2-} aktivitesinin azalır ve bunun sonucunda niobyum alüminatlarda karbonun toplanmasını düşürdüğü görülmektedir. Elektro-deoksidasyon deneylerinin en düşük katodik potansiyelde gerçekleşen reaksiyonlarla başladığı ve böyle devam ettiği, bu durumun uygulanan potansiyelden bağımsız olduğu anlaşılmaktadır. Peletlerin oksijen içeriği deney süresince

ilk 2 saatte hızla azaldığı sonraki 3-4 saatte ise yükseldiği ve bunun sebebi elektrolitteki çözünmüş oksijenin CaO ve oksitli katot arasındaki kimyasal reaksiyonlar olarak açıklanmıştır (X.Y.Yan vd.,2009).

Gordo vd., tarafından, Cr₂O₃ redüklenmesi 900 ° C ile 1450 ° C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenen peletler, kullanılmıştır (2004). Cr₂O₃'den Cr indirgenmesi 600 ° C ile 950 ° C arasında değişen sıcaklıklarda hem saf CaCl₂ hem de NaCl-CaCl₂ ötektik kompozisyonu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz hücre voltajı 2,8 V ile 3,3 V arasında değişmekte ve süresi genelde 4 saat olarak uygulanmıştır. Sonuçlar redüksiyonun düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde daha iyi gerçekleştirildiğini göstermiştir. Bu durum küçük parçacık boyutları ve düşük sıcaklıklarda sinterleme ile ilişkilidir. 2,8 V'den 3.3 V'e artan hücre gerilimi oksijen içeriği azalması sebep olmakla birlikte, ancak mevcut verimi de azaltmıştır (Gordo vd., 2004).

Xue Kang vd., 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında, LaNi₅ alaşımı CaCl çözeltilisine göre daha düşük ergime noktası olan, CaCl₂-NaCl ötektik çözeltisi içerisinde 850°C'de elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretimi incelenmiştir. Değişen deoksidasyon sürelerine bağlı olarak XRD, SEM VE EDX analizlerine bakıldığında La₃Ni₂O₇ ve NiO fazlarının LaNi₅ yapısının elde edilmesinde öncü olduğu görülmüştür. Elektro-deoksidasyonun ilk aşaması hızlı bir şekilde Ni ve LaOCl oluşumunu içermekte ve hemen sonrasında Ni ile karşılaşan yüzeylerde LaNi₅ görülmektedir (Kang vd., 2009).

Abdelkader A.M. vd., 2007 yılında yaptıkları çalışmalarında, zirkonyum oksidin, zirkonyuma elektro-deoksidasyon yöntemiyle indirgenmesi ve bu indirgenmeye etki eden uygulanan potansiyel, deoksidasyon süresi, ergimiş çözeltinin sıcaklığı ve kompozisyonu gibi faktörlerin etkisini incelemişlerdir. Farklı potansiyel değerleri uygulanarak yapılan deney sonuçları incelendiğinde, akım zaman grafiklerine bakıldığında, akımın zamanla azaldığı ve bu durumun hangi potansiyel uygulanırsa uygulansın zamanla düştüğü ve bu durumun metal oksidin içerisindeki oksijen çözünürlüğüne bağlı olduğu anlaşılmıştır. CaO₂'nin ayrışma potansiyelinin (2,5V 900°C'de) üstünde ancak CaCl₂'nin ayrışma potansiyelinin (3,2V 900°C'de) altında uygulanan potansiyelin (2,8V) uygun değer olduğu görülmüştür (Abdelkader A.M. vd., 2007).

Taylan Ö. vd., 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında, Fe-%4,6 B alaşımı elektro-deoksidasyon yöntemiyle elde etme deneyleri 850 °C'de ergimiş CaCl₂ ve 600 °C'de CaCl₂-NaCl ötektik çözeltisi içerisinde 3,1 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. 850°C'de ergimiş CaCl₂ çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen deneylerde Fe₂O₃ ve borik asitten oluşan toz pelet Fe ve Fe₂B karışım alaşımına tamamen indirgenmiş; 600 °C'de NaCl ve CaCl₂ ötektik çözeltide gerçekleştirilen deneylerde oksitlerin tamamen indirgenmesi için yeterli olmadığı görülmüştür (Örs T. vd., 2009).

Zhu vd., 2007 yılında yaptıkları çalışmalarında, La₂O₃ ve NiO tozları elektro-deoksidasyon yöntemi ile hidrojen depolama deneylerinde kullanılan LaNi₅ alaşımını elde etmeyi amaçlamışlardır. Geçiş metallerinin nadir toprak metallerine elektro-deoksidasyon yöntemiyle indirgemesinde beklenen bazı zorluklar üzerinde durulmaktadır. Örneğin nadir toprak metalleri oldukça reaktif olması sebebiyle suda yıkanmamakta bunun sonucunda CaCl₂ tuzundan ayrılmaları zorlaşmaktadır. Diğer birçok metal oksitten farklı olarak La₂O₃ ve ergimiş çözeltideki CaCl₂ kendiliğinden aşağıdaki reaksiyona girebilmektedir.



Bu reaksiyonun sonucunda daha fazla enerji ve katodun ergimiş tuz içerisindeki bütünlüğünün bozulmasına sebep olmaktadır. 1000°C'nin altında yapılan sinterleme görmüş peletler CaCl₂ ergimiş çözeltisi içerisinde kararsızdır bir bu durum malzeme kaybına sebep olmaktadır.

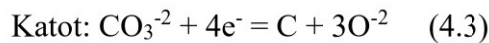
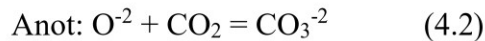
LaNi₅ alaşımın elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilmesindeki en önemli sorunlardan birisi de La₂O₃'ün havadaki nemi absorbe ederek La(OH)₃'e dönüşmesidir. 200 °C'den yüksek sıcaklıklara hava ortamında yapılan ısıtma ile absorbe olan suyun uzaklaştırılması mümkün olabilmektedir.

La₂O₃ yapısının vakum ya da koruyucu atmosfer kullanılmadan hava ortamında, 900-1400 °C sıcaklık aralıklarında 2 saat veya daha uzun süre sinterleme işlemine tabii tutulması neme karşı duyarlılıklarını kaybetmesini sağlamaktadır. Zhu vd., çalışmalarında; La₂O₃ ve NiO tozları kullanarak elektrodeoksidasyon yöntemi ile LaNi₅ tipi hidrojen depolama malzemesi elde etmişlerdir. Bu çalışma esnasında çeşitli problemlerle

karşılaşmışlardır. La_2O_3 ve NiO tozlarının pelet haline getirilmesinde karıştırma ya da presleme aşamaları problemlidir. Problem La_2O_3 'ün havadaki nemi absorbe ederek tamamen $\text{La}(\text{OH})_3$ 'e dönüşmesidir. Absorbe olan su 200°C 'den yüksek sıcaklıklara havada ısıtma yapılarak etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Ancak dış ortamda soğuma gerçekleştirildiğinde suyunu kaybeden pelet kısa sürede tekrar suyu absorbe etmektedir.

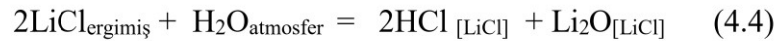
Erdoğan M. ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmalarında, CaMoO_4 ve MoS_2 yapılarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle ergimiş $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ çözeltisi içerisinde 600°C 'de bile indirgenmesinin mümkün olmadığı; 750°C 'de MoS_2 'nin indirgenmesinin mümkün olduğu görülmektedir (Erdoğan M. vd., 2017).

Kilby K.T. ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmalarında, metal oksitlerin elektro-deoksidasyon yöntemiyle indirgenmesinde grafit ve SnO_2 anot malzemeleri farklı farklı kullanılarak, Cr_2O_3 'ün indirgenmesindeki etkileri araştırılmıştır. 900°C 'de gerçekleştirilen elektro-deoksidasyon deneyleri, grafit ve SnO_2 anotları için potansiyeller 3,0 V, ve sadece grafit için 2,0 V seçilerek gerçekleştirilmiştir. Aynı potansiyel uygulanmasına rağmen ergimiş çözeltide karbon kirlenmesinin olmaması ve yüksek anodik potansiyelin düşük katodik potansiyele yol açması sebebiyle; SnO_2 anot malzemesinin kullanılması deneylerde akım verimliliğini arttırdığı görülmektedir.

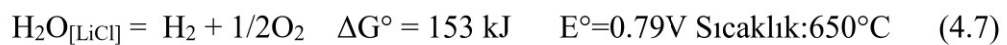
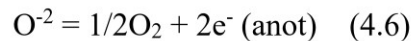
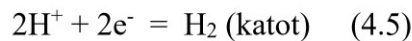


Her iki anot malzemesi için akım yoğunluğunun büyük yüzey alanları ya da daha düşük akım yoğunlukları kullanıldığı zaman azaldığı ve bunun yanı sıra anodik potansiyelin artışıyla birlikte katodik potansiyelin düşmesiyle ortaya çıkan yukarıda gösterilen parazitik reaksiyonların artışına sebep olduğu gözlenmiştir (Kilby K.T.. 2010).

Xie Kaiyu ve arkadaşının 2019 yılında yaptıkları çalışmalarında, demir oksit tozlarının düşük potansiyel kullanılarak elektrokimyasal yolla indirgenmesi incelenmiştir. Yapılan çalışmada elektrolit olarak LiCl kullanılmış; grafit potanın alt yüzeyi katot olarak kullanılarak hidrojenin açığa çıkmasını ve bu hidrojenin doğrudan indirgenmede kullanılmasına olanak sağladığı görülmektedir.



Ergimiş LiCl çözeltisi içerisinde su iyonları ile karşılaşmasının ardından oluşan HCl katodun yüzeyinde indirgenerek hidrojen iyonlarının açığa çıkmasını ve bu hidrojenin Fe₂O₃'ün indirgenmesinde aşağıdaki tepkimeler sonucunda Fe elde edilebileceğinin mümkün olduğunu göstermektedir (Xie Kaiyu., 2019).



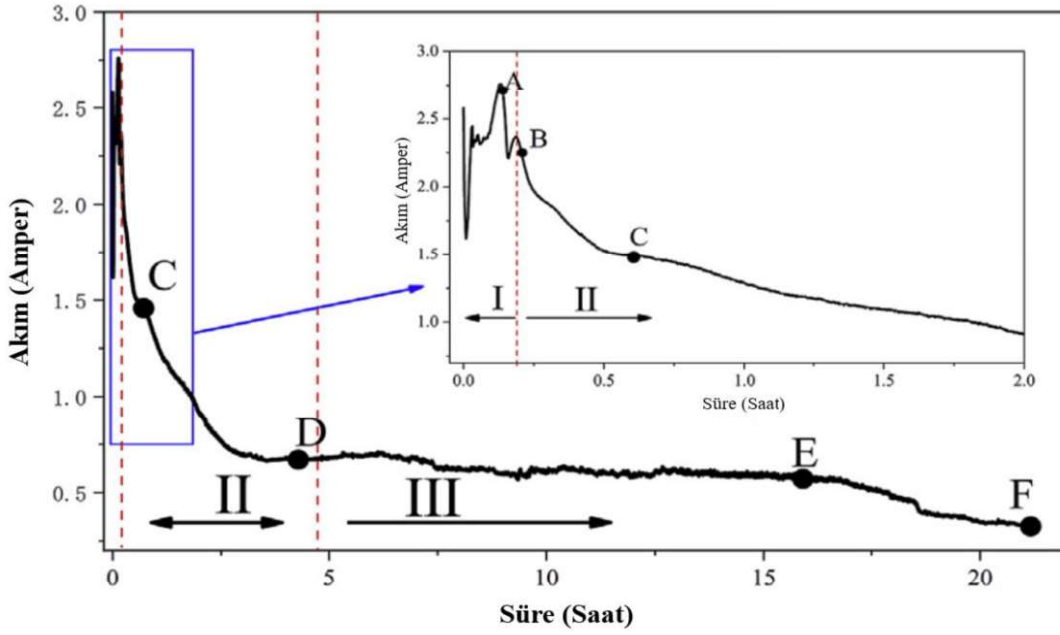
Zhao J. Ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmalarında, günümüzde kullanılan Lityum iyon pillerin geri dönüştürülmesi işleminde elektro-deoksidasyon yöntemi diğer yöntemlerle birleştirilerek kullanılması ve sonucunda lityum ve kobaltın elde edilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Li₂CO₃ hidrometalurjik bir yöntem olan liç ile ayrıştırıp filtrasyon uygulandıktan sonra Li₂CO₃ + Co(OH)₂ elde edildiği, kalsinasyon uygulanmış ve elde edilen Co₃O₄ peletler ergimiş Na₂CO₃-K₂CO₃ çözeltisi içerisinde 2,2 V potansiyel uygulanarak 750°C'de elektro-deoksidasyon yöntemiyle Co indirgendiği görülmektedir (Zhao J., 2019).

S.Sri Maha Vishnu ve K.S. Mohandas ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada TiO₂ toz numunelerin 1200 °C ve 1400 °C 1,5-10g arası değişen ağırlıklarda, 3.1V ve 900 °C sıcaklığında elektrodeoksidasyon işlemi uygulanmıştır. Düşük sıcaklık ve düşük ağırlıkta sinterlenmiş numunelerin indirgenmesinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlık arttıkça indirgenmenin gerçekleşmesi zorlaşmaktadır. Boyut ve TiO₂ partiküllerinin numune içerisindeki konumlarının indirgenmede önemli bir role sahip olduğu belirtilmektedir (Vishnu S. ve Mohandas K.S., 2015).

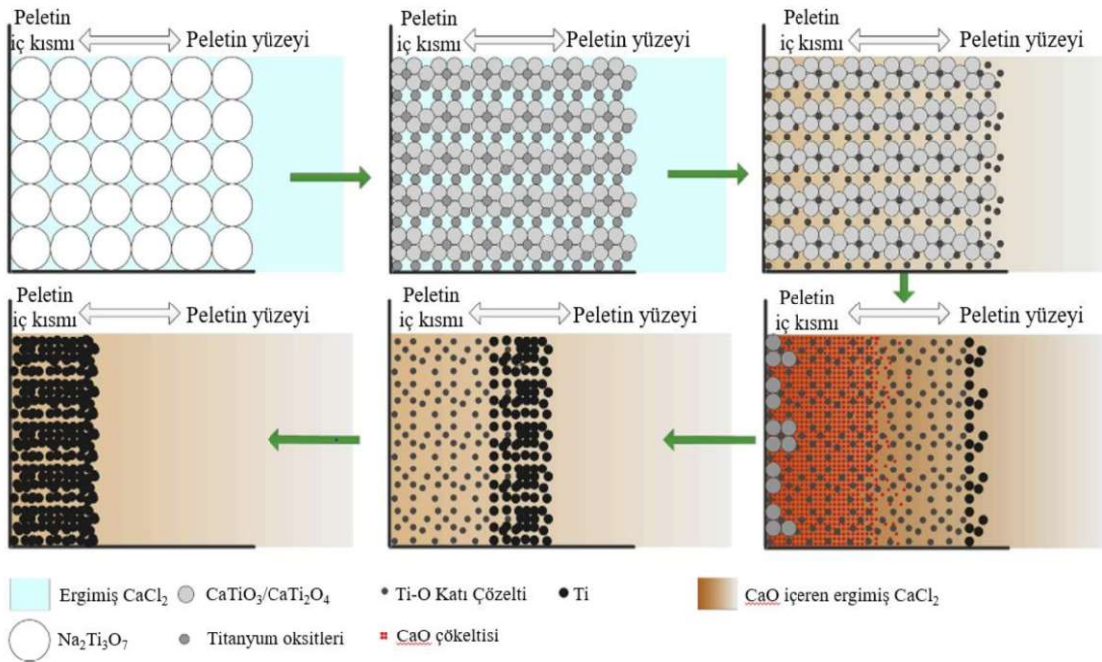
K.Liu ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmalarında, TiO indirgenmesinde kullanılan alkali metodunun ara ürünü olan $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'nin (sodyum titanat) FFC Cambridge prosesi ile indirgenerek titanyum elde edilmesi amaçlanmıştır. Ergimiş CaCl_2 çözeltilisi içerisinde 900°C 'de 3.1V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilen deneylerde indirgenmenin üç aşamadan meydana geldiği; birinci aşamada elektrolitten gelen Ca^{2+} iyonlarının $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'nin içine doğru ilerlemesi ve bunun sonucunda kalsiyum titanatların (CaTiO_3 ve CaTi_2O_4) oluşmasıdır. Bu aşama yaklaşık 30 dakikalık bir polarizasyonla meydana gelmekle birlikte Ca^{+2} iyonlarının peletin içerisine doğru nüfuz etmesini içermektedir. Bu adım yeterli Ca^{+2} bulunmasından dolayı çok hızlıdır. İkinci aşama oluşan bu kalsiyum titanatların peletlerin dışından içine doğru Ti-O katı çözeltilisine indirgenmesidir. Yaklaşık 20 dakika ila 4 saat arası süren bir polarizasyon sürelerinde meydana gelmektedir.

Polarizasyon süresinin artmasıyla birlikte akım/zaman grafiğinden de anlaşıldığı gibi oluşan CaO metalin iç yüzeyine doğru hareketinin yavaş olmasından dolayı yeterli Ca^{+2} bulunamamasından indirgenme yavaşlamaktadır. Son aşama bu katı çözeltilinin titanyum metaline indirgenmesi aşamalarından oluşur ve indirgenmenin en yavaş olduğu aşamadır. Şekil 4.1.'de bu adımlar gösterilmiştir.

İndirgenmenin üç aşamasında peletlerin kalınlıkları incelendiğinde, ilk iki aşamadaki indirgenme sırasında peletin kalınlığı sadece %2 oranında azalma gösterirken, son aşamada (4-22 saat elektro-deoksidasyon sürelerinde) peletin kalınlığı %40 oranında azalmaktadır (Liu vd., 2019).



Şekil 4.1. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'nin akım-zaman grafiği. (b)Ergimiş CaCl_2 çözeltisi içerisinde $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'nin elektro-deoksidasyonun ilerlemesinin şematik gösterimi (Liu vd., 2019).



Şekil 4.2. Ergimiş CaCl_2 çözeltisi içerisinde $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 'nin elektro-deoksidasyonun işleminin şematik gösterimi (Liu vd., 2019).

Ergimiş CaCl_2 çözeltisi içerisinde $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ peletlerinde meydana gelen elektrokimyasal indirgemenin aşama aşama gerçekleştiği Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.

Şekil 4.1’de akım/zaman grafiğinde görülen A-B-C alanlarındaki hızlı indirgenme Şekil 4.1’de ilk üç aşamayla, D-E-F alanları indirgenme; Ti-O katı çözeltisinin peletin dış kısmından iç kısmına doğru ilerlemesiyle ortaya çıkan CaO, çözelti içerisinde hızlı hareket edemez ve indirgenme için gerekli Ca^{+2} iyonlarının titanyumlu ikincil oksitlerle reaksiyona girmesi zorlaşır.

$$i = nFCA \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

(4.1) Cottrell denkleminde i ; ölçülecek akım, n ; transfer olan elektron sayısı, F ; Faraday sabiti, 96.485 C/mol, A ; Elektrot alanı, C ; Analit Konsantrasyonu, D ; Difüzyon sabiti, t ; Süre olarak ifade edilmektedir. Elektro-deoksidasyon süresi uzadıkça peletin iç kısmından dış kısmına doğru oksijen miktarının gittikçe azalmasıyla indirgenme yavaş ilerler. Elektro-deoksidasyon yukarıda bahsedilen aşamaların yanında, O_2 iyonlarının peletin dışına kütle aktarımı ile kontrol edilen ve Cottrell denklemini; Denklem (4.1) ile tanımlanabilen elektrokimyasal bir süreçtir. Cottrell denklemini kullanılarak elektron transferi ve iyon taşıma mekanizmaları açıklanabilir (Liu vd., 2019).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada birinci grup $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$, $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ alaşımları ve 2. grup $LaNi_5$ alaşımına atomca 0,5 ve 0,33 oranlarında titanyum eklenmesiyle elde edilen $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$ ve $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilerek hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Çalışmada tozlar elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiş ve X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Üretilen tozların ergimiş tuzda çevrimsel voltametri deneyleri uygulanarak özellikleri belirlenmiştir. Elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilen tozlara hidrojen depolama deneyleri uygulanarak şarj-deşarj kapasiteleri ve çevrim kararlılıkları araştırılmıştır.

5.1. Elektro-deoksidasyon Deney Tasarımı

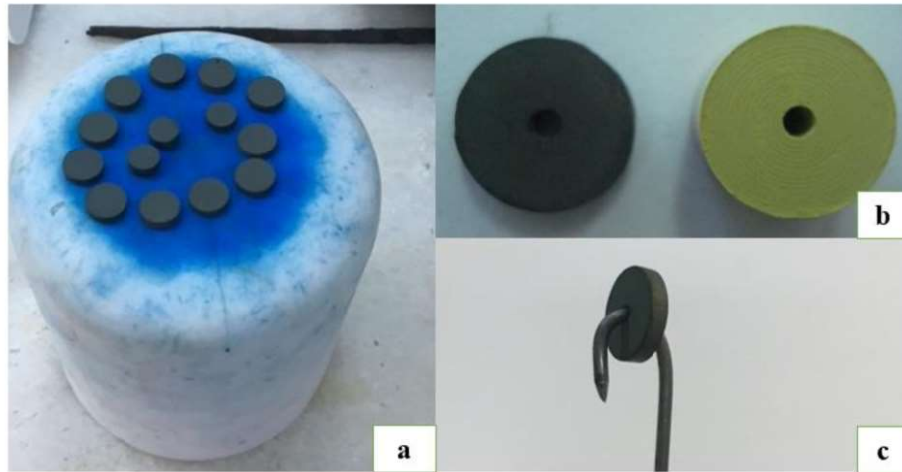
Elektro-deoksidasyon deney tasarımı oksit tozların hazırlanarak pelet numuneler haline getirilmesi, elektrolit hazırlanması, ön elektroliz ve elektro-deoksidasyon işlemi, numunenin temizlenmesi, hidrojen depolama deneyleri ve karakterizasyon aşamalarından oluşmaktadır.



