

**Metal Hidrür Piller İçin CaNi₅ Esaslı Bileşiklerin Tasarımı
Üretimi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu**

Proje No: 109M692

Prof.Dr. M. Kadri Aydınol
Doç.Dr. Caner Durucan
Orkun Muğan
Berke Öksüz

Haziran 2012
ANKARA

ÖNSÖZ

109M692 numaralı proje, nikel metal hidrür bataryalarda anot aktif maddesi olarak kullanılmak üzere alaşımlı CaNi_5 bileşiği geliştirilmesi, üretimi ve karakterizasyonunu içermektedir. Bu kapsamda, teorik ve deneysel yaklaşımlar uygulanmıştır. Projede Prof. Dr. M. Kadri Aydınol, Doç. Dr. Caner Durucan ve bursiyerler Orkun Muğan ve Berke Öksüz görev almışlardır. Proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Teorik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA Kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

1. Giriş	10
2. Teorik Çalışmalar	12
2.1. Metodoloji.....	12
2.2. CaNi ₅ Bileşiğinde Formasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları.....	16
2.3. CaNi ₅ Bileşiğinde Ca Atomu Yayınım Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları.....	23
2.4. LaNi ₅ Bileşiğinde Formasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları	31
2.5. LaNi ₅ Bileşiğinde La Atomu Yayınım Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları.....	38
2.6. Alaşımlı CaNi ₅ Bileşiklerinin Hidrürlenme Kararlılığı	43
3. Deneysel Çalışmalar	46
3.1. Başlangıç Kimyasalları Genel Özellikleri	48
3.2. Ca _{1-y} A _y Ni _{5-x} M _x Bileşiğinin Üretimi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	48
3.2.1. Döküm ve Homojenizasyon.....	48
3.2.2. Bilyalı Değirmen ile Öğütme	48
3.2.3. Yapısal Karakterizasyon.....	51
3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	72
3.3.1. Bağlayıcılar	72
3.3.2. İletkenlik Katkıları	73
3.3.3. Kobalt Katkısı	74
3.3.4. Elektrolit	74
3.3.5. Separatör	74
3.3.6. Hücre Yapımı	75
3.3.7. Elektrokimyasal Ölçümler.....	76
4. Sonuçlar.....	79
5. Kaynaklar	81

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Elementlerin karşılaştırmalı kafes parametreleri.....	17
Tablo 2. Ca yerine alaşım elementinin bir atomu eklenerek alaşımlandırılmış $\text{Ca}_7\text{Ni}_{40}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.....	18
Tablo 3. Ca ile aynı düzlemdeki bir Ni (Ni-1) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.	19
Tablo 4. Ca ile farklı düzlemdeki bir Ni (Ni-2) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve hesaplanan formasyon enerjileri.	20
Tablo 5. Formasyon enerjisindeki % değişim.	21
Tablo 6. Ni halkalarında karşılıklı duran Ni atomları arasındaki mesafenin saf haldeki yapıya göre değişimi.	25
Tablo 7. Ca atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.	30
Tablo 8. Ni-1 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.....	30
Tablo 9. Ni-2 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.....	30
Tablo 10. La yerine alaşım elementinin bir atomu eklenerek alaşımlandırılmış $\text{La}_7\text{Ni}_{40}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.....	34
Tablo 11. La ile aynı düzlemdeki bir Ni (Ni-1) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{La}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.....	35
Tablo 12. La ile aynı düzlemdeki bir Ni (Ni-2) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{La}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.....	36
Tablo 13. Formasyon enerjisindeki % değişim.	37
Tablo 14. La atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde La atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.	41
Tablo 15. Ni-1 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde La atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.....	42
Tablo 16. Ni-2 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde La atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.....	42
Tablo 17. CaNi_5H_6 hidrürlerin toplam enerjileri.	44
Tablo 18. Alaşımlı CaNi_5H_6 ' nın formasyon enerjisinin saf bileşiğe göre % değişimi. Negatif değerler alaşımlı hidrürün saf bileşiğe göre daha kararlı olduğunu göstermektedir...	45
Tablo 19. Üretilen alaşımlardaki Rietveld faz analizi sonuçları.	52
Tablo 20. Numunelerdeki CaNi_5 fazının kafes parametreleri.	54
Tablo 21. Üretilen bilyiklerin EDS ile tespit edilen kimyasal kompozisyonları.	54
Tablo 22. Alaşım elementlerinin bileşiklerin formasyon ve Ca yayılımının aktivasyon enerjisi üzerine etkileri.	80