Şekil 5.1. (a) Elektro-deoksidasyon deney tasarımı b) Hücre görüntüsü c) Pota görüntüsü.

5.1.1. Metal oksit peletlerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan oksit malzemelerin hazırlanması için teknik kalite Alfa Aesar işletmesinden; TiO_2 (%99,7 saflıkta) , ZrO_2 ve NiO (% 99 saflıkta), La_2O_3 (99,99 saflıkta) tozları temin edilmiştir. Toz halindeki bu malzemeler 1. grup $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni$, $Ti_{1.85}Zr_{0.15}Ni$ ve 2. grup $LaNi_5$, $La_{0.5}Ti_{0.5}Ni_5$, $La_{0.67}Ti_{0.33}Ni_5$ kompozisyonlarına elde edilecek miktarlarda karıştırılmıştır. Oksit tozlarına ağırlıkça %3 polietilen glikol (PEG) organik bağlayıcı eklenmiş ve Fritsch, Pulverisette öğütücüsünde 100dev/dak. 4 saat karıştırılmıştır. Karıştırılan tozlar oda sıcaklığında alkol uçuruluncaya kadar kurutulmuş ve yine oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Oksit tozlar $1,5 \text{ ton/cm}^2$ (140MPa) basınç altında preslenerek 1 cm çaplı peletler elde edilmiştir. Peletlerin özellikleri; 0,8 g ila 1 g arası kütle, 1 cm çap, teorik yoğunluk % 68 ila % 71 iken pelet işleme uygun mukavemete sahiptir.

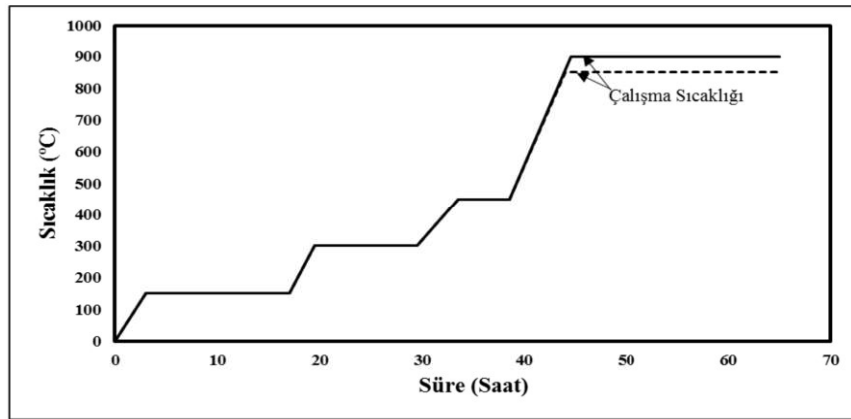


Şekil 5.2. a) Sinterlenmiş numuneler b) sinter numunesi yakın görüntüsü c) sinter sonrası deneye hazır katot tasarımı.

Peletlerden 1. grup numuneler $2 \text{ }^\circ\text{C/dak.}$ hızla 250°C 1,5 saat tutulup yine $2 \text{ }^\circ\text{C/dak.}$ hızla ısıtılarak 1100°C 'de 2 saat, 2. grup numuneler $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenmiştir. Hazırlanan peletler elektro-deoksidasyon işleminde katot olarak kullanılmıştır.

5.1.2. Elektrolitin hazırlanması

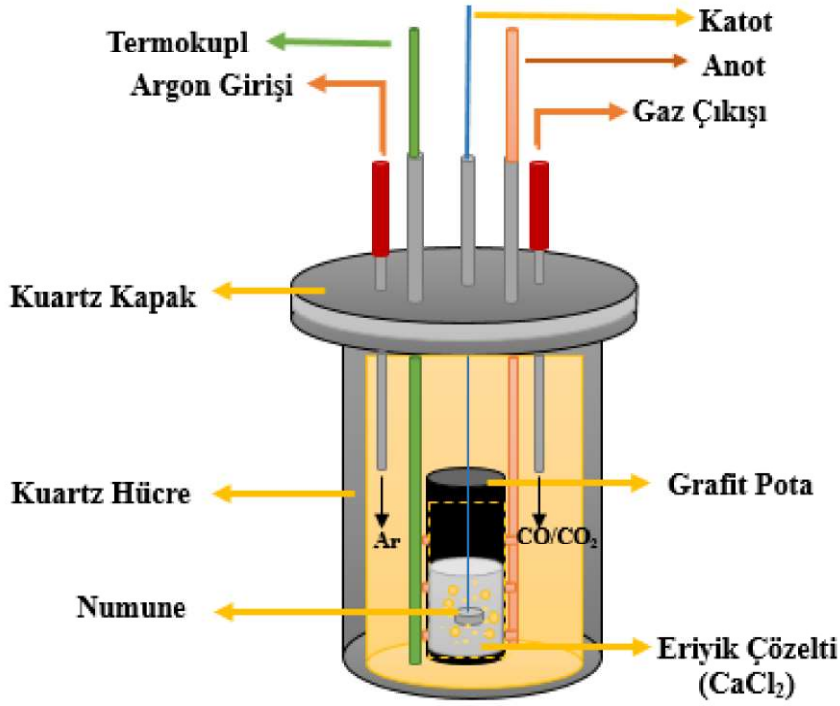
Elektro-deoksidasyon deneylerinde kullanılmak üzere grafit potanın içerisine, teknik kalite Alfa Aesar CaCl_2 (%99,95 saflıkta) + ağırlık % 1 CaO (%99,95 saflıkta) + NaCl (%99,95 saflıkta) tozu kullanılmıştır. CaCl_2 tozunun aşırı nem çekme özelliğinden dolayı belli sıcaklarda kademeli olarak ısıtma suretiyle elektro-deoksidasyon deneylerine başlamadan önce 48 saat kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalıntı nemin yavaş ısıtma ile kaldırılabilmesi ve ergime noktasının altında bir sıcaklıkta uzun süre bekletileceği varsayımından hareketle argon atmosferi altında Şekil 5.3'deki grafikte gösterildiği gibi $2^\circ\text{C}/\text{dak.}$ hız ile ilk olarak oda sıcaklığından 50°C 'ye, 50°C 'den 150°C 'ye, 150°C 'den 450°C 'ye, 450°C 'den son olarak deney sıcaklığına (Ti-Zr-O deneyleri için 900°C , La-Ti-Ni-O deneyleri için 850°C) çok yavaş ısıtma gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3.).



Şekil 5.3. Elektro-deoksidasyon deneylerinde kullanılan elektrolitin çalışma sıcaklığına ilerleyen kurutma adımları.

5.1.3. Ön elektroliz ve elektro-deoksidasyon deney koşulları

İlk grup elektro-deoksidasyon deneyleri kuvars, sızdırmaz paslanmaz çelik ve grafit hücre içerisinde denenerak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.4.). İkinci grup deneylerin tamamı akım verimliliğinin yüksek olması sebebiyle grafit pota kullanılmıştır. Ön elektroliz işlemi sırasında grafit pota (15cm uzunluğunda ve 6,5cm iç çapında) kullanıldığında potanın kendisi anot olacağından dolayı 2. bir grafitte (katot) ihtiyaç duyulmazken; alümina ve paslanmaz çelik pota kullanıldığında bir katot ve bir anot grafit kullanılmıştır.



Şekil 5.4. Kuvars hücre şematik gösterimi.

Katotlardan biri ön elektroliz işlemi sonunda sistemden çıkarılmıştır. Sistem ön elektroliz ve elektro-deoksidasyon deneyleri tamamlanincaya kadar sürekli olarak ($\text{CaCl}_2 + \text{ağ.}\% 1 \text{ CaO} + \text{NaCl}$ kurutma işlemi dahil) argon gazı ile beslenmektedir. Sistemin sıcaklığı potayı çevreleyen bir fırın ve buna bağlı kontrolör yardımıyla sağlanmıştır. Deoksidasyon potansyostat (Parstat, 2273) yardımı ile alternatif akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Akım değerleri potansyostat üzerindeki yazılım yardımıyla bilgisayardan kontrol edilmiştir.

Deoksidasyon deneylerine geçmeden önce sistemde olabilecek diğer kirliliklerin giderilmesi amacıyla ön elektroliz işlemi 900°C 'de 1. katodun sisteme daldırılması ile grafit anotla 1.5V potansiyel altında 1-3 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Ön elektroliz işleminde uygulanan potansiyelde kalsiyum metali oluşumu imkansız iken, sudaki mevcut hidrojeni ya da mevcut kalsiyum hidroksit gibi yapıları ortadan kaldırmak için yeterlidir.

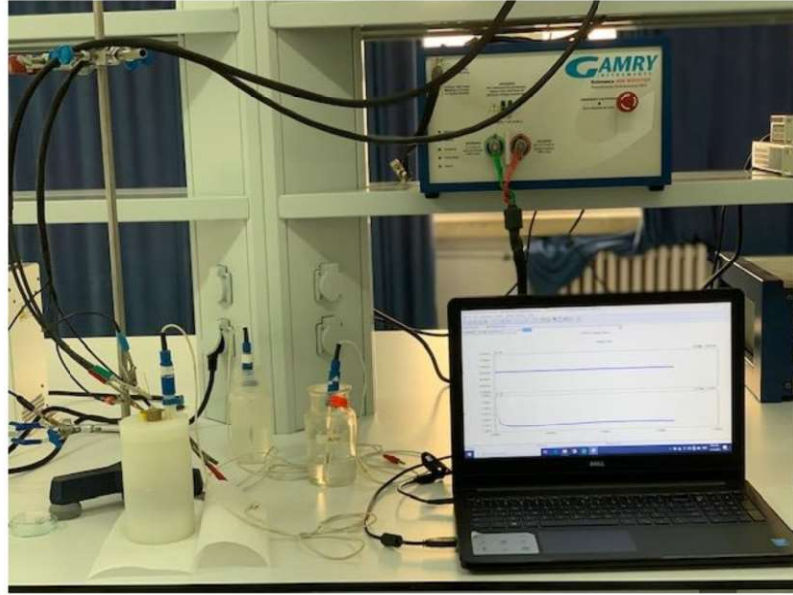
Ön elektroliz işleminde; 0,8 cm çapında grafit bir çubuk katot olarak kullanılmış işlemiden sonra, grafit çubuk hücreden çıkarılmış ve elektro-deoksidasyon deneyleri için önceden hazırlanarak Şekil 5.2'de görüldüğü gibi ortalarından delinmiş olan oksit peletler rezistans teli yardımıyla hücreye indirilmiştir. Ön elektroliz sonrasında katot elektrolit üzerinden çekilmiş ve oksit karışımı peletin bağlı olduğu katot ergiyik çözeltiliye daldırılmış ara vermeden deoksidasyon işlemine geçilmiştir. Elektro-deoksidasyon deneyleri kompozisyonlara göre belirlenen çalışma sıcaklıklarında 900° ve 830°C'de programlanabilir doğru akım kaynağı ile (GWINSTEK PPH-1503) 3,2V potansiyelde gerçekleştirilmiştir.

5.1.4. Numunelerin temizlenmesi

Deney sonunda pelet elektrolit seviyesinin üstüne çekilmiş ve argon atmosferi altında fırında soğumaya bırakılmıştır. Sistemin kapağı açılarak peletin takılı olduğu paslanmaz çelik tel çıkarılmış, peletin üzerinde kalan CaCl_2 katı kalıntılar kaynatılmış saf su ile üzerinden çıkarılmıştır. 1M HCl çözeltisinde 15-20 dak. tutularak temizlenen pelet, desikatörde 100°C'de 24 saat kurutulmuştur.

5.1.5. Hidrojen depolama

Hidrojen depolama deneylerinde kullanılmak üzere elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretilen çalışma elektrotları 0,1 gr alaşım ile 0,3 gr nikel tozu (Alfa Aesar firmasından temin edilmiş (%99,9 saflıkta) karıştırılmış sonrasında 10 ton/cm² (980 MPa) basınç altında 15 dakika süre ile preslenerek 10 mm çapında numune elde edilmiştir. Elde edilen elektrotlar 6 M potasyum hidroksit (KOH) bulunan üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir (Şekil 5.5). Hidrojen depolama deneyleri Gamry model Referans 3000 potansiyostat/galvanostat ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Şarj akım yoğunluğu 100 mA/g, deşarj akım yoğunluğu 25 mA/g'dır ve deşarj -0,5 V_{Hg/HgO} potansiyelinde durdurulmuştur.



Şekil 5.5. Hidrojen Depolama Deney Düzeneği (Gamry model Referans 3000 potansiyostat/galvanostat unite ve üç elektrotlu hücre).

5.1.6. Karakterizasyon

Elektro-deoksidasyon deneyleri sonucunda üretilen alaşımlardan alınan toz numunelerin karakterizasyonunda; alaşımın faz yapısı Cu K α radyasyonu kullanılarak X-Işını kırınımı (XRD) (Panalytical EMPYREAN marka) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 5600 marka) cihazları kullanılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, birinci grup $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımları ve ikinci grup $LaNi_5$, $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$, $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretimi sinter yapısı, alaşım gelişimi ve hidrojen depolama deneysel çalışmalarının sonuçları gösterilmektedir.

6.1. $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ Alaşımının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi

6.1.1. Ergimiş tuz elektrolizi

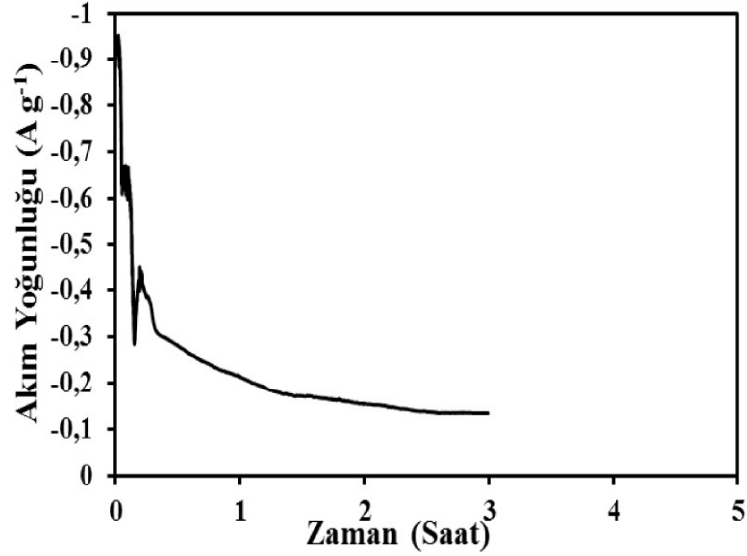
Elektro-deoksidasyon ve öncesinde katodik akım üreterek istenmeyen kirliliklerin ortadan kaldırılması amacıyla ön elektroliz olarak adlandırılan işlem sırasında ve elektro-deoksidasyon deneyleri sürecinde elde edilen akım-zaman eğrileri Şekil 6.1.a ve b' de gösterilmektedir.

-1.0 A gr^{-1} akım yoğunluğunda başlayan ön elektroliz, 20 dakika içinde -0.3 A gr^{-1} akım yoğunluğuna ardından, 2 ile 2.5 saatlik süreçte akım değeri -0.10 A gr^{-1} 'a düşerek bu değerinde sabitlenmektedir.

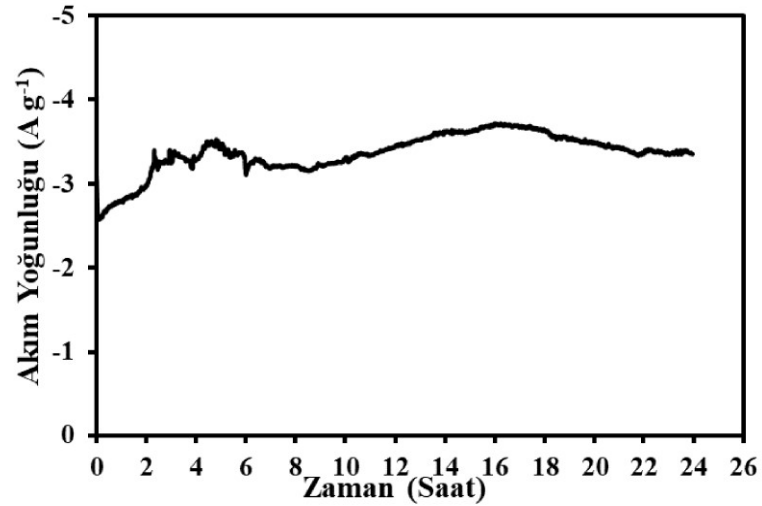
Ön elektroliz işleminin tamamlanmasının ardından, grafit katot çıkartılmış, elektro-deoksidasyon sürecine başlanmıştır. Bu çalışmadaki en uzun süre olan 24 saatlik elektro-deoksidasyon sürecinde elde edilen akım-zaman eğrisi Şekil 6.1.b' de sunulmuştur. İlk elektrolizle akım -4.0 A gr^{-1} akım yoğunluğuna çıkmakta ancak kısa bir süre sonra -2.5 A gr^{-1} a düşmekte olduğu görülmektedir.

Reaksiyon prosesi metal oksit numunenin temas ettiği paslanmaz çelik tel üzerinde başlar; grafik akımın önce hızla arttığını ve kısa bir sürede tepe noktasına eriştikten sonra düştüğünü ve zamanla bir plato değerinde sabitlendiğini ve akım bu zamandan sonra nispeten küçük kalır ve zamanın bir fonksiyonu olarak az miktarda değiştiğini göstermektedir (Abdelkader vd., 2013, Chen vd.,2004, K.Liu vd.,2019).

Başlangıçta gözlemlenen hızlı akım artışı oksit yüzeylerin ilk aşamadaki hızlı metalleşmesine bağlanmaktadır. Bu sistemdeki pik oksijen çözünürlüğünün başladığı anlamına geldiği göstermektedir (Chen vd., 1999). Zamanla numune içerisindeki oksijenin uzaklaşması için difüzyon mesafeleri artacağından akım zaman eğrisi belli bir stabil değerde devam ettiği görülmektedir (Anık vd.,2014).



(a)



Şekil 6.1. (a) Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni Alaşımının ön elektroliz işleminde (b) 24 saatlik elektro deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.

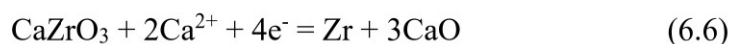
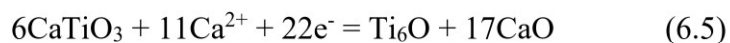
6.1.2. $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi

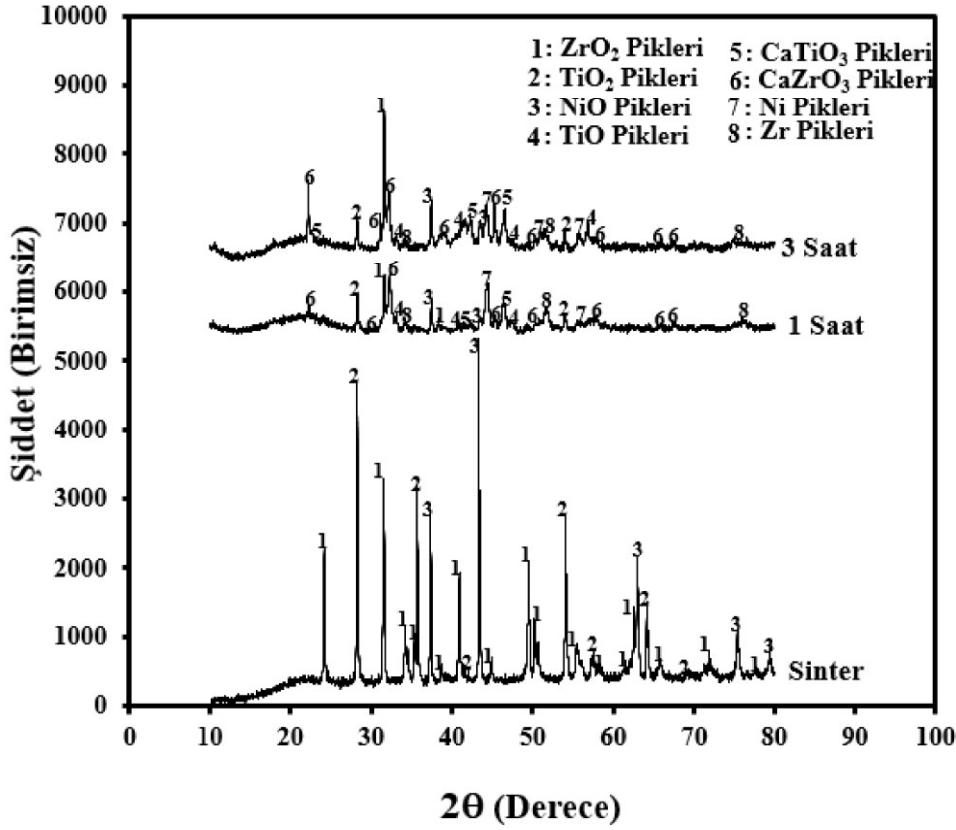
$Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ alaşımının elde edileceği şekilde hazırlanan ve sinterlenmiş oksit numunelerin farklı saatlerde elektro-deoksidasyon işlemi uygulandıktan sonraki XRD sonuçları Şekil 6.2, 6.3, 6.4'de gösterilmiştir. Sinterlenmiş numunenin X-Işın kırınım deseninde sadece TiO_2 , ZrO_2 ve NiO pikleri mevcutken, elektro-deoksidasyonun başlamasıyla birlikte $CaTiO_3$ ve $CaZrO_3$ fazlarının ortaya çıktığı görülmüştür.

Metal oksitlerin ergiyik çözelti içerisinde metalik hale indirgenmesini amaçlayan elektro-deoksidasyon deneylerinin sonuçları, iyi tanımlanan reaksiyon adımlarının belirlenmesi aracılığı ile devam etmektedir. Alaşımın oluşum mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilebilir. 3 saatlik elektro-deoksidasyon sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar ((6.1), (6.2), (6.3)) aşağıdaki gibi verilebilir:



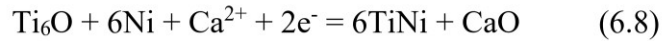
6-9 saatlik elektro-deoksidasyon süreleri sonunda oksitlere (TiO_2 , ZrO_2 , NiO) ait piklerin tamamı, TiO , $CaTiO_3$, ve $CaZrO_3$ piklerinin büyük çoğunluğu 6 saatlik süreçte kaybolmakta ve sadece Ti_6O ' e ait pikler elektro-deoksidasyon ürünü olarak görülmektedir. Gerçekte bu tür oksitlerin pik pozisyonları birbirlerine çok yakın olduğu için XRD analizinde ayırt etmek çok zordur. Ancak deneysel sonuçlarla elde edilen verilere göre kesin olan indirgenme süreci boyunca titanyumun da oksijeni uzaklaşmaktadır. 9 saatlik elektro-deoksidasyon sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar ((6.4), (6.5), (6.6)) aşağıdaki gibi verilebilir:

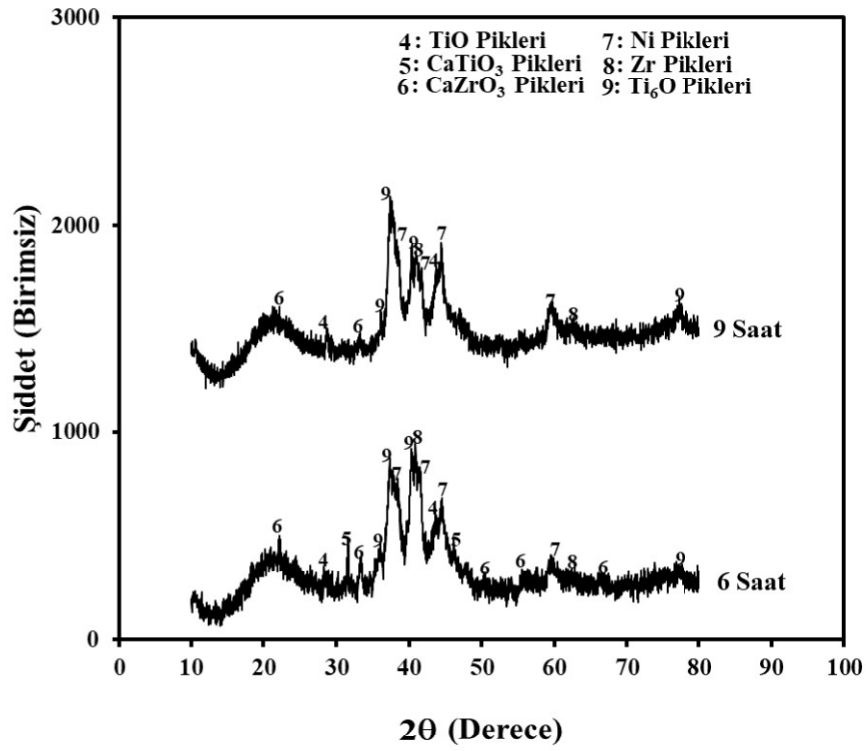




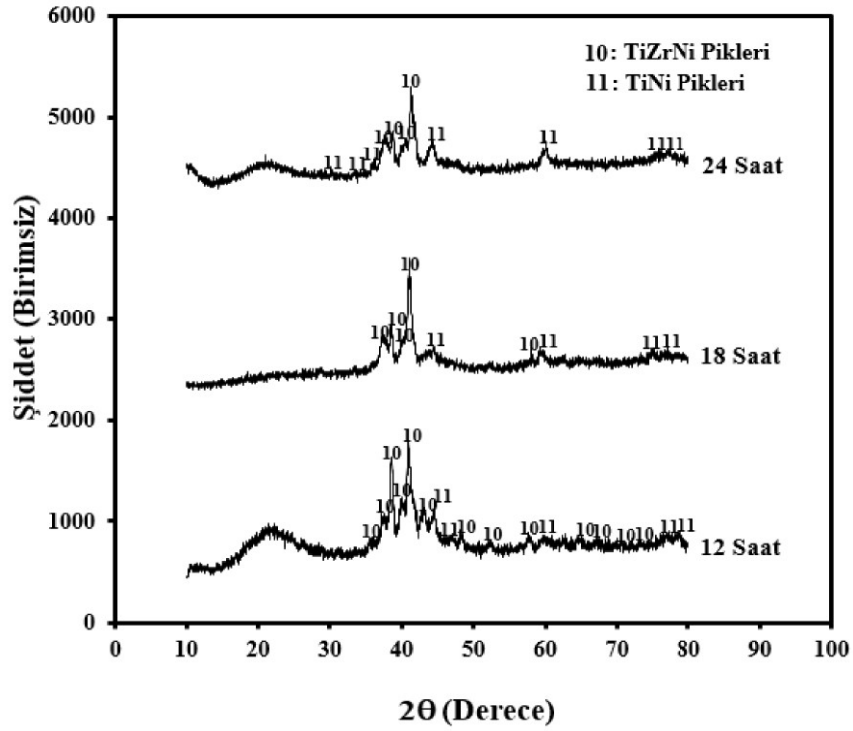
Şekil 6.2. Sinterlenmiş numune, 1 saat ve 3 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.

Deoksidasyon sürecinin 12 saate ilerlemesiyle oksit numune yapısında değişimler oluşmaktadır. Şekil 6.4' de görüleceği üzere X-ışın desenlerinde TiNi ve TiZrNi fazlarına ait pikler ortaya çıkmaktadır. Deoksidasyonun 24 saate kadar uzatılmasıyla farklı bir faza ait pik görülmemektedir ancak TiZrNi fazına ait pik sayısı azalmaktadır. TiO₂-ZrO₂-NiO sisteminin son elektro-deoksidasyon sürecinde gerçekleşen reaksiyonları ((6.7), (6.8), (6.9)) aşağıdaki gibi verilebilir:

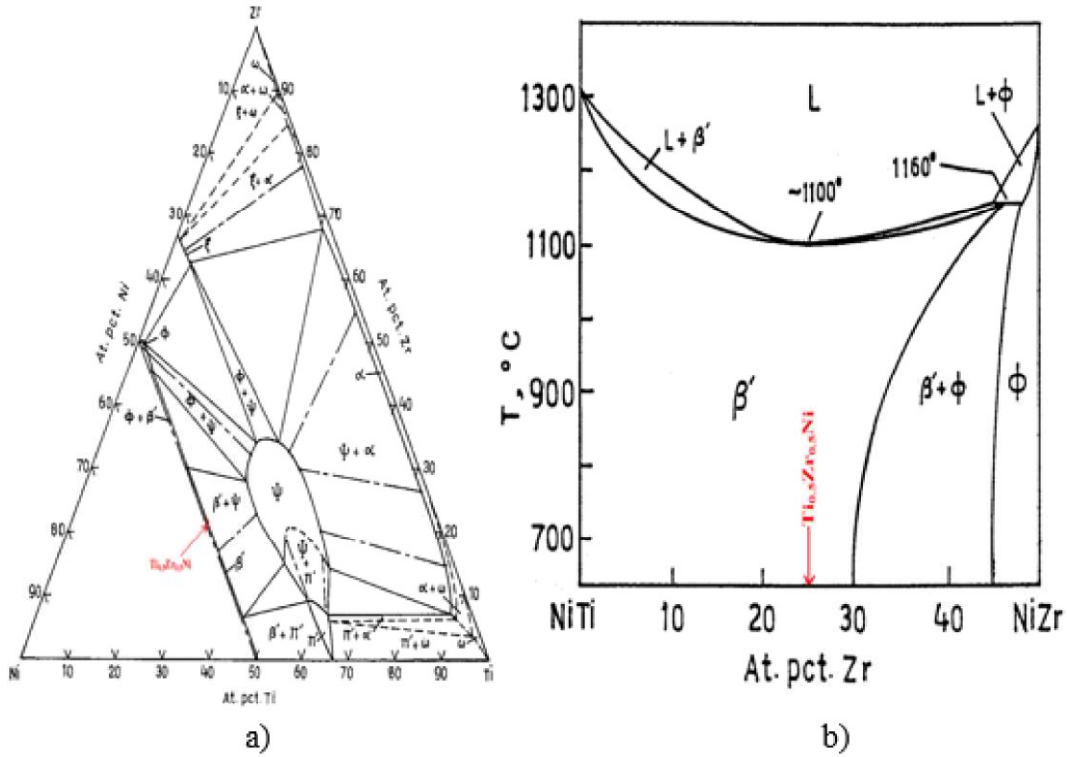




Şekil 6.3.6 saat ve 9 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.



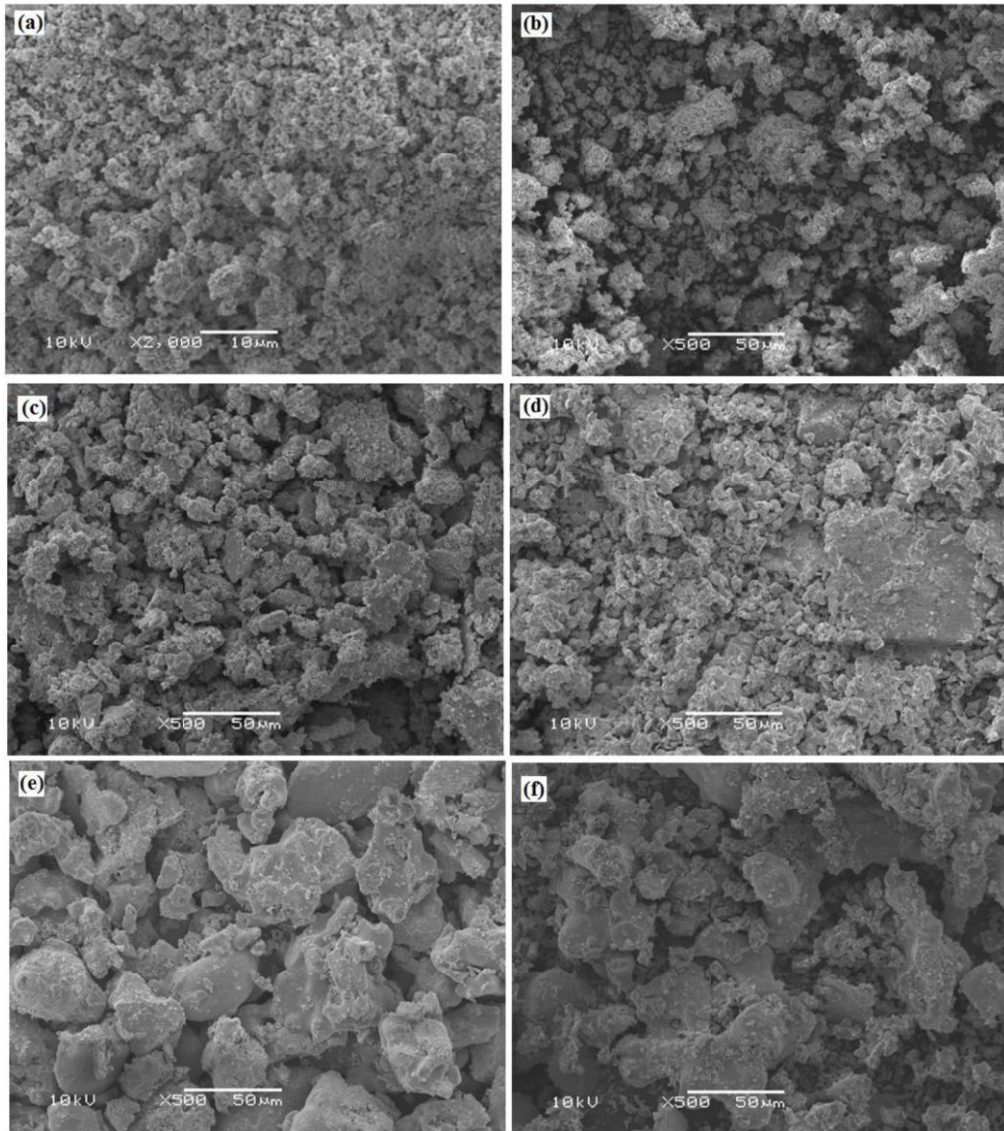
Şekil 6.4. 12 saat, 18 saat ve 24 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.



Şekil 6.5. (a) 700°C'de Ti-Zr-Ni üçlü faz diyagramı. (b) NiTi-NiZr diagramın bir bölümü. (Gupta, 1999).

900°C'de elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretimi amaçlanan $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni$ alaşımı Şekil 6.5'da faz diyagramlarından görüldüğü gibi tek fazlı bir alaşımdır ve oluşması beklenen denge fazı TiNi fazıdır (β' fazı). Zirkonyum elementinin bu faz içinde 900°C'deki çözünürlüğü atomca %30'dan fazladır. Üretimi amaçlanan $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni$ alaşımı içerisindeki Zr miktarı atomca % 25 olduğu için tüm Zr elementinin bu faz içinde çözünmesi beklenmesine rağmen, Şekil 6.5'den anlaşılacağı üzere Zr tamamen çözünmemekte ve reaksiyon 6.9'daki gibi denge dışı TiZrNi faz oluşumuna sebep olmaktadır (Ψ fazı). Tam termodinamik dengeye ulaşmış bir alaşım yapısını elde etmek çok zor olduğu için bu tür yarı kararlı faz oluşumları diğer üretim yöntemlerinde de sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. 12 ile 24 saat arasında gerçekleşen elektro-deoksidasyon sürecinde TiZrNi fazına ait piklerin sayısında azalma görülmesi alaşım yapısının dengeye ulaşmaya çalıştığını göstermektedir.

TiO₂, ZrO₂ ve NiO toz karışımı sonucu hazırlanan oksit peletler 1100°C'de 2 saat sinterlenmiş ve 3, 6, 12, 18, 24 saatlik elektro-deoksidasyon uygulanmış numunelerin toz morfolojisinde meydana gelen değişim Şekil 6.6 (a,b,c,d,e,f)'de gösterilmektedir. Sinterlenmiş numunedeki oksit tozları (Şekil 6.6 (a)) nano boyutlarda iken elektro-deoksidasyon sürelerine bağlı olarak tozlar tipik metalik görünüm kazanmaya başlayarak ve büyümektedirler (Şekiller 6b - 6f). Bu farklılaşma özellikle 12 saat ve daha uzun süre (Şekiller 6.6. d - f) elektro-deoksidasyona uğrayan numunelerde daha açık görülmektedir.

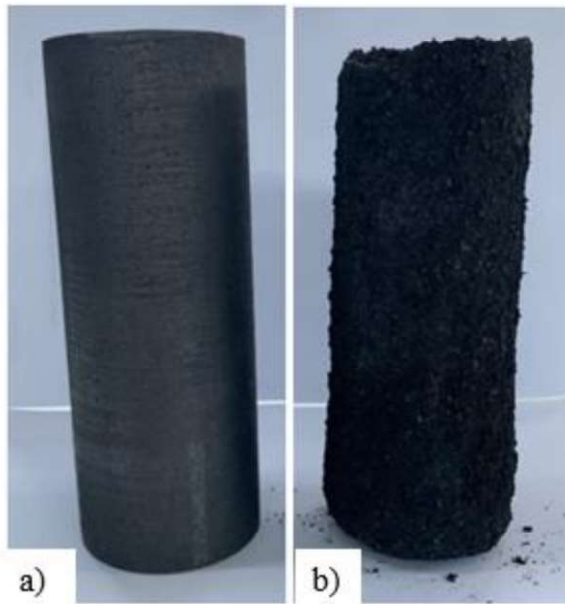
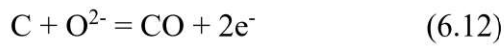


Şekil 6.6. Toz morfolojileri: (a) Sinterlenmiş numune ile (b) 3 saat (c) 6 saat (d) 12 saat (e) 18 saat ve (f) 24 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numuneler.

Ergimiş elektrolit çözeltisi içerisinde reaksiyon 6.7 ve 6.8 sonucu oluşan CaO aşağıdaki katodik reaksiyonu vermektedir:



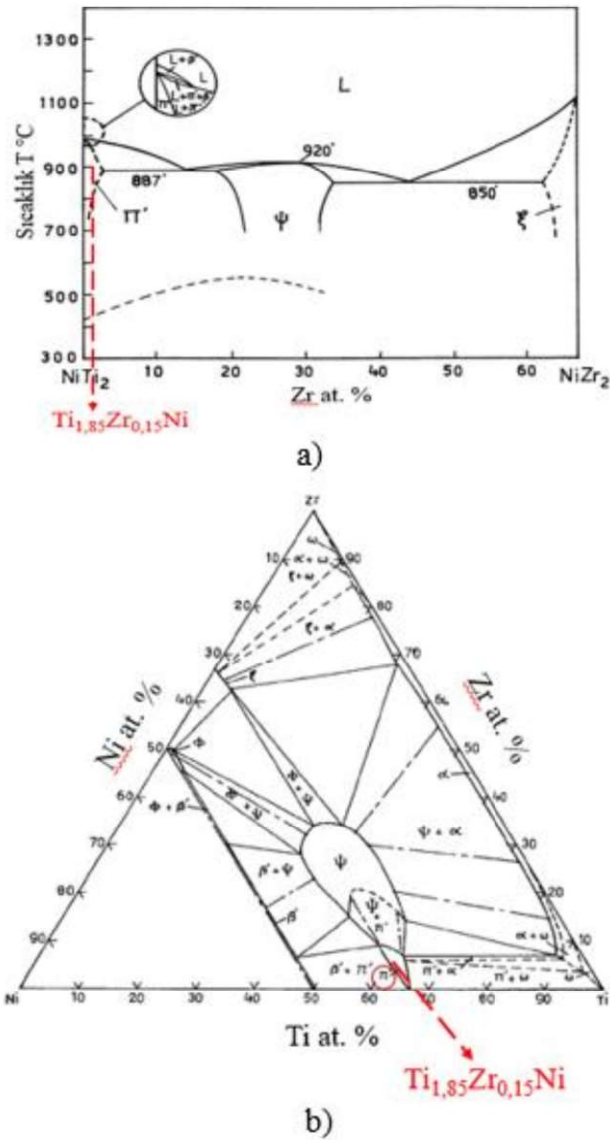
Elektro-deoksidasyon deneylerinde ergimiş tuz içerisinde gerçekleşen katodik reaksiyonlar sonucu oluşan oksijen iyonu grafit anotta aşağıdaki (6.11) ve (6.12) anodik reaksiyonu vermektedir. (6.11) ve (6.12) reaksiyonları anot olarak kullanılan grafit potanın tüketilmesine neden olmaktadır (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. . Elektro-deoksidasyon deneylerinde a) deney öncesi b) deney sonrası potanın görünümü.

6.2. $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ Alaşımının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi

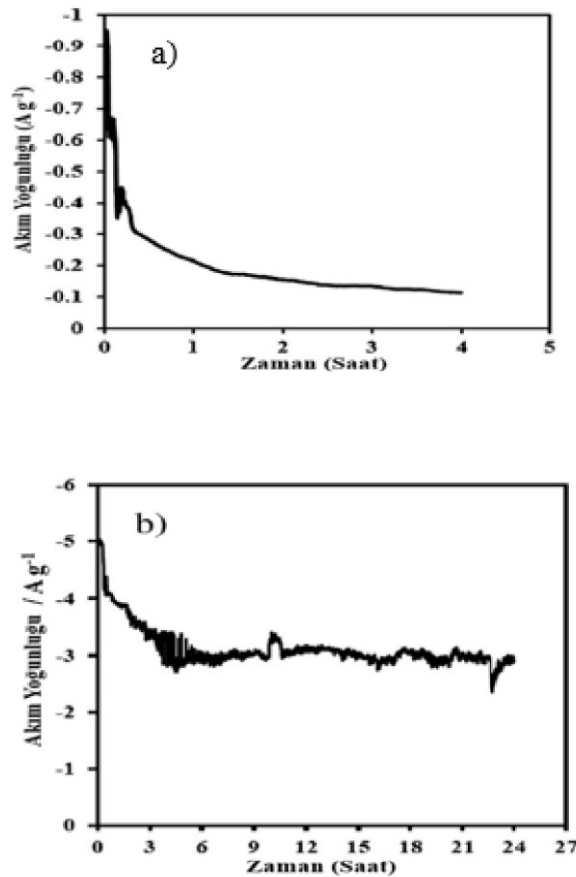
$Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ kompozisyonunda hazırlanan Ti-Zr-Ni oksit karışımı $1100^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 6.8 (a) ve (b)'de verilen faz diyagramına baktığımızda $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ tek fazlı bir alaşımdır ve oluşması beklenen faz denge Ti_2Ni fazıdır (π' fazı).



Şekil 6.8. (a) $NiTi_2 - NiZr_2$ faz diyagramı. (b) $700^{\circ}C$ için Ti-Zr-Ni üçlü faz diyagramı (Gupta, 1999).