Tablo 23. Alaşım elementlerinin bileşğın maksimum kapasite ve çevrim ömrüne olan etkileri.....	81
--	----

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Hesaplanan CaNi_5 bileşiği toplam enerjisinin Ecut ile değişimi.	13
Şekil 2. Hesaplanan CaNi_5 bileşiği toplam enerjisinin k-pts ile değişimi.	14
Şekil 3. CaNi_5 bileşiği Ni atomları için aşağı ve yukarı spin elektron enerji dağılımı.	14
Şekil 4. CaNi_5 kristal yapı birim hücresi.....	15
Şekil 5. Ca atomu etrafındaki Ni atomlarının oluşturduğu ağ yapı. Sarı atomlar Ca ile aynı mavi atomlar ayrı düzlemde yerleşmiş Ni atomlarını göstermektedir.	15
Şekil 6. Alaşımlama modelinde kullanılan $2 \times 2 \times 2$ birim hücreden oluşan süper-hücre. Sarı atomlar Ca ile aynı mavi atomlar ayrı düzlemde yerleşmiş Ni atomlarını göstermektedir.	16
Şekil 7. Alaşım elementlerinin CaNi_5 formasyon enerjisine etkisinin periyodik tablo gösterimi.....	22
Şekil 8. CaNi_5 içindeki Ni atomlarından oluşan halkalar ve bu halkalardan oluşan Ni tüneli.	24
Şekil 9. NEB başlangıç durumu.	26
Şekil 10. NEB final durumu.	26
Şekil 11. Ca atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Dy, Er, Gd, Hf, La, Sm, Ti, Y, Zr alaşımları seçilerek NEB metoduyla Ca atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.	27
Şekil 12. Ni-1 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Al, Fe, P, Si, Sn, V, Zn ile yapılan alaşımların seçilerek NEB metoduyla Ca atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.	28
Şekil 13. Ni-2 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden, Al, Fe, P, Si, Sn, V, Zn ile yapılan alaşımlar seçilerek NEB metoduyla Ca atomunun yayılım için gereken aktivasyon enerji grafikleri.	29
Şekil 14. LaNi_5 bileşiğinin kristal yapısı.	33
Şekil 15. La atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Ca, Dy, Er, Gd, Sm, Y ve Zr alaşımları seçilerek NEB metoduyla La atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.	39
Şekil 16. Ni-1 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Al, Co, Cu, Sb ve Si ile yapılan alaşımların NEB metoduyla La atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.....	40
Şekil 17. Ni-2 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden, Al, Co, Cu, P, Sb, Si ve Ti ile yapılan alaşımlar seçilerek NEB metoduyla La atomunun yayılım için gereken aktivasyon enerji grafikleri.	41
Şekil 18. Önerilen LaNi_5H_6 hidrür kristal yapısı.	44
Şekil 19. Deneysel prosedür.	47
Şekil 20. Ca-Ni faz diyagramı. (ASM Binary Alloy Phase Diagrams).....	47
Şekil 21. 2 saat süre ile 200 devir/dak' da kuru olarak öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.	49
Şekil 22. 2 saat süre ile 200 devir/dak' da etanol ile öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.	49
Şekil 23. 10 saat süre ile 200 devir/dak' da etanol ile öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.	50
Şekil 24. Etanol ile 10 saat (mavi) ve 6 saat (kırmızı) öğütülmüş alaşım katkısı olmadan üretilmiş CaNi_5 bileşiğinin X-Işınları diyagramı.....	50