6.2.1. Ergimiş tuz elektrolizi

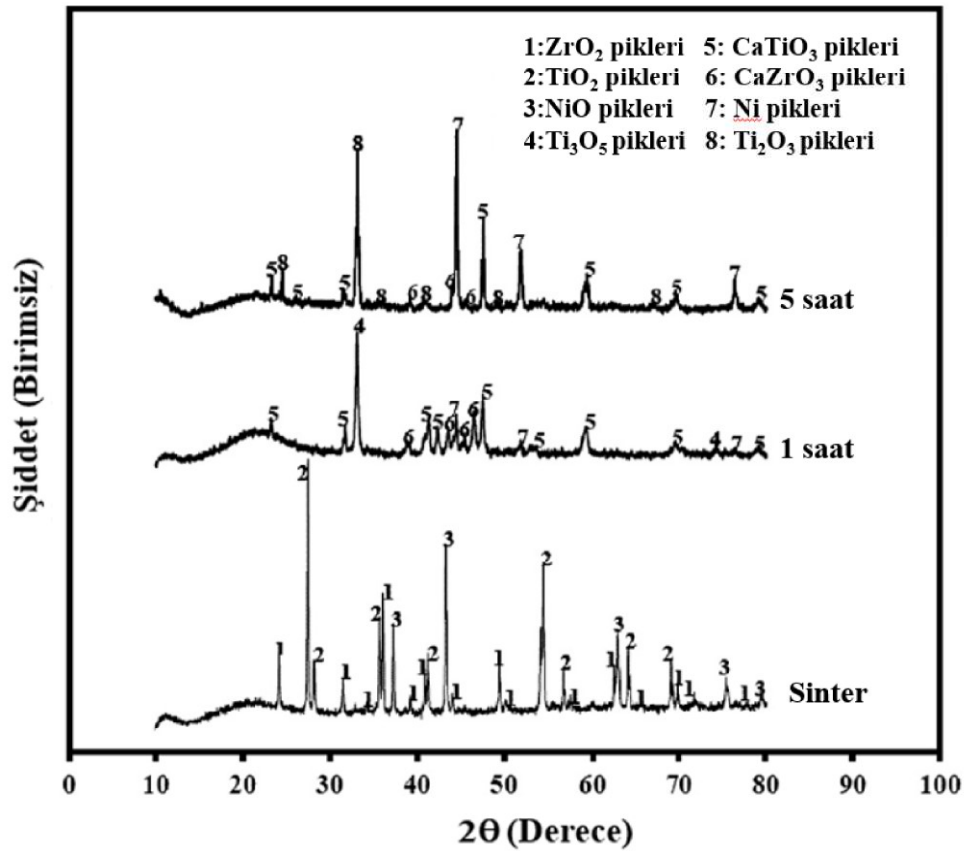
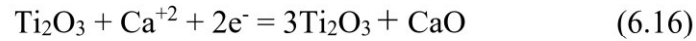
Elektro-deoksidasyon deneyleri öncesinde sistemdeki olası kirlilikleri önlemek amacıyla her deney öncesi gerçekleştirilen ön elektroliz işlemi ve elektro-deoksidasyon deneyleri sürecinde elde edilen akım zaman grafiği Şekil 6.9 (a)'da gösterilmektedir. -1.0 A gr^{-1} akım yoğunluğunda başlayan ön elektroliz -0.3 A gr^{-1} akım yoğunluğuna sonrasında yavaşlayarak yaklaşık 3 saatin sonunda 0.10 A gr^{-1} 'a düşerek bu değerde sabitlenmektedir. $\text{Ti}_{1,85}\text{Zr}_{0,15}\text{Ni}$ alaşımının 24 saatlik elektro-deoksidasyon sürecine elde edilen akım-zaman eğrisi Şekil 6.9 (b)'de verilmiştir. Mevcut akım $-5,0 \text{ A gr}^{-1}$ başlamakta 3 saatlik elektro-deoksidasyon sonrasında $-3,0 \text{ A gr}^{-1}$ a düşerek proses süresince bu akım değerinde devam etmektedir.



Şekil 6.9. $\text{Ti}_{1,85}\text{Zr}_{0,15}\text{Ni}$ Alaşımının (a) Ön elektroliz işleminde (b) 24 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.

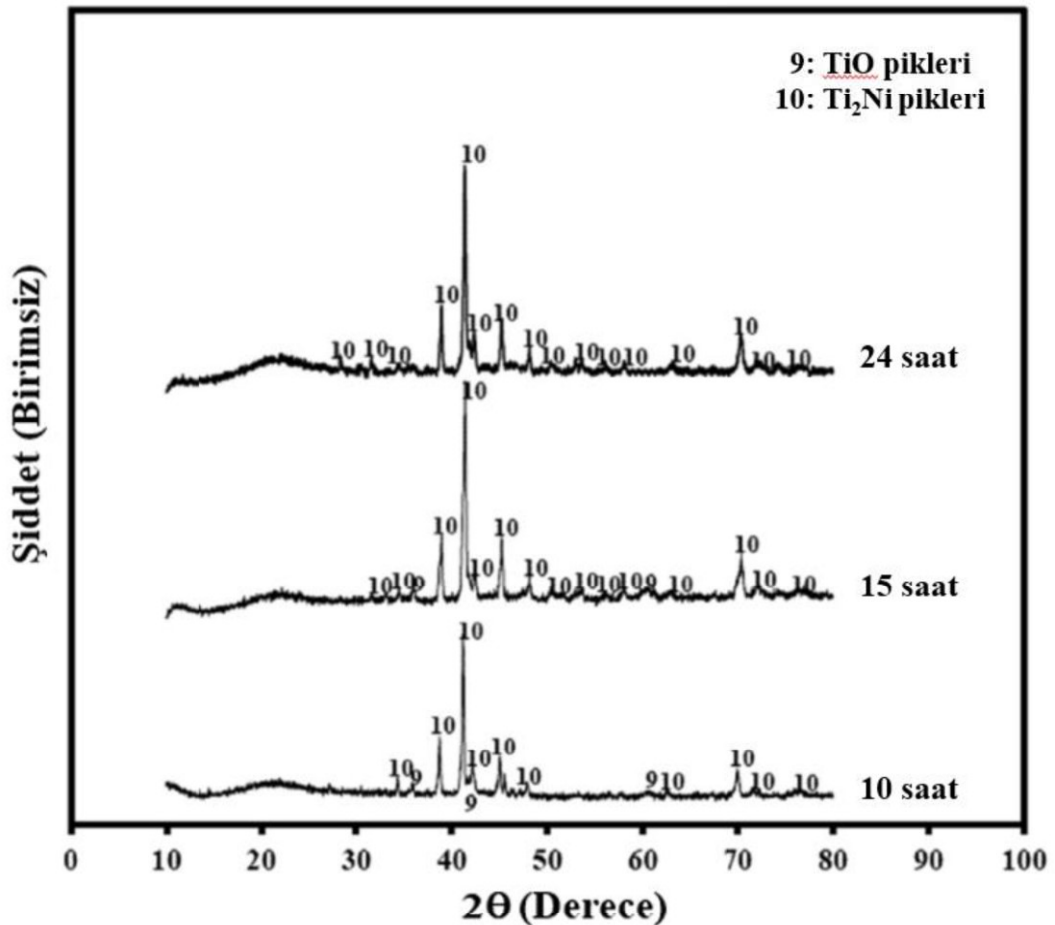
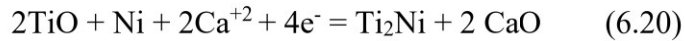
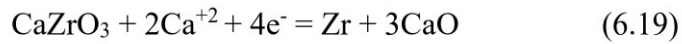
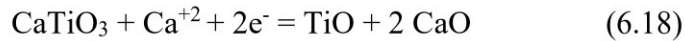
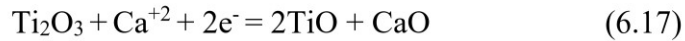
6.2.2. $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi

$Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşım üretimi amaçlanarak hazırlanan oksit karışımının $1100^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterleme sonrası elde edilen XRD sonuçları Şekil 6.10'da gösterilmektedir. Sinter sonrası TiO_2 , ZrO_2 ve NiO pikleri bulunmaktadır. Şekil 6.10'de bu piklerin yoğunluğunun elektrodoksidasyonun başlamasıyla birlikte 5. saatten sonra azaldığı ve bazılarının tamamen kaybolduğu görülmektedir. 1. saatin sonunda Ti_3O_5 , $CaTiO_3$, $CaZrO_3$ ve Ni fazları ve 5. Saatin sonunda bu fazların yanı sıra Ti_2O_3 fazı görülmektedir ve muhtemel oluşum reaksiyonları ((6.13), (6.14), (6.15), (6.16)) aşağıdaki gibidir:



Şekil 6.10. Sinterlenmiş numune, 1 saat ve 5 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.

10, 15 ve 24 saat elektro-deoksidasyon deneylerinin sonucunda elde edilen XRD sonuçları Şekil 6.11'de gösterilmektedir. 10 saatin sonunda yapıda TiO ve Ti₂Ni fazları görülmektedir. Elektro-deoksidasyon deneylerinin süresi 15 saate uzatıldığında Ti₂Ni piklerinin sayısı arttığı ve 24 saatlik elektro-deoksidasyon deneylerinin sonunda yapının tamamen Ti₂Ni fazından oluştuğu görülmektedir. Bu süreçteki muhtemel oluşum reaksiyonları ((6.17), (6.18), (6.19), (6.20)) aşağıdaki gibidir:



Şekil 6.11. 10, 15 ve 24 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numunelere ait X-Işın desenleri.

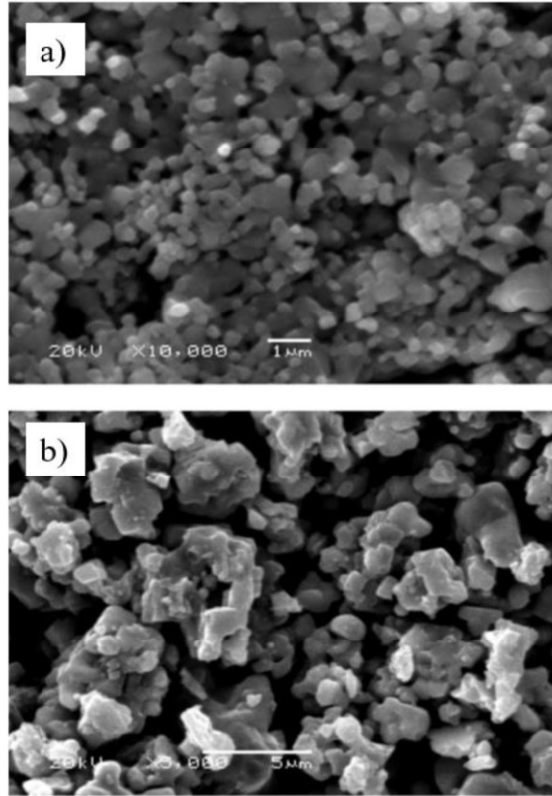
Çizelge 6.1. Farklı sitokiyometrideki Ti-Zr-Ni alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazlar.

Oksit Toz Karışımı	Süre (Saat)	Ti _{0,5} Zr _{0,5} Ni	Ti _{1,85} Zr _{0,15} Ni
	Sinter	TiO ₂ , ZrO ₂ , NiO,	TiO ₂ , ZrO ₂ , NiO
	1	TiO ₂ , ZrO ₂ , NiO, TiO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , Ni, Zr	CaTiO ₃ , CaZrO ₃
	3	TiO ₂ , ZrO ₂ , NiO, TiO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , Ni, Zr	
TiO₂	5		CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , Ni, Ti ₂ O ₃
ZrO₂	6	TiO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , Ni, Zr, Ti ₆ O	TiO, Ti ₂ Ni
NiO	9	TiO, CaZrO ₃ , Ni, Zr, Ti ₆ O	
	12	TiZrNi, TiNi	
	15		TiO, Ti ₂ Ni
	18	TiZrNi, TiNi	
	24	TiZrNi, TiNi	Ti ₂ Ni

(6.14) ve (6.19) numaralı reaksiyonların sonucunda oluşan Zr fazı Şekil 6.10 ve 6.11'de XRD sonuçlarında görülmemektedir. Bu durum az miktardaki Zr varlığının X-ışınları yöntemiyle görülememesinden ya da ana faz içerisinde Zr çözülmüş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ti-Zr-Ni faz diyagramından görüleceği gibi, Ti₂Ni fazı (π' fazı) içerisindeki Zr çözümlülüğü atomik olarak %8 civarındadır. Ti₂Ni alaşımı içerisinde maksimum Zr çözümlülüğünü elde edebilmek amacıyla Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni alaşımı seçilmiştir. Elektro-deoksidasyon sonrası istenilen yapının elde edildiği Şekil 6.11'de görülmektedir.

Reaksiyon (6.13)-(6.20)'e göre 1 gramlık elektot ($X_{TiO_2} = 0,6133$, $X_{ZrO_2} = 0,0767$, $X_{NiO} = 0,3100$) için 24 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde gereken teorik yük miktarı $96,10978 \text{ Cg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.9 (b)'de deney süresinin 24 saate uzamasıyla birlikte elektro-deoksidasyon için harcanan yük miktarı $266,400 \text{ Cg}^{-1}$ hesaplanmıştır. Buradan anlaşıldığı gibi, elektrodoksidasyon yöntemiyle Ti₂Ni alaşımının sentezlenebilmesinin verimliliği %36 civarındadır. Zr çözümlümesine rağmen Ti₂Ni alaşımının sentezlenebilmesi TiNi'den %20 daha fazla olduğu görülmektedir (Anık vd., 2014).

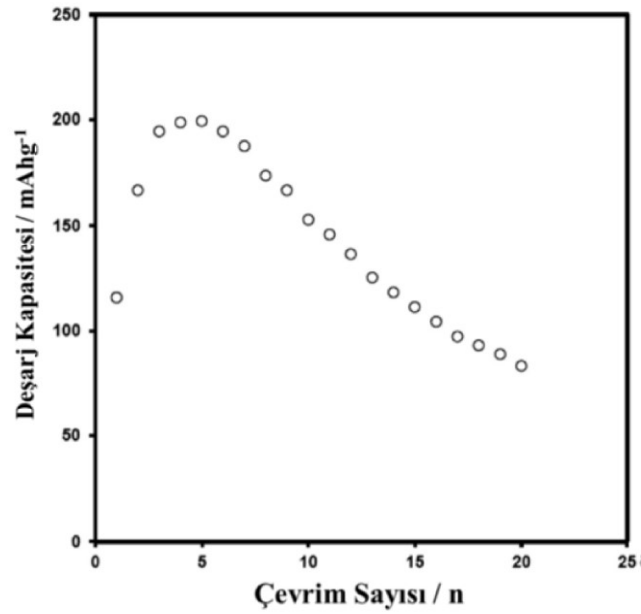
Sinterlenen ve 24 saat elektro-deoksidasyon işlemi uygulanan numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.12’de verilmiştir. 1100°C’de 2 saat sinterlenmiş tozlar metalik oksit toz görünümüne sahip olduğu görülmektedir. 24 saatlik elektro-deoksidasyon prosesinin sonunda tanelerin büyüdüğü boşluklu ve metalik bir görünüm kazandığı görülmektedir.



Şekil 6.12. Toz morfolojileri: (a) Sinterlenmiş numune ile (b) 24 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış numuneler.

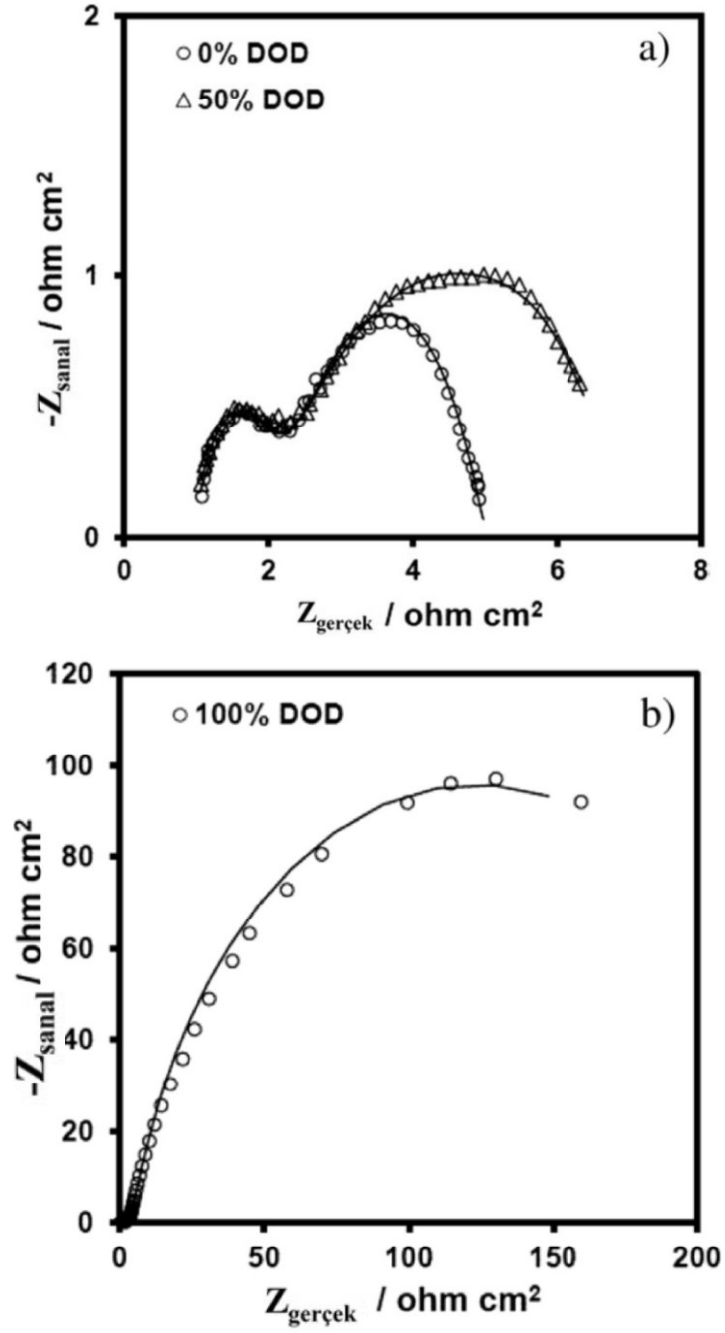
6.2.3. Üretilen $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımın hidrojen depolama karakteristikleri

24 saat elektro-deoksidasyon prosesi uygulanmış numunelerin şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olarakdeşarj kapasitesindeki değişiklikler Şekil 6.13’de gösterilmektedir. Alaşım (Ti_2Ni) 5 çevrim sonrasında maksimumdeşarj kapasitesine ulaştıktan sonra, belli bir sabitdeşarj kapasite bölgesi bulunmadığından 200 $mAhg^{-1}$ maksimumdeşarj kapasitesine ulaştıktan sonra 20 çevrim sonunda bu kapasite 85 $mAhg^{-1}$ değerine kadar düştüğü görülmektedir. Sabit birdeşarj kapasite bölgesinin bulunmaması şarj/deşarj çevrimleri sırasında Ti_2Ni alaşımının çözeltiden etkilenip bozunduğunu göstermektedir. Ti_2Ni alaşımının bu hızlı bozunmasını konu alan literatür çalışmaları yer almaktadır (Zavaliy vd.,2001, Zhao vd., 2012).



Şekil 6.13. elektro-deoksidasyonla üretilen Ti_2Ni alaşımının şarj deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişim.

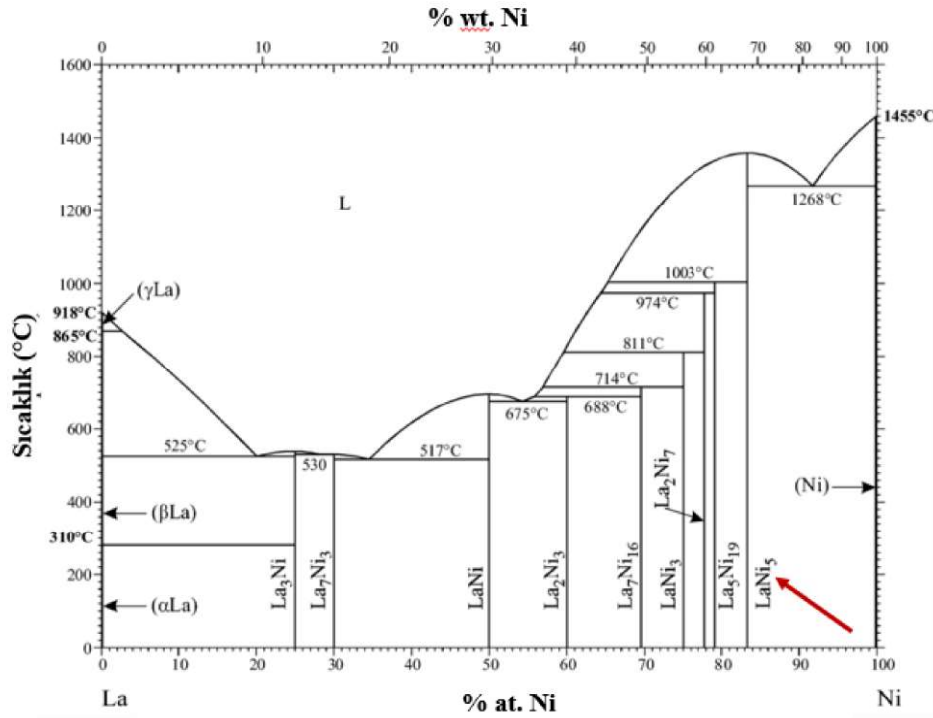
Ti_2Ni alaşımının bozunma karakteristikleri, çeşitli deşarj derinliklerinde (DOD'lar) AC empedans spektroskopisi ölçülmesiyle gözlemlenebilmektedir. % 0 DOD ve % 50 DOD'da toplanan empedans verileri Şekil 6.14 (a), (b)'de gösterilmektedir. Yüksek frekanslı küçük sığ çevrimlerin kondansatör ve alaşım numunesi arasındaki akım toplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Anık vd.,2014). Düşük frekanslı sığ çevrimler ise, çift katmanlı ve oksit/hidroksit filminin üst üste gelen sığ çevrimlerini gösterdiği düşünülmektedir. Yüksek frekanslı kapasitif çevrim deşarj derinliğine duyarlı olmasa da, deşarj seviyesi arttıkça düşük frekanslı (üst üste binmiş) kapasitif çevrim Şekil 6.14 (a)'da büyür. Şekil 6.14 (b)'deki % 100 DOD'da düşük frekans kapasitif çevrimdeki genişleme çok daha yüksektir. Yüzey oksit / hidroksit filmi deşarjın sonuna doğru daha kalındır. Şekil 5'teki deşarj kapasitesindeki keskin düşüş, Şekil 6.14 (a) ve (b)'deki empedans verilerinden de anlaşılacağı üzere oksit / hidroksit tabakasının kalınlaşmasının bariyer etkisi sonucu, hidrojenin içeri ve dışarı hareketini yavaşlatarak difüzyonu zorlaştırdığını düşündürmektedir. Elektrot şarj / deşarj çevrim sayısı arttıkça Ti_2Ni -hidrür üzerindeki oksit / hidroksit tabakası kalınlaşmaya devam eder ve bu durumun elektrot performansını düşürdüğü görülmektedir. Oksit / hidroksit tabakasına bağlı olarak elektrot performansındaki bu düşüş birçok alaşım sisteminde çok yaygın olarak görülmektedir.



Şekil 6.14. 24 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin deneysel ve hesaplanmış empedans grafikleri.

6.3. LaNi₅ Alaşımının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi

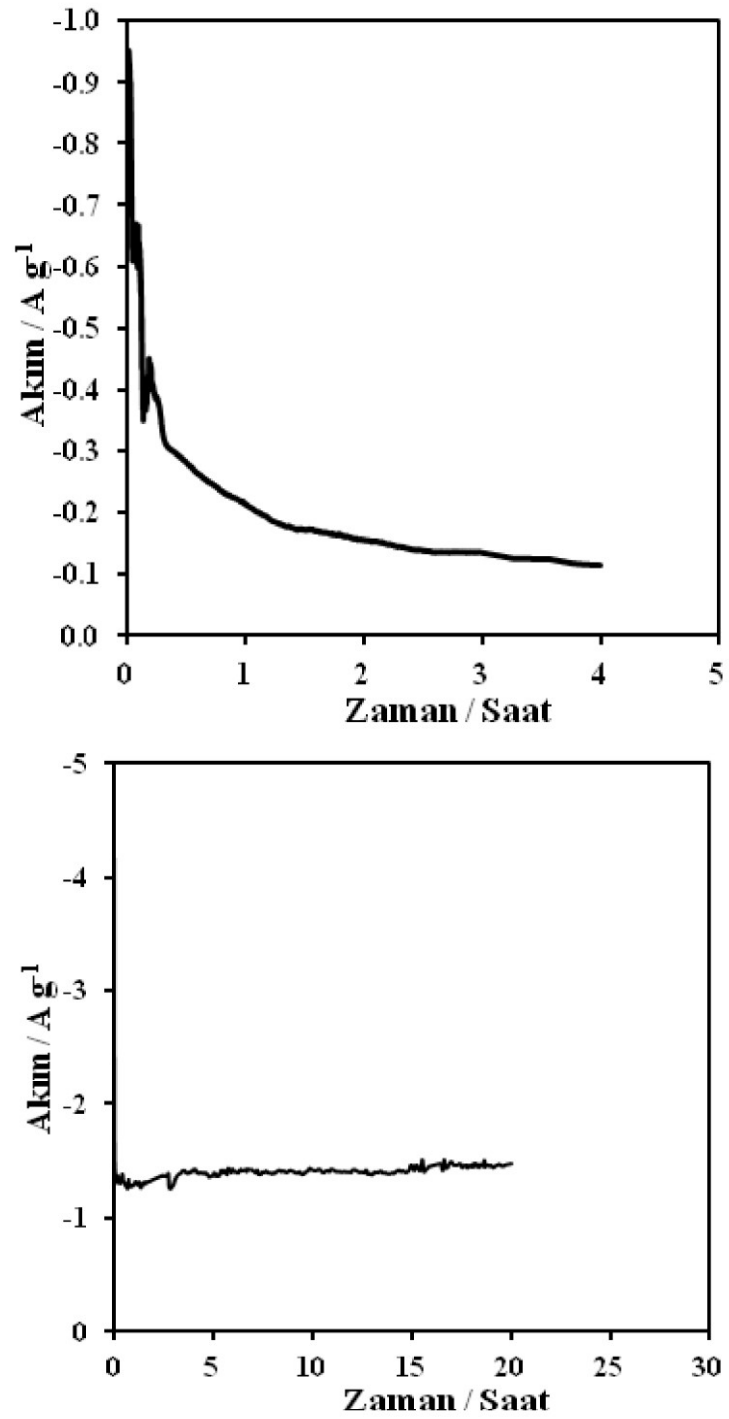
Şekil 6.15'deki La-Ni faz diyagramına göre hazırlanan LaNi₅ alaşımın sentezlenmesinde elektro-deoksidasyon deneyleri çeşitli sürelerde 830°C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.15. Lantanyum-Nikel ikili faz diyagramı (Okatamo, 2020).

6.3.1. Ergimiş tuz elektrolizi

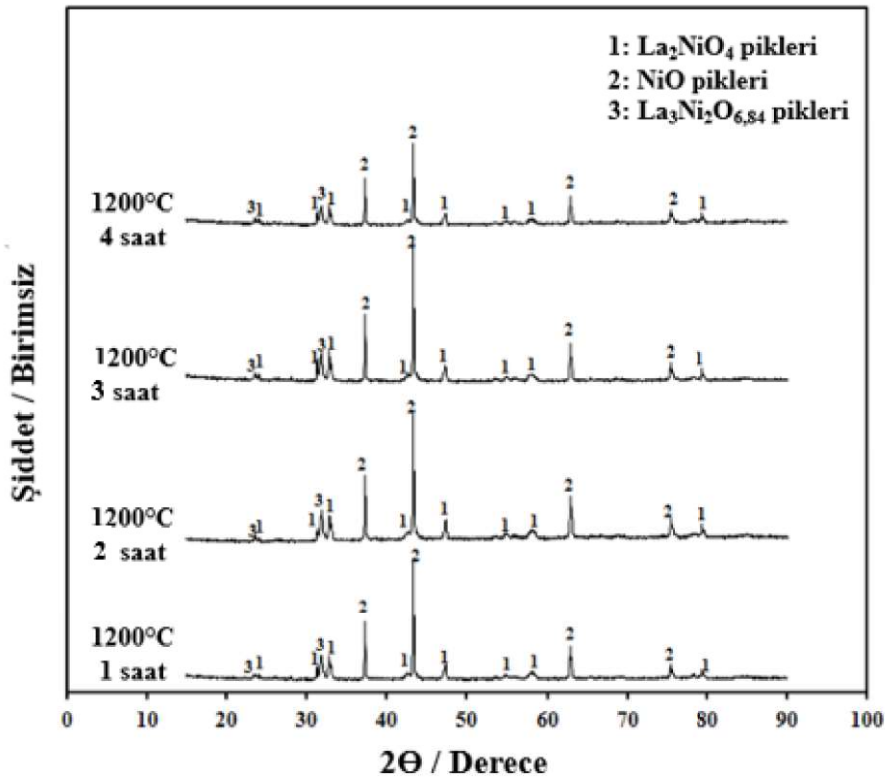
LaNi₅ alaşımının üretiminde, redoks aktif safsızlıkların uzaklaştırılabilmesi amacıyla ön elektroliz işlemi ve sonrasında uygulanan elektro-deoksidasyon deneyleri sürecinde elde edilen akım zaman grafiği Şekil 6.16 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Şekil 6 (a)'da, ön elektroliz akım değerleri -1,0 Ag⁻¹ değerinden başlayıp hızlıca -0,3 Ag⁻¹ değerine düştüğü ve daha sonra yavaşlayarak -0,1Ag⁻¹ civarında sabitlendiği, 20 saatlik elektro-deoksidasyon deneyleri süresince yaklaşık -1,3 A/g⁻¹ akım değerleri gözlenmiştir.



Şekil 6.16. (a) Ön elektroliz işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi
(b) 20 saatlik elektro-deoksidasyon işleminde elde edilen akım – zaman eğrisi.

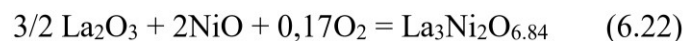
6.3.2. LaNi₅ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi

LaNi₅ alaşımının elde edilebileceği kompozisyonda hazırlanan oksit toz peletler uygun sinter sũresinin belirlenmesi için 1200°C’de 1,2,3 ve 4 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen XRD sonuçları Şekil 6.17 ‘de verilmiştir. 1200°C’de 1,2,3 ve 4 saat sinterleme sonucunda XRD sonuçlarında neme duyarlı La₂O₃ fazı kaybolurken yerine La₂NiO₄, NiO, La₃Ni₂O_{6,84} fazları oluştuğu gũrũlmektedir. Değişen sinter sũrelerine rağmen faz çeşitliliğinde bir değişim gũrũlmediđinden, pelet numunelerin delme işlemindeki mukavemetleri de gũz nũnde bulundurularak mũmkũn olabilecek en kısa sinter sũresi olan 2 saat belirlenmiştir.

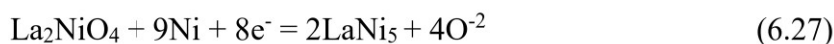
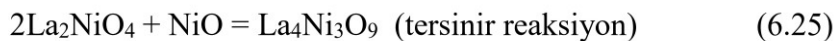


Şekil 6.17. 1200°C’de farklı sũrelerde uygulanan sinter işleminin XRD sonuçları.

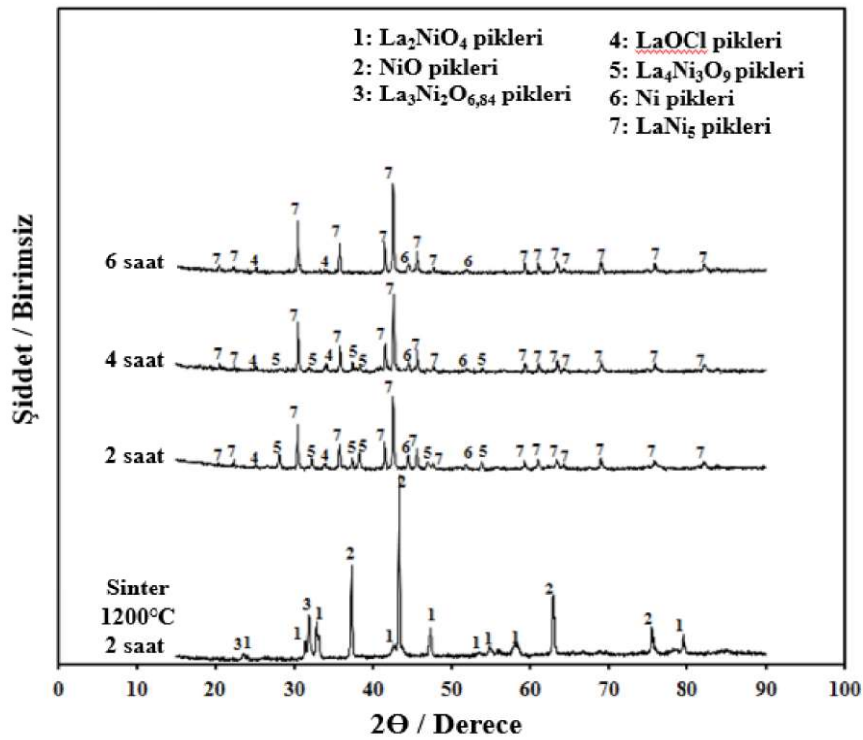
Sinterleme sonrasında gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar ((6.21), (6.22)) aşağıdaki gibi verilebilir:



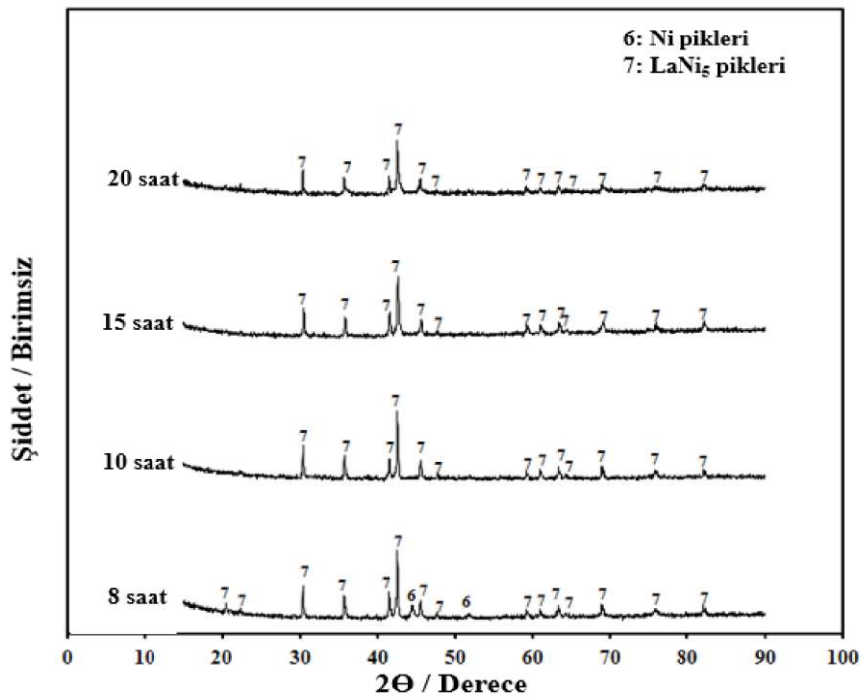
LaNi₅ alaşımının sentezlenmesi için 1200°C’de 2 saat sinter işlemi sonrası farklı elektro-deoksidasyon sürelerinde deney sonucu elde edilen XRD sonuçları Şekil 6.19 ve 6.20’de gösterilmektedir. Stokiyometrik olarak istenilen miktarda La₂O₃ ve NiO karışımının sinter sonucunda yapıda La₂NiO₄, NiO ve La₃Ni₂O_{6,84} fazları elde edilmiştir. Alaşım gelişimine baktığımızda sinter sonucu elde edilen La₂NiO₄ fazı 2 saat elektro-deoksidasyon sonrasında reaksiyon (6.23) sonucunda kararlı LaOCl fazını oluşturmaktadır. Buna ek olarak, 2 saatin sonunda yapıda La₄Ni₃O₉, LaNi₅, LaOCl ve Ni fazları görülmektedir. 2 saatlik elektro-deoksidasyon işlemi sonunda, sinter sonucu oluşan La₃NiO_{6,84} fazı görülmemekte ve reaksiyon (6.25) sonucunda La₄Ni₃O₉ fazını oluşturmaktadır. 4. Saatlik elektro-deoksidasyon işlemi sonunda yapıdaki fazlar aynı kalmaktadır. 6. Saatin sonunda La₄Ni₃O₉ fazı tersinir reaksiyon 6.24 ile La₂NiO₄ fazına ve (6.23) reaksiyonu ile LaOCl fazını oluşturduğu düşünülmektedir. 8. saatin sonunda reaksiyon (6.26), (6.27), (6.28) sonucunda oluşan LaNi₅ ve Ni fazları bulunmaktadır. Elektro-deoksidasyon sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilir:



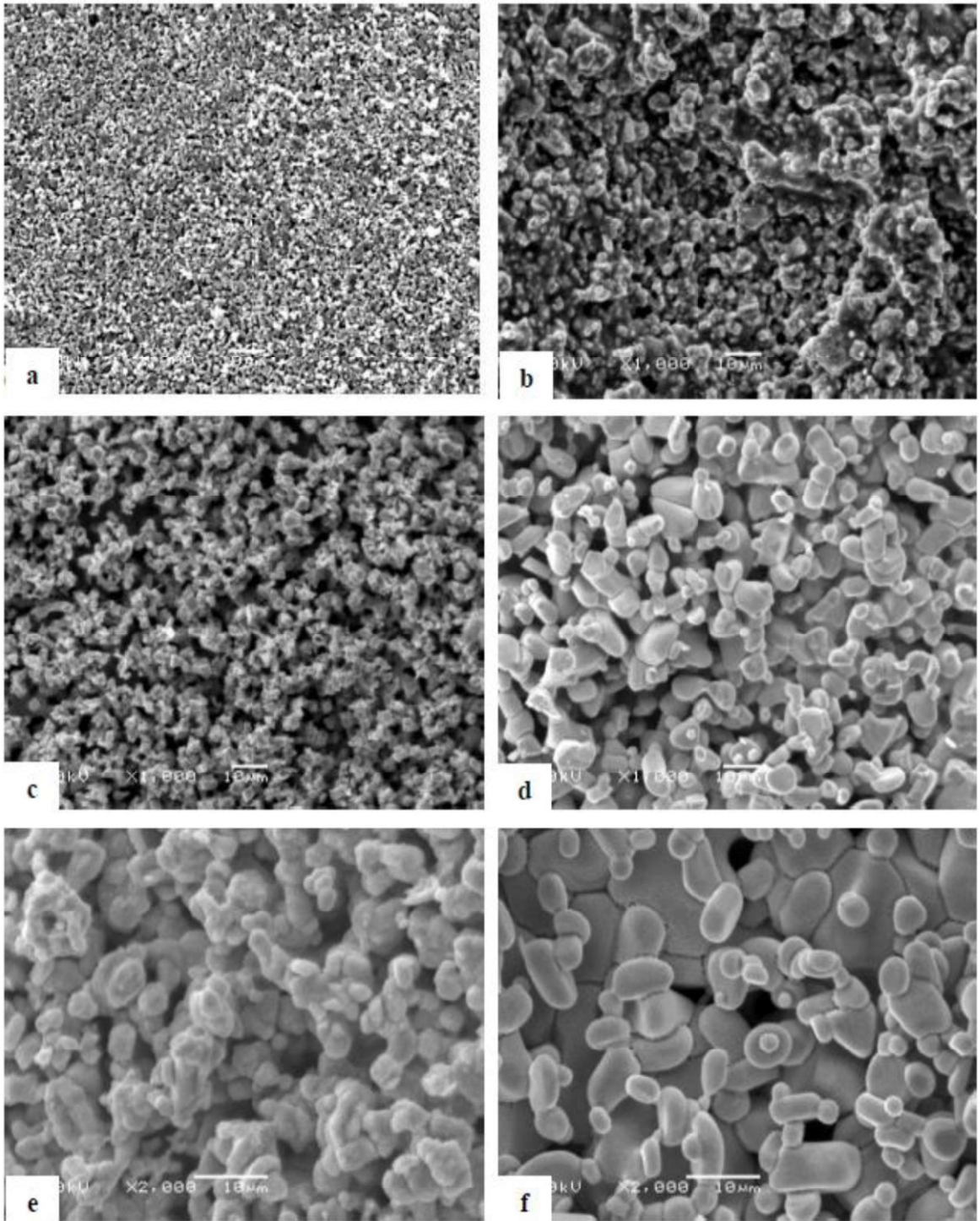
Sinterlenen yapıda bulunan NiO elektro-deoksidasyonun başlamasıyla birlikte Ni indirgenmekte ve 2. saatin sonunda elde edilen LaOCl ile La₂NiO₄, reaksiyon (6.27) ve (6.28) sonucunda LaNi₅ fazını oluşturmaktadır. Elektro-deoksidasyonun uygulama süresi arttıkça 10. Saatten sonra yapıda tek fazlı yapının elde edildiği ve oksit yapının tamamen indirgenerek LaNi₅ sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 6.18. Sinterlenmiş numune ile 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.

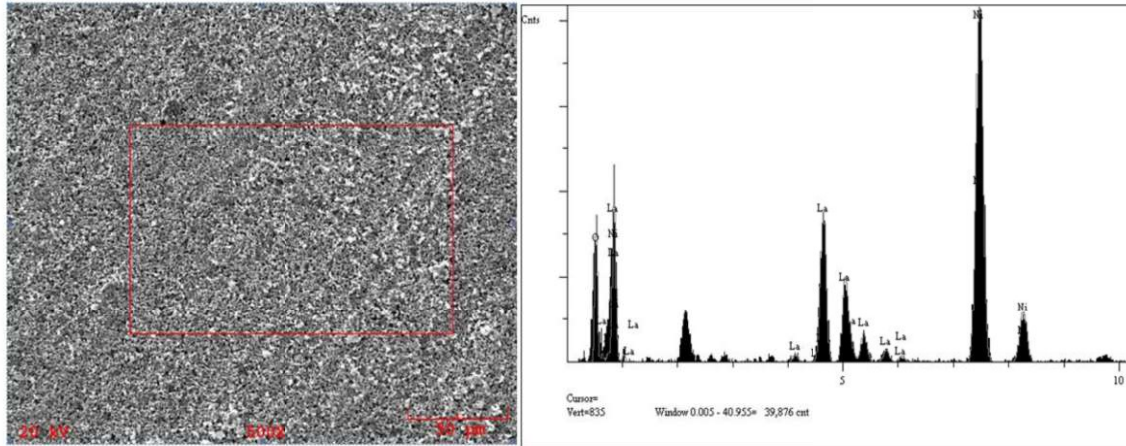


Şekil 6.19. 8, 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışını desenleri.

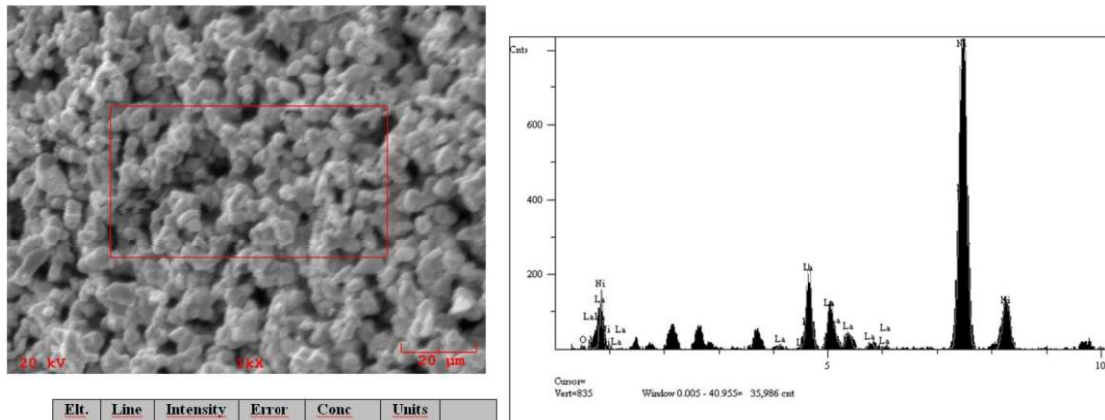


Şekil 6.20. 830°C’de elektro-deoksidasyon işlemi uygulanan LaNi₅ alaşımının; (a) 1200 °C’de 2 saat sinterlenmiş, (b) 2 saat, (c) 6 saat, (d) 10 saat, (e) 15 saat ve (f) 20 saat elektro-deoksidasyon işlemi uygulanan numunelerin SEM görüntüleri.

LaNi₅ alaşımlarının EDS analiz sonuçları Şekil 6.21’de verilmiştir. LaNi₅ alaşımına ait EDS sonuçları sinter sonucu oksitli yapıların içindeki yüksek miktardaki oksijenin varlığının 20 saat elektro-deoksidasyon sonucunda yok sayılabilecek değerlere indiğini göstermektedir.