Şekil 25. 6 saat süre ile 200 devir/dak' da etanol ile öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.	51
Şekil 26. Alaşimsız bileşiğin Rietveld analizi.	52
Şekil 27. Si alaşımlı bileşiğin Rietveld analizi.	53
Şekil 28. Al alaşımlı bileşiğin Rietveld analizi.	53
Şekil 29. Alaşimsız bileşiğinin x1000, x5000 ve x10000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	55
Şekil 30. Si alaşımlı bileşiğinin x500, x15000 ve x30000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	56
Şekil 31. Sn alaşımlı bileşiğinin x500, x20000 ve x40000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	57
Şekil 32. Al alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x10000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	58
Şekil 33. Zn alaşımlı bileşiğinin x500, x10000 ve x15000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	59
Şekil 34. Y alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x10000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	60
Şekil 35. Sm alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x30000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	61
Şekil 36. Mn alaşımlı bileşiğinin x10000, x20000 ve x40000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	62
Şekil 37. Cu alaşımlı bileşiğinin x5000, x10000, x20000 ve x40000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	63
Şekil 38. Cr alaşımlı bileşiğinin x5000, x10000 ve x40000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	64
Şekil 39. Mg alaşımlı bileşiğinin x10000 ve x20000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	65
Şekil 40. Fe alaşımlı bileşiğinin x5000, x10000, x20000 ve x40000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	66
Şekil 41. Dy alaşımlı bileşiğinin x5000, x20000 ve x40000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	67
Şekil 42. V alaşımlı bileşiğinin x10000 ve x20000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	68
Şekil 43. Ti alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x10000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	69
Şekil 44. Hf alaşımlı bileşiğinin x5000 ve x10000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	70
Şekil 45. Er alaşımlı bileşiğinin x2500, x10000 ve x20000 büyütmeledeki genel mikro yapı görüntüleri.	71
Şekil 46. Hücrenin tamamlanmış hali.	75
Şekil 47. Seçilmiş bileşiklerin (Alaşimsız, V ve Hf alaşımlı) dört çevirim için potansiyel-zaman grafiği.	76
Şekil 48. Mn, Sm, Sn, Al, Y ve Cu alaşımlı bileşiklerin çevirimli deşarj kapasitesi.	77
Şekil 49. Si, Zn, Cr, Mg, Fe ve Dy alaşımlı bileşiklerin çevirimli deşarj kapasitesi.	77
Şekil 50. V, Ti, Hf, ve Er alaşımlı bileşiklerin çevirimli deşarj kapasitesi.	78

ÖZET

Ni-MH piller, geri dönüşüm, çevrim ömrü, güvenliği ve çevreye duyarlı olması nedeniyle önemli artı özelliklere sahiptir. Bunun yanı sıra yüksek elektrolitik iletkenliği, geniş çalışma sıcaklık aralığı, bakım ve sızıntı sorunlarının azlığı, uzun ömür özellikleri, yüksek enerji yoğunluğu ve lityum pillere göre daha ucuz olması da, bu pillerin bir çok uygulamada kullanılmalarına olanak sağlamaktadır.

Bu bataryalarda anot malzemesi olarak LaNi_5 bileşiği kullanılmaktadır. Ancak La elementinin nadir bulunan bir element olması, dolayısıyla pahalı olması nedeniyle yeni anot malzemesi arayışı devam ede gelmiştir. Bu arayışlarla birlikte CaCu_5 kristal yapısına sahip olan bileşikler içerisinde CaNi_5 bileşiğinin, LaNi_5 yerine kullanılabilecek bir bileşik olduğu gündeme gelmiştir. Ancak CaNi_5 bileşiği oldukça düşük çevrim ömrüne sahiptir.

Bu projede, CaNi_5 bileşiğinin düşük çevrim ömrüne sahip olmasının altındaki fiziksel ve kimyasal nedenleri anlamaya yönelik teorik bir çalışma ve elde edilen bilgileri kullanarak deneysel bir çalışma yürütülmüştür. Teorik çalışmalarda alaşım bileşiklerinin ve hidrürlerinin formasyon enerjileri temel prensipler yöntemiyle hesap edilmiştir. Buna ek olarak NEB (nugged elastic band) yöntemiyle Ca atomunun yapı içindeki yayın aktivasyon enerjileri hesap edilmiştir.