(a)

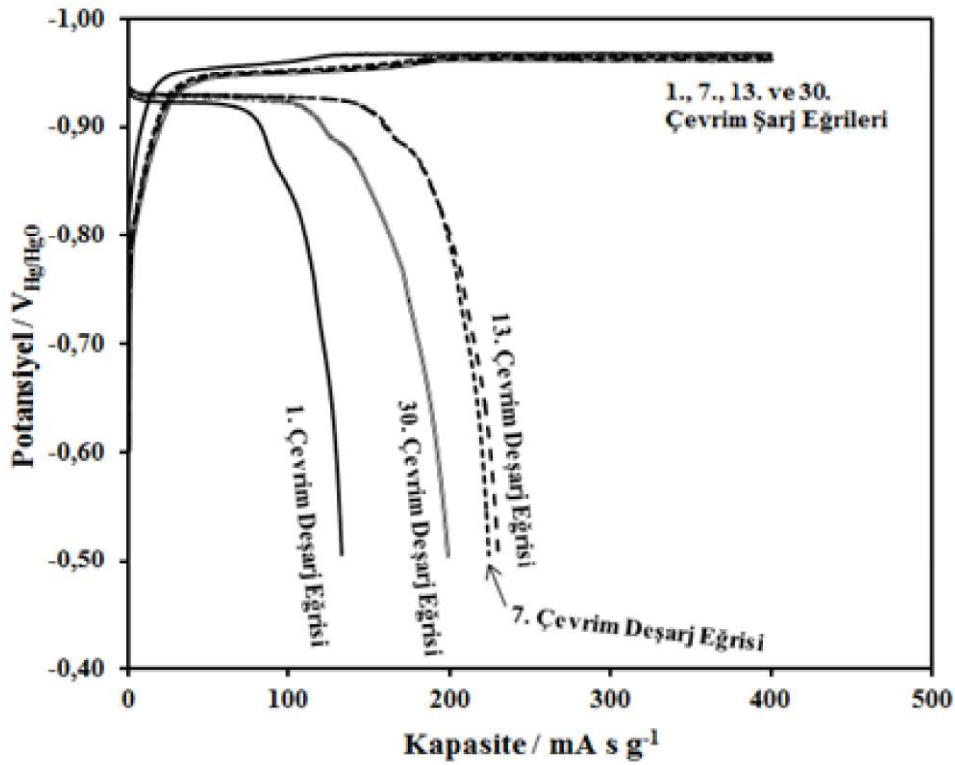


(b)

Şekil 6.21. (a) Sinterlenmiş ve (b) 20 saat elektro-deoksidasyon numunelerinin EDS sonuçları.

6.3.3. LaNi₅ alaşımının hidrojen depolama özellikleri

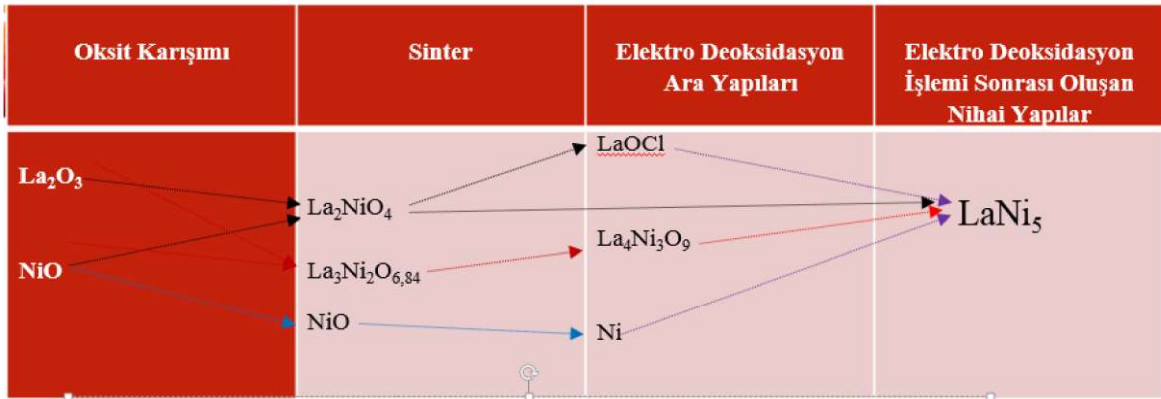
20 saat elektro-deoksidasyonla sonucunda üretilen LaNi₅ alaşımının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesi değişimi Şekil 6.22’de verilmiştir. Maksimum deşarj kapasitesine ulaşabilmesi için LaNi₅ alaşımının başlangıçta birkaç çevrim aktivasyona ihtiyaç duyduğu en yüksek çevrim kararlılığına 13. şarj/deşarj çevrimi sonucunda ulaşmıştır. LaNi₅ alaşımı çevrim kararlılığı hidrojen depolama deneylerinde hızla düşmüştür. Bunun sebebi olarak şarj/deşarj çevrim sayılarını artmasıyla birlikte ve bu çevrim sırasında La oksitlenerek yüzeyde La(OH)₃ tabakasının oluşmasına alaşımın ufalanması olarak açıklanmıştır. (Jurczyk vd., 1999; Tliha vd., 2014).



Şekil 6.22. 20 saat elektro-deoksidasyonla üretilmiş LaNi₅ alaşımının 1, 7, 13 ve 30 çevrimlerdeki şarj/deşarj eğrileri.

Çizelge 6.2. LaNi_5 alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazlar.

Oksit Toz Karışımı	Sinter (1200°C 2 saat)	Süre (Saat)	Elektro-deoksidasyon Ara Yapıları	Nihai Yapı
La_2O_3 NiO	La_2NiO_4 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,84}$ NiO	2	Ni , LaOCl , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$, LaNi_5	LaNi_5
		4	Ni , LaOCl , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$, LaNi_5	
		6	Ni , LaOCl , LaNi_5	
		8	Ni , LaNi_5	
		10	LaNi_5	
		15	LaNi_5	
		20	LaNi_5	

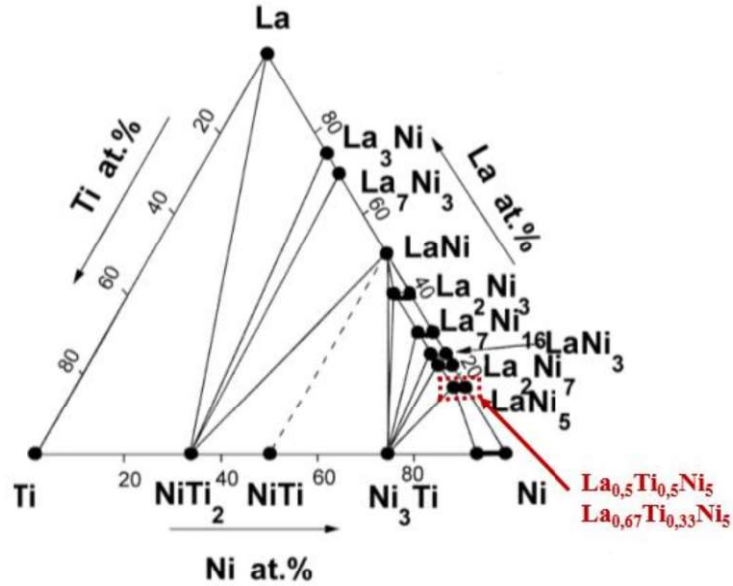


Şekil 6.23. LaNi_5 alaşımının elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezleme adımları.

6.4. $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretimi

Lantanyum – Titanyum - Nikel faz diyagramı Şekil 6.24’de verilmiştir. Titanyumun nikel içinde maksimum katı çözünürlüğü 400°C’de yaklaşık % at. 6’dır. Titanyumun 400°C’de LaNi_5 , La_2Ni_7 , LaNi_3 , $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ ve La_2Ni_3 de sırasıyla katı çözünürlüğü, % 2,5 at Ti, % 3,0 at Ti, % 3,2 at Ti, %3,2 at Ti, %3,5 at Ti olduğu hesaplanmıştır (Jingqui, 2000).

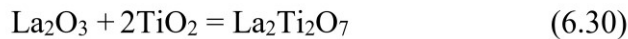
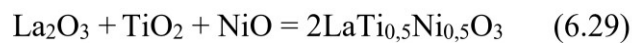
$\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ alaşımı ağırlıkça %8,07 Ti atomik olarak %8,3 Ti içermekte, $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımı ise ağırlıkça %3,92 Ti, atomik olarak %5,5 Ti içermektedir. Seçilen alaşımlardan $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ LaNi_5 içerisinde teorik olarak çözünebilir Ti miktarının çok üzerinde ancak $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ için Şekil 6.24'de 400°C'de elde edilen çözünürlük değerinin (%2,5 at) çalışma sıcaklığı (830°C) düşünülerek bu alaşım seçilmiştir.



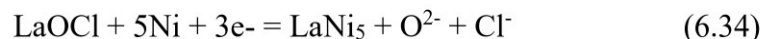
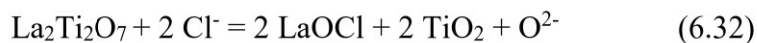
Şekil 6.24. Lantanyum-Titanyum-Nikel üçlü faz diyagramı (Jingqi vd., 2000).

6.4.1. $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi

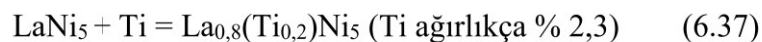
La_2O_3 - TiO_2 - NiO toz karışımı, alaşımın elde edileceği stokiometride hazırlanarak 1200 °C'de 2 saat sinterlenmiştir. 2, 4, 6, 10, 15 ve 20 saat sürede deoksidasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD sonuçları Şekil 6.26 ve 6.27'de verilmiştir. Sinterlenmiş numunenin XRD analizinde $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ve NiO fazları bulunmaktadır (Şekil 6.19). $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ve NiO fazlarının oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmaktadır ((6.29), (6.30)).



Elektro-deoksidasyon süresinin ilerlemesiyle 2 saatin sonunda LaOCl, La₂NiO₄ fazları ve NiO piklerinin şiddetinin azaldığı ve LaNi₅ faz oluşumun başladığı (6.31), (6.32), reaksiyonlarıyla oluşmuştur. LaOCl fazı (6.31) reaksiyonu sonucunda sinter fazının eriyik ile temas etmesi sonrasında termodinamik olarak kendiliğinden oluşan bir fazdır (Anık vd., 2015; Anık vd., 2016). 4 saatlik elektodeoksidasyon işleminin sonucunda XRD analizlerinde, LaOCl fazının tamamen (6.34) reaksiyonuyla kaybolduğu, LaNi₅ fazlarının arttığı gözlenmiştir. 6 saatin sonunda LaOCl fazının tamamen kaybolması (6.34) nolu reaksiyonla, TiNi, Ti_{0,1}Ni_{0,9} ve LaNi₅ fazlarının oluşumu (6.34), (6.35) ve (6.36) reaksiyonlarıyla açıklanmıştır.



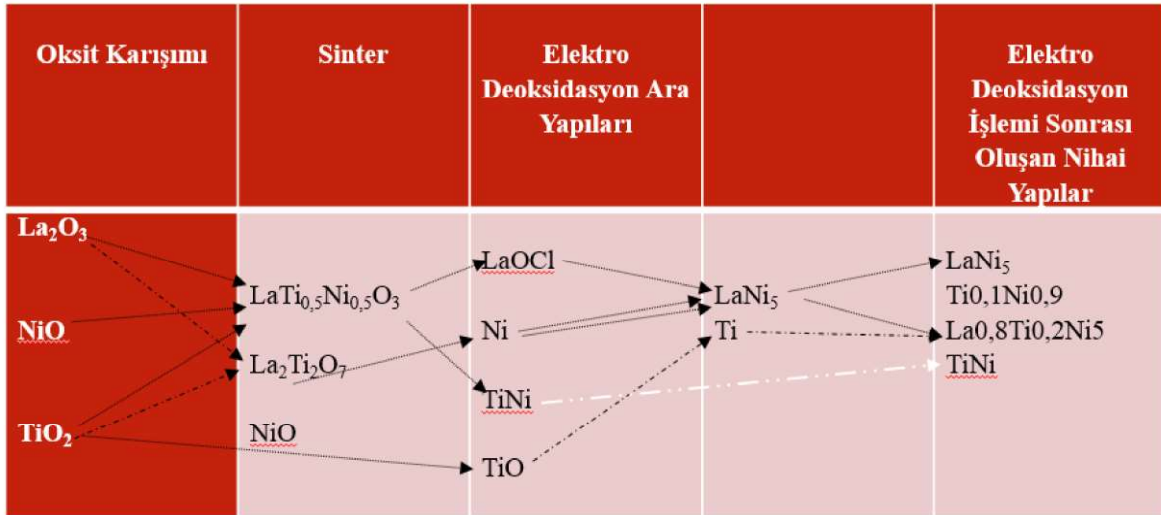
10, 15 ve 20 saatlik deoksidasyon uygulanmasının sonucunda XRD analizlerinde LaNi₅, La_{0,8}Ti_{0,2}Ni₅, TiNi ve Ti_{0,1}Ni_{0,9} fazları görülmüştür. Elemental Ti, 400°C'de LaNi₅ içerisinde ağırlıkça yaklaşık %2,5 çözünür (Jingqui, 2000).



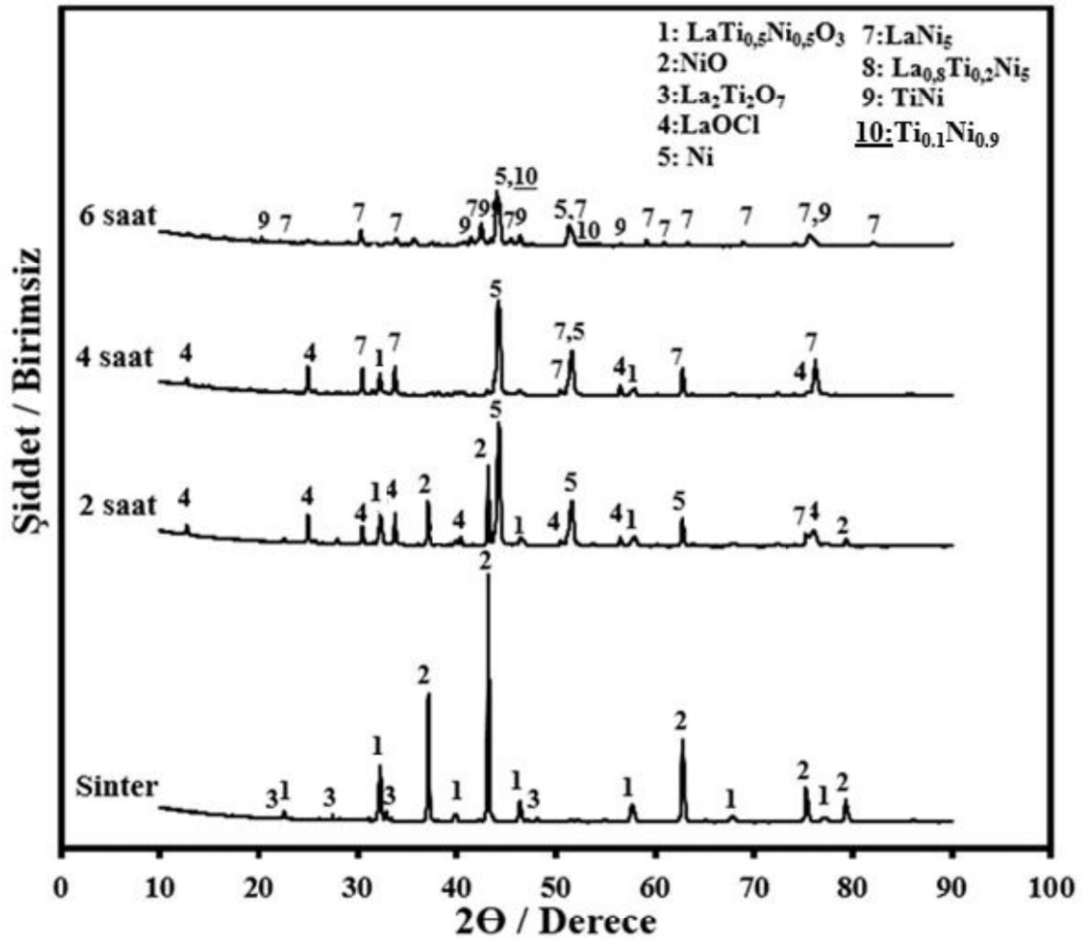
Ni içerisinde kalan Ti çözüldüğü ve Ni_{0,9}Ti_{0,1} fazını oluşumu Reaksiyon (6.39) açıklanmıştır.



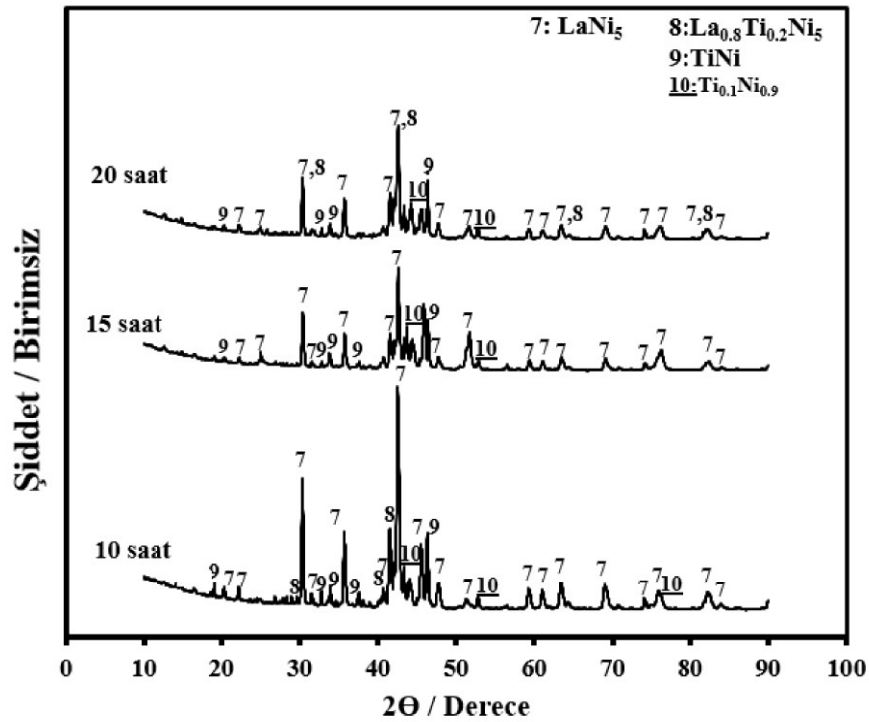
Şekil 6.25'de LaTi_{0,5}Ni_{0,5}O₃ alaşımının oluşum mekanizması şematik gösterilmiştir.



Şekil 6.25. $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ alaşımının elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezleme adımları.

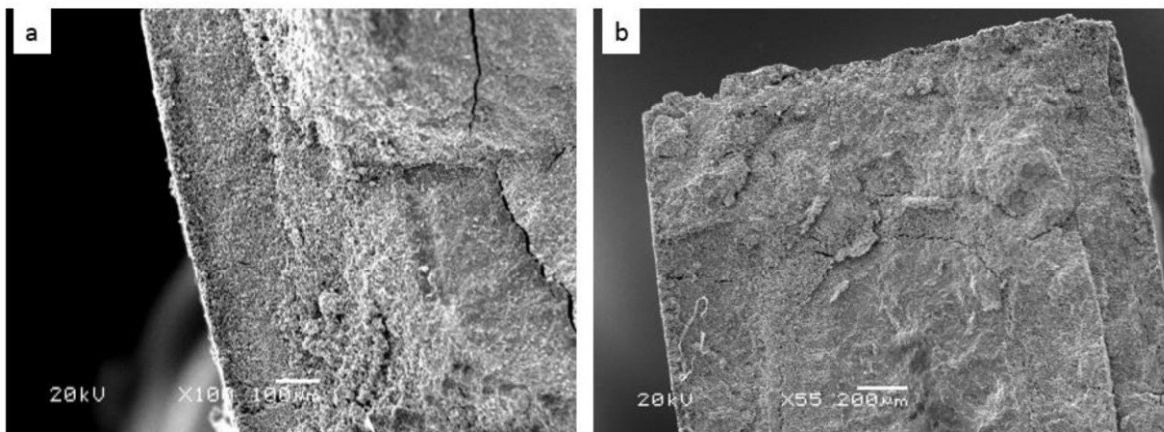


Şekil 6.26. Sinterlenmiş numune ile 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.

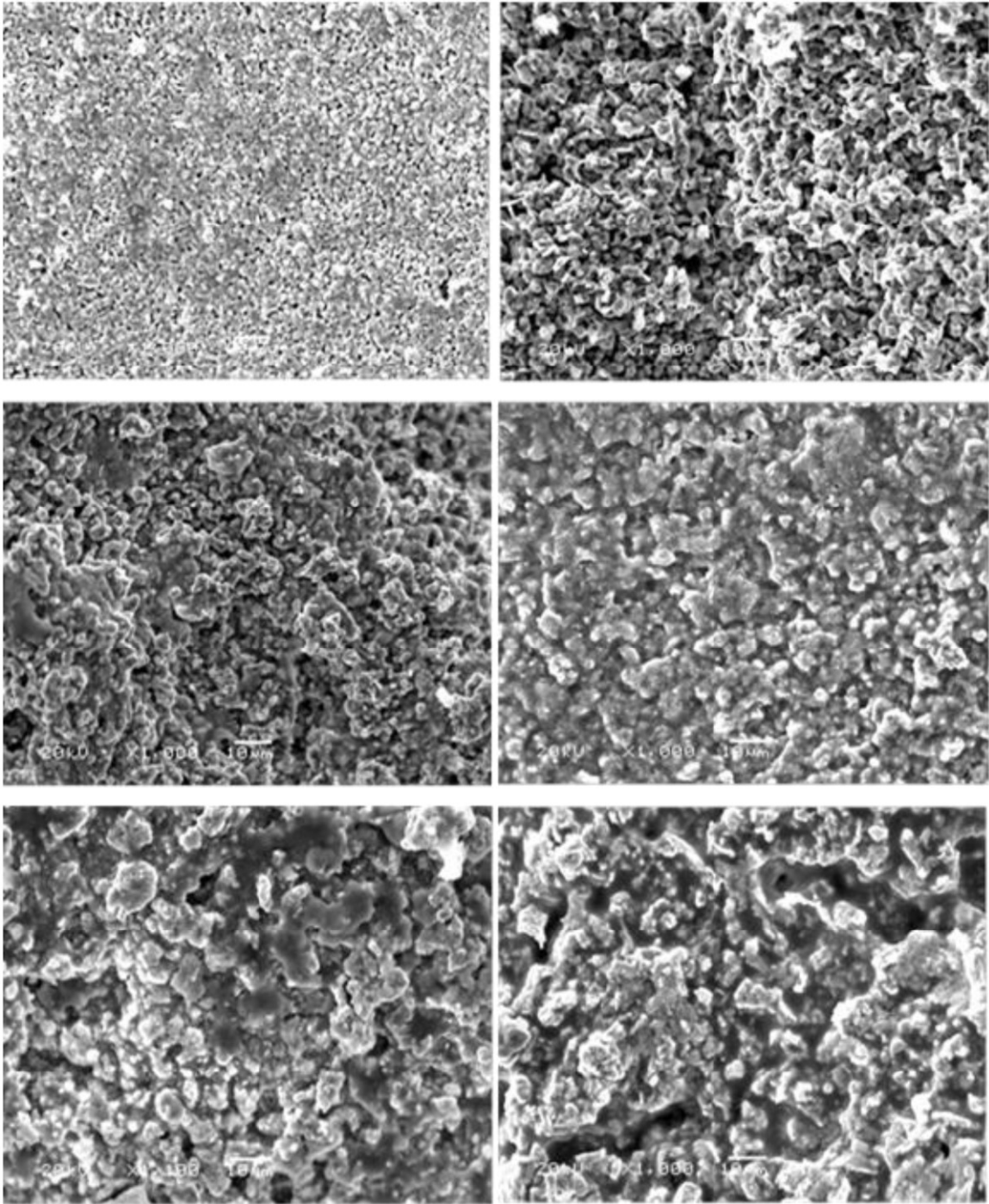


Şekil 6.27. 10, 15 ve 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.

Oksit pelet numunenin ergimiş tuz çözeltisine daldırılmasıyla telin çevresinde başlamasıyla hızlı indirgenme ve yüksek akım değerleri okunmaktadır. 3PI olarak tanımlanan faz sınırları deoksidasyon sırasında yüzeyde indirgenme tamamlandıktan sonra merkeze doğru ilerlemeye başladığı Şekil 6.28’de görülmektedir.



Şekil 6.28. (a) 2 saat (b) 4 saat elektro-deoksidasyon uygulanmış $\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_5$ kesit deney numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

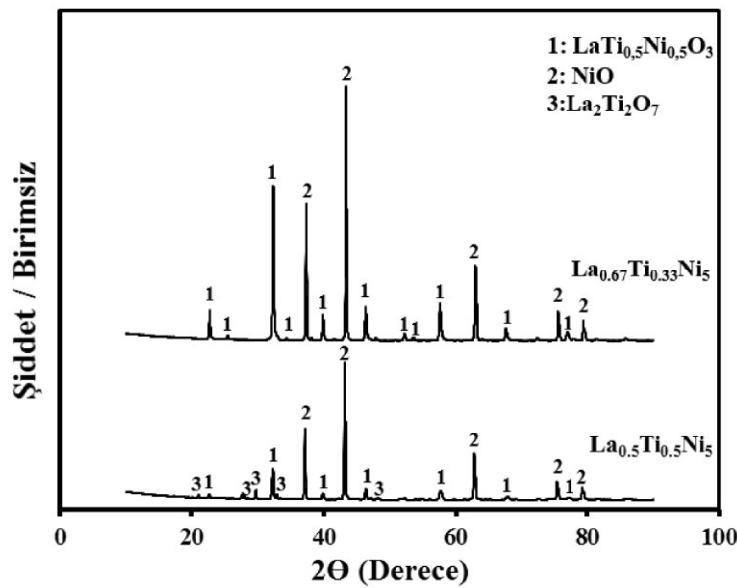


Şekil 6.29. Toz morfolojileri: (a) Sinterlenmiş numune ile (b) 2 saat (c) 4 saat (d) 8 saat (e) 15 saat ve (f) 20 saat elektro-deoksidasyona uğratılmış numuneler.

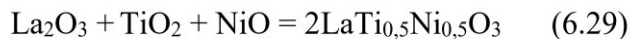
Sinterlenen ve 2, 4, 8, 15, 20 saat elektro-deoksidasyon işlemi uygulanan numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.29'da verilmiştir. 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş tozlar metalik oksit toz görünümüne sahip olduğu görülmektedir. Deoksidasyon süresinin ilerlemesiyle oksijen atomu, metal atomundan daha büyük olduğu için indirgenme sırasında oksijen atomunun uzaklaşması boşluklu yapının oluşmasına ve ilerleyen süreyle tanelerin büyüyerek metalik bir görünüm kazandığı görülmüştür. Şekil 6.29'da sinter sonrası deoksidasyon işlem süresinin artmasıyla ve 20 saatlik deoksidasyon sonucunda elde edilen yapının gözenekli olması, hidrojen depolama alaşımları için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Artan yüzey alanı hidrojen depolama kapasitesini gelişmesine olanak sağlamaktadır (Anık vd., 2015).

6.4.2. $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımının yapısal ve morfolojik gelişimi

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ toz karışımı, $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımının üretimi hedeflenerek hazırlanmış, 1200 °C'de 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ alaşımıyla karşılaştırılarak Şekil 6.30'da verilmiştir. Sinterlenmiş numunenin XRD analizlerinde çözünürlük sınırının çok üzerinde Ti ilavesinin $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ kompozisyonundan farklı olarak $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ kompozisyonunda sinter yapısını değiştirmiştir. mevcuttur. Sinterleme sonucunda elde edilen $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve NiO fazlarının oluşumu reaksiyon (6.29) ile açıklanmaktadır.



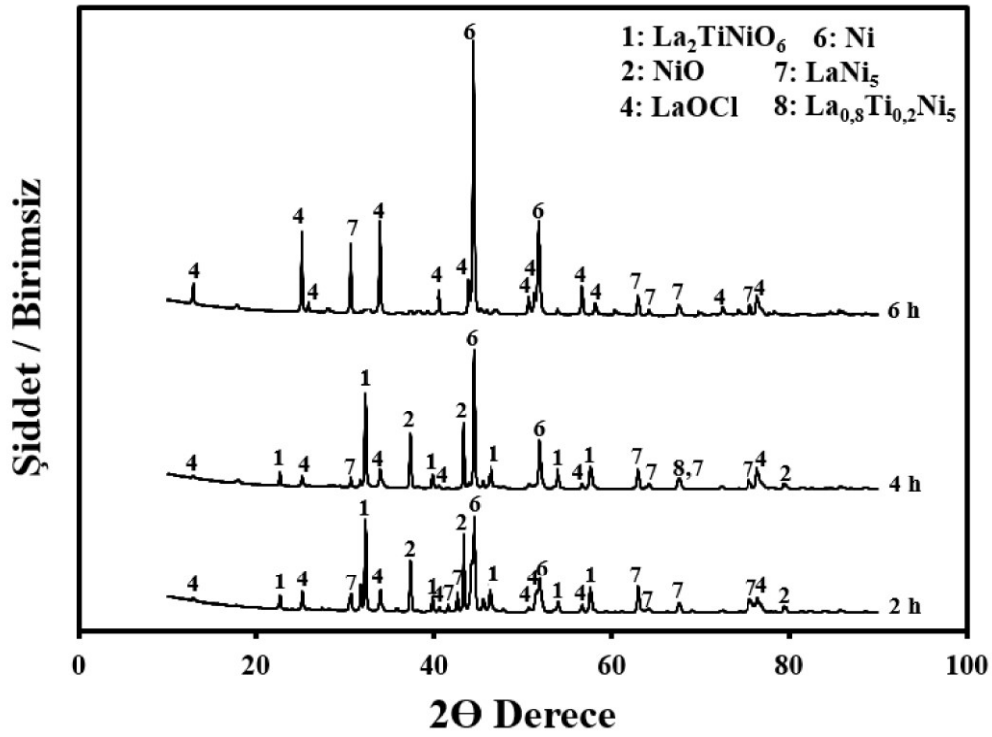
Şekil 6.30. Sinterlenen $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının X-ışın desenleri.



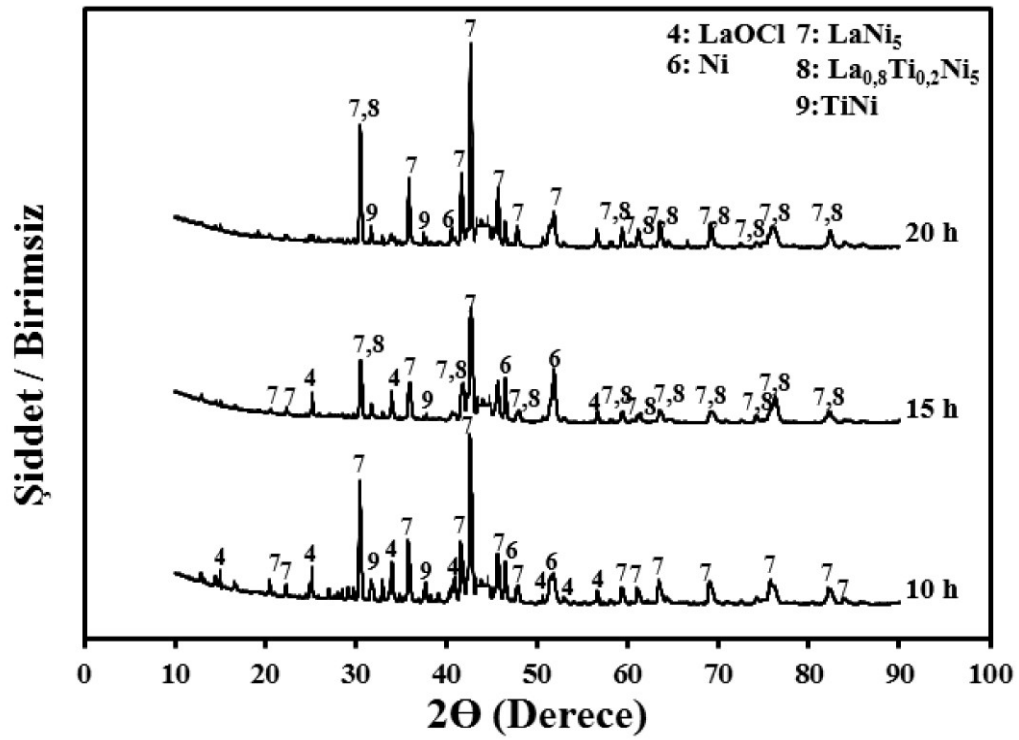
Deoksidasyon süresinin ilerlemesiyle 2 ve 4 saatin sonunda sinter ürünlerinin tamamının indirgenmediği, ($\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, NiO) LaOCl ve LaNi_5 fazları görülmüştür. Elde edilen bu fazların oluşumu (6.31), (6.33), (6.34) reaksiyonları ile açıklanmaktadır. 6. saatin sonunda yapıda (6.32) ve (6.34) reaksiyonları sonucu oluşan LaNi_5 , LaOCl ve Ni pikleri bulunmaktadır. LaNi_5 , $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$, $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının reaksiyonlarla açıklanan elektro-deoksidasyon mekanizmasında LaNi_5 oluşumunda kullanılan LaOCl fazı sinter fazının ergimiş CaCl_2 çözeltisi ile teması sonucu termodinamik olarak kendiliğinden oluşur (Anık vd., 2015a; Anık vd., 2015b; Anık vd., 2016).

10 ve 15. saatin sonunda yapıda LaOCl , LaNi_5 , TiNi fazları görülmektedir (Şekil 6.31). LaOCl 'nin 15. saatin sonunda yapıda bulunması elektro-deoksidasyon deneylerinde istenilen bir durum değildir. $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımının elektro-deoksidasyon deney başlangıcının yüksek potansiyellerde gerçekleşmesi sonucu reaksiyonların hızlı ilerlemesi ve NiO tanelerinin hızlıca Ni fazına indirgenerek boşluklarda O^{2-} konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Diğer bir durum LaNi_5 alaşımına çözünürlük sınırına yakın ve üstünde eklenen TiO_2 hızlıca Ti indirgenerek Ti-Ni oluşan metalik tabakanın, peletin dış kısmından iç kısmına doğru ilerlemesiyle ortaya çıkan CaO 'nun, çözeltinin içerisinde hızlı hareket edememesine ve indirgenme için gerekli Ca^{+2} iyonlarının oksitlerle reaksiyona girmesi zorlaşmasına sebep olduğu ve bu durumda oksitli fazın indirgenme potansiyelini daha negatif değerlere yönettiği ile açıklanmaktadır (Liu vd., 2019; Abdelkader, 2013).

Stokiyometrik olarak $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımı için kullanılan La_2O_3 - TiO_2 - NiO toz karışımının reaksiyon eşitliklerine bakıldığında (6.37) reaksiyonu ile açıklanan $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$ fazının oluşumunda kullanılan titanyumun (6.31) reaksiyonu sonucunda indirgenmiş Ti 'la mümkün olduğu görülmüştür. 20. saatin sonunda yapıda LaNi_5 , TiNi ve LaNi_5 titanyumlu alaşımı birbirinin üstüne geldiği Şekil 6.32'de görülmektedir.

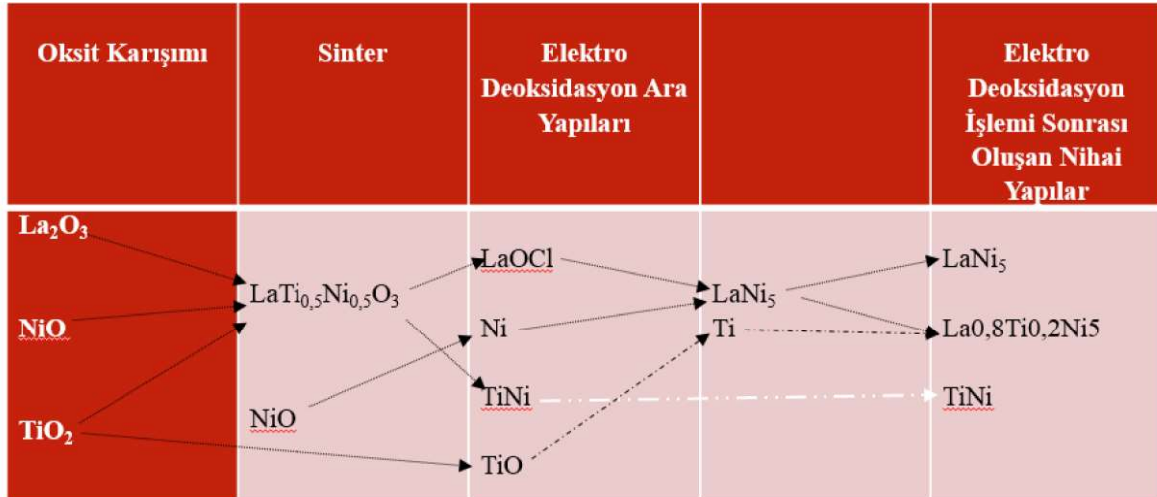


Şekil 6.31. 2, 4 ve 6 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.



Şekil 6.32. 10, 15, 20 saat elektro-deoksidasyon uygulanan numunelerin X-ışın desenleri.

$\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ kompozisyonunu elde etmek için hazırlanan oksit karışımından elektro-deoksidasyon yöntemiyle nihai ürün elde edilmesini gösteren özet şema Şekil 6.33'de verilmiştir.

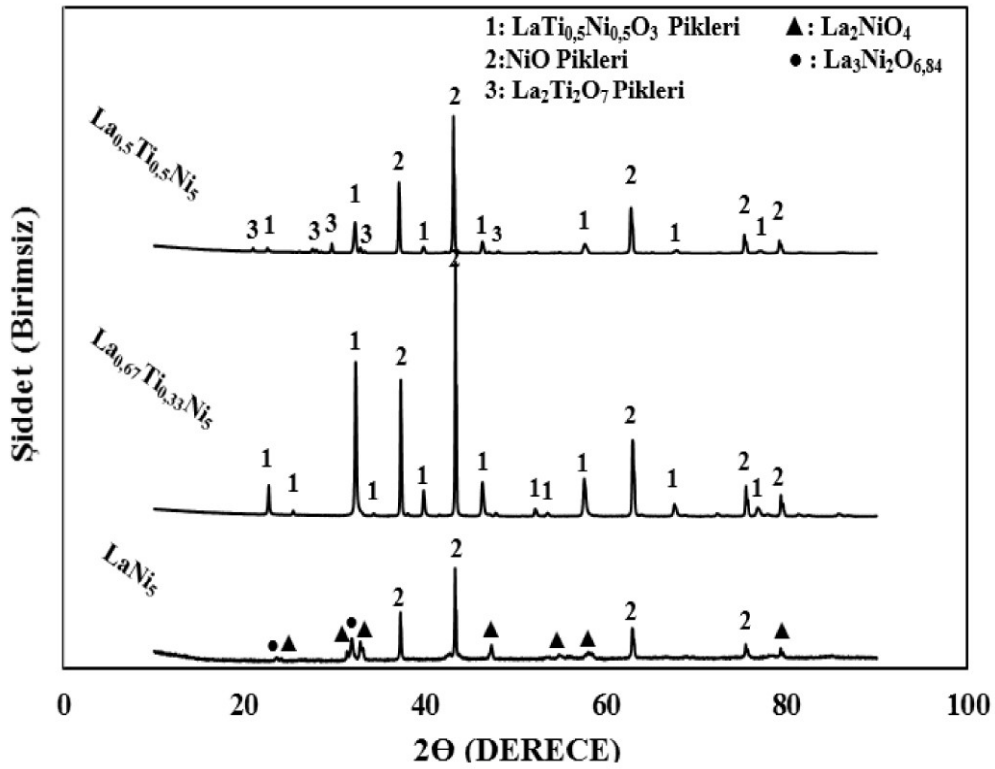


Şekil 6.33. $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımının elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezlemesinin şematik gösterimi.

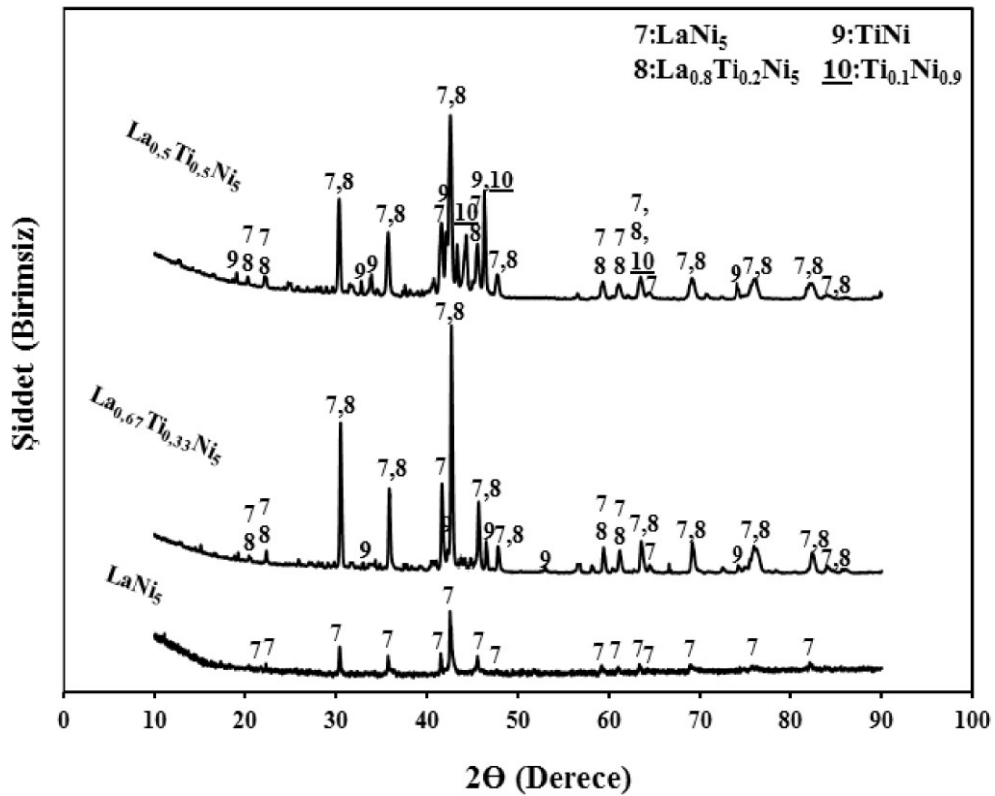
LaNi_5 , $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazların karşılaştırılması gösterilmiştir. LaNi_5 oluşumundan farklı olarak, $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarında 20. saatte elektro-deoksidasyon işleminin sonucunda oluşan fazlar sırasıyla LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi , $\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ ve LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi 'dir.

Çizelge 6.3.de gösterilen fazların $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretiminde sinter fazlarının karşılaştırılmasını gösteren XRD analiz sonuçları Şekil 6.34'de gösterilmektedir.

$\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) alaşımlarının elektro-deoksidasyon yöntemiyle 20 saatlik elektro-deoksidasyon sonucunda oluşan fazların karşılaştırılması gösteren XRD analiz sonuçları Şekil 6.35'de gösterilmektedir.



Şekil 6.34. $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretiminde Sinter Fazlarının Karşılaştırılması.