Elde edilen bilgiler ışığında on altı farklı alaşım elementi kullanılarak bileşikler vakumlu döküm yöntemiyle üretilmiş, arkasından ısı işlem ve bilyalı değirmen ile toz haline getirilmiştir. Elde edilen aktif madde bir batarya hücresine anot olarak yerleştirilmiştir. Hücreler takip eden aşamada şarj-deşarj çevrimine tabi tutulmuş ve elektrokimyasal özellikleri tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, Ca yerine Hf, Ti, Y, Dy ve Er, Ni yerine Si ve Mn gibi elementlerin kullanılması CaNi_5 bileşiğinin çevrim ömrünü yükselten bir etki gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca kendindendeşarjı azaltması açısından V ve Cr gibi elementlerin kullanılabileceği sonucuna da varılmıştır.

Anahtar Kelimeler:

Ni-MH bataryalar, hidrojen depolama bileşikleri, CaNi_5 .

ABSTRACT

Ni-MH batteries have some advantages over other secondary battery types because of its properties like recyclability, cycle life, secure use at high voltages and consisting of environmentally acceptable materials. In addition, ionic conductivity of electrolyte, excellent thermal properties, high shelf life, high energy density and low cost according to lithium battery make Ni-MH battery suitable for many applications.

Today, LaNi_5 is the dominant commercial active material for the Ni-MH battery industry. However, as known, LaNi_5 is a rare earth element, and because of its high cost other alternatives are searched. In this respect, CaNi_5 , belonging to CaCu_5 crystal structure, turns out to be an important alternative. However, low cycle life of CaNi_5 is the main problem in its utilization.

In this project, a theoretical study was carried out in order to understand the physical and chemical reasons of its low cycle life. In the light of the theoretical study, experimental studies were also performed. In the theoretical approach, formation energies of alloys and their hydrides were calculated by first principles methods. In addition to formation energy calculations, activation energy of diffusion of Ca atom in the structure were calculated by nudged elastic band (NEB) method.

Using the results of the theoretical study, sixteen different alloying elements were selected. Alloys were produced by vacuum casting and heat treating, followed by ball milling. Pulverized active materials were then assembled in the battery cell as the anode, which were then charged and discharged for many cycles.

According to test results, replacement of Ca with Hf, Ti, Y, Dy and Er, and replacement of Ni with Si and Mn were found to improve cycle life of CaNi_5 . In addition, V and Cr were found to decrease the self discharge.

Keywords:

Ni-MH batteries, hydrogen storage materials, CaNi_5 .

1. Giriş

Günümüz teknolojisinde piller her sektörde önemli yer tutmakta ve gelişen teknoloji ile birlikte gereksinimleri artmaktadır. Piller, tekrar şarj edilebilen ve tek kullanımlık piller olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Tekrar şarj edilebilen ikincil piller tek kullanımlık birincil pillere oranla daha bir çok defa kullanılabilirleri anlamında daha ekonomiktirler. Tekrar şarj edilebilen piller sınıfının en önemli üyeleri kurşun-asit, nikel metal hidrür (Ni-MH) ve lityum pillerdir.

Ni-MH piller; geri dönüşüm, çevrim ömrü, güvenliği ve zararsız olması ile önemli artı özelliklere sahiptir. Bunun yanı sıra yüksek elektrolitik iletkenliği, geniş çalışma sıcaklık aralığı, bakım ve sızıntı sorunlarının azlığı, uzun ömür özellikleri, yüksek enerji yoğunluğu ve lityum pillere göre daha ucuz olması da, bu pillerin bir çok uygulamada kullanılmalarına olanak sağlamaktadır.

Ni-MH pillerin şarj durumunda katot malzemesi (pozitif elektrot) nikel oksihidroksit, anot malzemesi (negatif elektrot) ise kolayca hidrojen verebilme özelliğine sahip olması gereken bir metal hidrür bileşimidir. Elektrolit olarak ise sulu potasyum hidroksit çözeltisi (KOH) kullanılmaktadır. Anot malzemesinin sahip olması gereken en önemli özelliği kolay hidrojen alıp vermesidir. Bunun yanında sürekli şarj-deşarj çevrimlerine de dayanıklı olması ve hidrojen depolama özelliğini kaybetmemesi gerekmektedir. Hong (Hong 2001) bu tür bir hidrür malzemesinin sahip olması gereken özellikleri; yüksek dönüşümlü hidrojen kapasitesi (ağırlıkça en az %1 olmak üzere), kolay aktivasyon, yüksek korozyon direnci (uzun çevrim ömrü), yüksek hızda ve verimli bir şekilde hidrojen alıp verebilme (kinetik) ve düşük maliyet olarak sıralamaktadır.