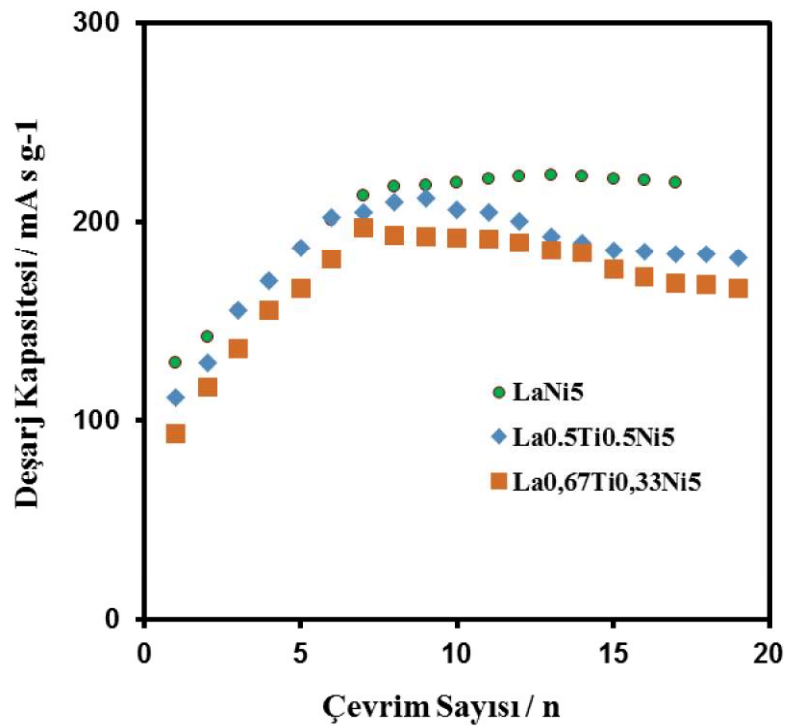
Şekil 6.35. $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) Alaşımlarının Elektro-deoksidasyon Yöntemiyle Üretiminde 20 saatlik Elektro-deoksidasyon Sonucunda Oluşan Fazların Karşılaştırılması.

Çizelge 6.3. $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda süreye bağlı oluşan fazlar.

Oksit Toz Karışımı	Süre (Saat)	LaNi_5	$\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$	$\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$
	Sinter (1200°C 2 saat)	La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,84}$ NiO	$\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ NiO	$\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ NiO
	2	Ni, LaOCl, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$, LaNi_5	LaOCl, $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ Ni, NiO	LaOCl, $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ Ni, NiO, LaNi_5
	4	Ni, LaOCl, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$, LaNi_5	LaOCl, $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ Ni, LaNi_5	LaOCl, $\text{LaTi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ Ni, NiO, LaNi_5
La_2O_3	6	Ni, LaOCl, LaNi_5	TiNi, Ni, LaNi_5 , $\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	LaOCl, Ni, LaNi_5
TiO_2	8	Ni, LaNi_5		
NiO	10	LaNi_5	LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi, $\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	LaOCl, Ni, LaNi_5 , TiNi
	15	LaNi_5	LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi, $\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	LaOCl, Ni, LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi
	20	LaNi_5	LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi, $\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	LaNi_5 , $\text{La}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ni}_5$, TiNi,

6.4.3. LaNi_5 ve $\text{La}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Ni}_5$ (x: 0, 0,33, 0,5) alaşımlarının hidrojen depolama karakteristikleri

20 saat elektro-deoksidasyonla üretilen $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı deşarj kapasiteleri, AB₅-tipi hidrojen depolama alaşımı LaNi_5 ile karşılaştırılarak Şekil 6.36'da verilmiştir. LaNi_5 , $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımları maksimum deşarj kapasitesi 6. çevrimin sonunda elde edilmiştir. Sırasıyla alaşımların maksimum deşarj kapasiteleri, 223 mAhg⁻¹, 210 mAhg⁻¹ ve 196 mAhg⁻¹ elde edilmiştir.



Şekil 6.36. 20 saat elektro-deoksidasyon sonucunda üretilen LaNi_5 , $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarının şarj-deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri

LaNi_5 alaşımına eklenen titanyum sonucunda $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_5$ ve $\text{La}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{Ni}_5$ alaşımlarınındeşarj kapasitesinin düşmesi birçok sebeple açıklanabilir. Bunlardan ilki oksit/hidroksit tabakasına bağlı olarak elektrot performansında bu düşüşe sebep olmasıdır. Şarj/Deşarj çevrim performansına katkı sağlaması amacıyla LaNi_5 alaşımına yapılan Ti ilavesinin alaşım korozyonunu gerekli şekilde engelleyememesi ile açıklanabilmektedir (Wang vd., 2009). İkinci olarak 20 saatlik elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda yapıda elde edilen fazların çeşitliliğidir. Yapıdaki fazların farklı hacim değişimleri ve hidrojen depolama kapasitesine sahip olmaları kapasite koruma oranının düşmesine sebep olmaktadır (Hu vd., 2013).

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada, titanyum zirkonyum esaslı $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Ti_{1,85}Zr_{0,15}Ni$ alaşımları ve AB_5 tipi hidrojen depolama alaşımı $LaNi_5$ ve $La_{(1-x)}Ti_xNi_5$ (x : 0, 0,33, 0,5) alaşımları ergimiş $CaCl_2$ çözeltisi içerisinde elektro-deoksidasyon yöntemi ile üretilmiş, elektrokimyasal olarak sentezlenmiş alaşımların hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Bu alışma sonucunda aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

- Stokiyometrik oksitler TiO_2 , ZrO_2 ve NiO , 5 saat elektro-deoksidasyon sonucunda Ti_3O_5 , $CaTiO_3$, $CaZrO_3$, Ni ve Ti_2O_3 yapılarına indirgenmiştir.
- 24 saat süren elektro-deoksidasyondan işleminin sonucunda, maksimum Zr çözünlüğüne sahip denge Ti_2Ni faz yapısına sahip alaşım elde edilmiştir. Sentezlenen alaşımın maksimum deşarj kapasitesi 200 mAhg^{-1} elde edilmiştir. şarj/deşarj çevrim sayısının artması deşarj kapasitenin düşmesine sebep olmuştur. Elektro-deoksidasyon yöntemiyle sentezlenen alaşımın elektrot performansındaki hızlı düşüşün sebebi elektrot yüzeyinde oluşan bariyer oksit tabakası olduğu görölmüştür.
- Elektro-deoksidasyonda $LaNi_5$ oluşumunu La_2NiO_4 fazın başlatmıştır. Bu faz temelde ana La-Ni-O fazı olduğu düşünölmektedir.
- $LaNi_5$ alaşımının maksimum hidrojen depolama kapasitesi 223 mAhg^{-1} elde edilmiştir. Maksimum deşarj kapasitesine ulaşılabilmesi 13 çevrimde gerçekleşmiş ve 30 çevrim sonrasında bu kapasitenin yaklaşık %90'ını koruduğu görölmüştür.
- $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$ ve $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ alaşımları maksimum deşarj kapasitesi 6. çevrimin sonunda elde edilmiştir. Sırasıyla alaşımların maksimum deşarj kapasiteleri, 210 mAhg^{-1} ve 196 mAhg^{-1} 'dir.
- $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$ ve $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ alaşımlarının, 20 saatlik elektro-deoksidasyon işlemi sonucunda yapıda elde edilen fazların eşili olması, farklı hacim değişimleri ve hidrojen depolama kapasitesine sahip olmaları kapasite koruma oranının düşmesine sebep olduğu düşünölmektedir.

Bu çalışma, $TiNi$, Ti_2Ni , $LaNi_5$ alaşımı ve bu alaşıma titanyum ilavesiyle üretilmesi amaçlanan $La_{0,5}Ti_{0,5}Ni_5$ ve $La_{0,67}Ti_{0,33}Ni_5$ alaşımları elektro-deoksidasyon yöntemiyle üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir.

$LaNi_5$ alaşımının deşarj kapasitesinin geliştirilmesi amacıyla titanyum ilavesinin znrlk sınırının çok altında seçilmesi ve nikelin hızlı indirgenmesi ve titanyumla yüzeyde tabaka oluşumunun önüne geçilmesinin yanı sıra Ti yanında hidrür yapıcı zirkonyum eklenmesinin iyileştirmeye katkısı olacağı dşnlmektedir.

Elektro-deoksidasyon deneylerinde 3PI (3 faz ara hattı) mekanizmasının $LaNi_5$ alaşımına düşük miktarlarda eklenen titanyum sonrası alaşım için hesaplamaların yapılması ve deoksidasyon için faz oluşum mekanizmalarının aıklanması açısından nerilmektedir.

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 AB₅ hydride electrodes, Journal of the Electrochemical Society, 142, 3429-3433.
- 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., 2009b, Improvement of the electrochemical hydrogen storage performance of Mg₂Ni by the partial replacements of Mg by Al, Ti and Zr, J. Alloys and Compounds 486 (1-2), 109-114.
- Anık, M, Akay, I., Özdemir, G., Baksan, B., 2009c, Electrochemical hydrogen storage performance of Mg-Ti-Zr-Ni alloys, Int. J. Hydrogen Energy 34 (24), 9765-9772.
- Anık, M., Baksan, B., Orbay, T.O., Kucukdeveci, N., Binal Aybar A., vd., 2014, Hydrogen storage characteristics of Ti₂Ni alloy synthesized by the electro-deoxidation technique, Intermetallics, 46, 51-55.
- Anık, M., Binal Aybar, A., Küçükdeveci, N., Erken, H., Baksan, B., vd., 2015a, Synthesis of La₂Ni₇ 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 La₂(Ni_{1-x}Co_x)₇ (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_{1-x}Co_x)₅ (x:0, 0.1, 0.2, 0.3) type hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 361-368.
- Binal Aybar A., Anık M., 2017, Direct synthesis of La-Mg-Ni-Co type hydrogen storage alloys from oxide mixtures, Journal of Energy Chemistry, 26, 719-723.
- 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.

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., 2013, Forming metal powders by electrolysis, Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications Chapter: Forming metal powders by electrolysis, 19-39.
- Chen G.Z., 2014, The FFC Cambridge process and its relevance to valorisation of ilmenite and titanium- rich slag, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 96-105.
- 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., Fray D. J., Farthing T.M., 2001, Cathodic deoxygenation of alpha case on titanium and alloys ,n molten calcium chloride, Metallurgical and Materials Transaction, 32B, 1041-1052.
- 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 G.Z., Fray D. J., 2020, Invention and fundametals of FFC Cambridge Process, Etractive Metallurgy of Titanium, Chapter 11, 227-286.
- Chen G.Z., Fray D. J., 2004, Understanding the electro-reduction of metal oxides in molen salts, Symposium of recent advances in non-ferrous metal processing, 881-886.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Chen J., Kuriyama N., Takeshita H.T., Tanaka H., Sakai T., vd., 2000, Hydrogen storage alloys with PuNi₃-type structure as metal hydride electrodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3, 249-252.
- Chen Z., Chen Z., Huang K., Huang P., 1999, Properties of Zr Ti V Ni alloy ball-milled with nanocrystalline 0.5 0.5 0.75 1.25 LaNi₅ powder, *Journal of Alloy and Compound*, 712-715.
- 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. 133
- 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.
- 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.
- Du Ji-hong, XI Z., Li Qing-yu, Xu Q., Tang Y., Li Z., 2007, Effect of TiO₂ cathode performance on preparation of Ti by electro-deoxidation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17, 514-521.
- Erdoğan M., Akpınar B., Karakaya İ., 2017, Molybdenum Production by the Electrochemical Reduction of Solid Molybdenum Compounds, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32, 207-214.
- Fenn A.J., Cooley G., Fray D., 2004, Exploiting FFC Cambridge Process, *Advanced Materials and Process*, 51-53.
- Fray D., Emerging Molten Salt Technologies for Metals Production, 2001, *Emerging Technologies Overview*, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 26-31
- Fray D.J., Chen G.Z., 2004, Reduction of titanium and other metal oxides using electrodeoxidation, 20, 295-300.
- Garche J., *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 2009, Elsevier, p520.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- 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.
- Glohami T., irsaheb M., 2020, Review on effective parameters in electrochemical hydrogen storage, *International Journal of HyDrogen Energy*, In Press.
- 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.
- Gupta, K.P.,1999, The Ni-Ti-Zr System, *Journal of Phase Equilibria Vol.20 No.4*, 441-448.
- 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. 134
- 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 D., Dolganov A., Ma M., Bhattacharya B., Bishop M.T., Chen G.Z., 2018, Development of the Fray-Farthing-Chen Cambridge Process:towards the sustainable production of titanium and its alloys, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 70, 129-137.
- Hu M., Zhengfeng Qu., Chenguang B., Hu D., Chen G.Z., 2017, Effect of changed electrolytic cell on the cuffet efficiency in FCC Cambrdige process, *Materials Transactions* 58, 322-325.
- Huang L.W, Elkedim O., Novk M., Chassagnon R., Jurczyk M., 2012, $Mg_2L_xTi_xNi$ ($x \in [0, 0.5]$) alloys prepared by mechanical alloying for electrochemical hydrogen storage: Experiments and first-principles calculations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14248-14256.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- 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.
- Jiang, J.J., Gasik, M., 2000, An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi based hydrogen storage alloys, *J. Power Sources* 89, 117–124.
- Joubert J.M., Latroche M., Cerny R., Percheron-Guegan A., Yvon K., 2002, Hydrogen cycling induced degradation in LaNi₅-type materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332, 208–214.
- Kaur M., Kaushik P., 2019, Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint, *Journal of Energy Storage*, 23, 234-249.
- Kang X. Xue Q., Ma S., Zhao L., Song Q., 2009, Mechanistic insight into electrochemical synthesis of LaNi₅ in eutectic CaCl₂-NaCl melt at 850°C, *Electrochemistry*, 663-666.
- Kilby K.T., Jiao S., Fray D.J., 2010, Current efficiency studies for graphite and SnO₂ based anodes for the electrodeoxidation of metal oxides, *Electrochimica Acta*, 55, 7126–7133.
- Kilby K.C.T., Centeno L., Doughty G., Mucklejohn S., Fray D.J., 2006, The electrochemical Production of oxygen and metal via the FFC-Cambridge Process.
- 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.
- Kurata M., Yahagi N., Kitawaki S., Nakayishi A. Fukushima M., 2008, Electrochemical reduction of MO_x pellets in molten lithium chloride based on a practical operating condition, *Nuclear Technology* 164, 433–441.
- Lai P., Hu M., Qu Z., Gao L., Bai C., Zhang S., 2018, Transformation of the three-phase interlines during the electrochemical deoxidation of TiO₂, *International and Journal of Electrochemical Science*, 13, 4763-4774.
- Liang G., Huot J., Schulz R., 2001, Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅ -based materials, *Journay of Alloys and Compounds*, 320, 133-139

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Liu R.S., Zhang L., Sun X., Liu H., Zhang J., 2012, Electrochemical technologies for energy storage and conversion, Wiley VCH, p175.
- 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 K., Wang Y., Di Y., Peng J., 2019, Investigation of the electrochemical reduction of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ in CaCl_2 molten salt, Electrochimica Acta, 318, 236-243.
- Ma M., Wang D., Wang W., Hu X., Jin X., Chen G.Z., 2005, Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge process, Journal of Alloys and Compounds, 420, 37-45.
- Mohandas, K.S., 2013, Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: areview, Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C), 122, 4, 195-212.
- Mohandas K.S., Fray D.J., 2004, FFC Cambridge Process 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_2 and ZrO_2 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.
- Nagesh CH., Ramachandran C.S., 2007, Electrochemical process of titanium extraction, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17, 429-433.
- Nohira T., Yasuda K., Ito Y., 2003, Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon oxide to silicon, Nature Materials., 2, 397–401. 138.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Oesterreicher H., Clinton J., Bittner H., 1976, Hydrides of La-Ni compounds, *Materials Research Bulletin*, 11, 1241-1247.
- Okabe T. H., Dcura, 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 Ti₃Al 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.
- Percheron-Guégan A., Lartigue C., Achard J., 1985, Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted LaNi₅ compounds, *Journal of the Less Common Metals*, 109, 287-309.
- Perry G.S., McDonald L.G., 1985, Role of CaCl₂ in the reduction of PuO₂, *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 TbNi₅, *electrochimica Acta*, 51, 5785-5793.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Qui A., Liu L., Pang W., Lu X., Li C., 2011, Calculation of phase diagram of Ti-Ni-O system and application to deoxidation of TiNi alloy, *Trans Nonferrous Met. Soc. China* 21, 1808-1816.
- Sakamura Y., 2012, Determination of E-pO₂- diagram for lanthanum in LiCl melt at 923 K, *Electrochimica Acta*, 80, 308-315.
- Sakai T., Oguro K., Miyamura H., Kuriyama N., Kato A., Ishikawa H. 1991. Some factors affecting the cycle lives of LaNi₅-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. 140
- 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.
- Schwandt, C., Alexander D.T.L., Fray, D.J., The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control 2009, *Electrochimica Acta*, 54, 3819-3829.
- Sharma R.A., 1970, Solubilities of calcium in liquid calcium chloride in equilibrium with calcium-copper alloys, *Journal of Physical Chemistry*, 74, 3896-3900.
- Shi M., Li S., Zahao H., 2018 High Current Efficiency of NiO Electro-Reduction in Molten Salt, *Journal of the Electrochemical Society*, 165, 768-772.
- Slepski P., Darowicki K., Kopczyk M., Sierczynska A., Andrearczyk K., 2010, Electrochemical impedance studies of AB₅-type hydrogen storage alloy, *Journal of Power Sources*, 195, 2457-2462.
- Song Q., Xu Q., Li S., Qi Y., Ni Z., vd., 2015, Direct Electrolytic preparation of RENi_{5-x}Al_x (RE = La, Ce, Pr, and Nd) from rare-earth oxides in molten CaCl₂-NaCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 175 - 184.

KAYNAKLAR DİZİNİ(Devam)

- D.Sri Maha Vishnu,N.Sanil, v.d., 2015 Electrochemical reduction of TiO₂ powders in molten calcium chloride., *Electrochimica Acta*, 124-130.
- Suzuki R.O., Inoue S., 2003, Calciothermic reduction of titanium oxide in molten CaCl₂, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34, 277-285.
- Tan S., 2011, Direct synthesis of hydrogen storage alloys from their oxides, PhD. Thesis, Middle East Technical University.
- Tang D., Yin H., Cheng X., Xiao W., Wang D., 2016 Green production of nickel powder by electroreduction of NiO in molten Na₂CO₃-K₂CO₃, *International journal of hydrogen energy*, 41, 18699-18705.
- Örs T., Tan S., Tayfur Ö., Karakaya İ., 2009, Synthesis of Fe-4.6 wt% B alloy via electro-deoxidation of mixed oxides, *Material Science* 44, 3514-3519.
- 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, AB₅-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 AB₅-type hydrogen storage alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 559-564.
- Tripathy P.K., Gauthier M., Fray D., 2007, Electrochemical Deoxidation of Titanium Foam in Molten Calcium Chloride, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38B, 893-900.
- Vishnu, D.S., Sanil, N., Shakila, L., Pannerselvam, G., Sudha, R., vd., 2013. A study of the reaction pathways during electrochemical reduction of dense Nb₂O₅ pellets in molten CaCl₂ medium, *Electrochimica Acta*, 100, 51-62.
- Vishnu, D.S., Sanil, N., Shakila, L., Pannerselvam, G., Sudha, R., Mohandas K.S., 2015, Electrochemical reduction of TiO₂ powders in molten calcium chloride, *Electrochimica Acta*, 159, 124-130.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Vishnu D.S.M., Sanil N., Mohandas K.S., 2017, Measurement of Counter Electrode Potential during Cyclic Voltammetry and Demonstration on Molten Salt Electrochemical Cells, *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 15(A), 1-13.
- Wallace W.E., Karlcek R.F., Imamura Jr., Imamura H., 1979, Mechanism of Hydrogen Absorption by LaNi_5 , *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.
- 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 B., Liu K., Chen J., 2011, Reaction mechanism of preparation of titanium by electro-deoxidation in molten salt, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 2327-2331.
- Wang D., Xiao W., 2013, Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts, *molten Salts Chemistry from lab to applications*, Elsevier, p173-p174.
- Wang Y., Zahoo M., 2012, Distinct synergistic effect in $\text{Ti}_{0.10}\text{Zr}_{0.15}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30} + 1.0 \text{ wt.}\% \text{LaNi}_5$ hydrogen storage composite electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3276-3282.
- 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_2 -rich region of the CaCl_2 - CaF_2 - CaO system, *Journal of Chemical Engineering Data*, 14, 250-252.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Yan X.Y., Fray D.J., 2005, Electrosynthesis of NbTi and Nb₃Sn superconductors from oxide precursors in CaCl₂-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.
- Yin H., Gao L., Zhu H., Mao X., Gan, F., vd., 2011a. On the development of metallic inert anode for molten CaCl₂–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 K₂CO₃–Na₂CO₃ by electrochemically splitting Fe₂O₃ 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 Ca-CaO-CaF₂ System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32, 305.
- Zhang J., Zhou G., Chen G., Latroche M., Percheron-Guegan A., 2008, Relevance of hydrogen storage properties of ANi₃ intermetallics (A = La, Ce, Y) to the ANi₂ subunits in their crystal structures, *Acta Materialia*, 56, 5388–5394.
- Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y., A literature review of titanium metallurgical process, 2011, *Hydrometallurgy*, 108, 177-188.
- Zhao B.J., Lu X.G., Li C.H., Zhong Q.D., 2009, Direct electrochemical reduction of NiO-CeO₂ powder for preparation of CeNi₅ 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 CeNi₅ and La_xCe_{1-x}Ni₅ alloys from mixed oxides by SOM process, *Electrochimica Acta*, 55, 2996–3001.
- Zhao J., Qu X., Qu J., Zhang B., Ning Z., Xie H., Zhou X., Xing P., Yin H., 2019, Extraction of Co and Li₂CO₃ from cathode materials of spent lithium-ion batteries through a combined acid-leaching and electro-deoxidation approach, *Journal of Hazardous Materials*, 379, 120817.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Zhou X., Young K., West J., Regalado J., Cherisol K., 2013, Degradation mechanisms of high-energy bipolar nickel metal hydride battery with AB₅ and A₂B₇ alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 373–377. 144
- Zhu, Y., Wang, D., Ma, M., Hu, X., Jin, X., vd., 2007, More affordable electrolytic LaNi₅-type hydrogen storage powders, *Chemical Communications*, 2515-2517.

ÖZGEÇMİŞ