Genel olarak Ni-MH pillerinde anot malzemesi olarak iki tip intermetalik bileşik kullanılmaktadır; AB_5 ve AB_2 . AB_5 için bilinen en yaygın alaşım La-Ni içeren bileşiklerdir. AB_2 için ise bilinen en yaygın alaşım Ti-Zr içeren bileşiklerdir. Ticari olarak en yaygın olarak kullanılan, $LaNi_5$ bileşiği tek başına yeterli bir anot malzemesi özelliği göstermemekte, Co, Al ve Mn gibi elementlerle alaşımlanarak kullanılmaktadır. Yapılan hesaplamalar Ni-MH pillerin maliyetinde ve toplam ağırlığında en yüksek payın metal hidrür bileşiğinden geldiğini göstermektedir. Hem maliyet hem de toplam ağırlığın yaklaşık %45'i metal hidrür bileşiğine aittir. Pil maliyetindeki ikinci büyük kalem katot bileşiğine aittir ve toplam maliyetin yaklaşık %25'i kadardır. Ağırlık düşürmek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda başlangıçta 45Wh/kg olan enerji yoğunluğu, 80 Wh/kg'a kadar çıkarılabilmektedir. Ancak kapasite üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilebilecek iyileştirmeler gittikçe azalmıştır, çünkü $LaNi_5$ bileşiğinin teorik kapasitesi olan 372 mAh/g değerine yaklaşılmıştır. Bunun yanı sıra maliyet düşürücü çalışmalara da devam edilmektedir. La-Ni tabanlı bileşiğin bilinen en yaygın ve ticari olarak kullanılan kompozisyonu $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ olup, diğer kalemlerden sonra en yüksek maliyet kalemi Co elementine aittir. Co' in maliyeti bütün pil maliyetinin yaklaşık %23' ü kadardır. La yerine miş-metal (Mm) kullanılması da maliyeti düşürmek amacıyla.

Projenin konusu olan metal hidrür piller için yukarıda da bahsedildiği gibi, anot üretiminde bugüne kadar kullanılan ve üzerinde pek çok çalışma yapılan malzeme öncelikli olarak $LaNi_5$ bileşiği olmuştur. Yapılan çalışmalarla, bu bileşikte nikel elementinin kobalt elementi ile yer değiştirmesi sonrasında çevrim kararlılığının arttığı ancak hidrojen depolama kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Lantanyum elementinin nadir bulunan bir element olması, dolayısıyla pahalı olması nedeniyle yeni anot malzemesi arayışı devam ede gelmiştir. Bu arayışlarla birlikte $CaCu_5$ kristal yapısına sahip olan bileşikler içerisinde $CaNi_5$ bileşiğinin, $LaNi_5$ yerine kullanılabilir bir bileşik olduğu gündeme gelmiştir. Literatür çalışmaları da

göstermiştir ki; LaNi_5 ve CaNi_5 bileşiği CaCu_5 kristal sistemine sahip olan birkaç bileşikten en yüksek oranda hidrojen depolama özelliğine sahip olan iki bileşiktir. Ancak her ikisinin de ortak bir problemi vardır. Bileşik alkali ortamda korozyona maruz kalır ve bu da bataryanın çevrim kapasitesinde hızlı düşümlere neden olur. LaNi_5 için Co, Al, Mn ve Mişmetal gibi alaşım elementi katkıları ile bu problem önemli oranda çözülmüştür. CaNi_5 içinse bir kaç çalışma mevcut olmakla birlikte, bu konuda ciddi bir aşama kaydedilememiştir.

Ca' un La' a göre ucuz ve kolay bulunabilir olması, CaNi_5 bileşiği üzerinde yapılan çalışmalar için motivasyon sağlamaktadır. Ancak Ca-Ni hakkındaki en büyük sorun kararlı olmaması ve parçalanarak Ca(OH)_2 ' ye dönüşmesidir. Bir başka deyişle Ca-Ni bileşiklerinin de çevrim ömrü çok düşüktür (Liang, Huot et al. 2001). Literatürde bu problem üzerine yoğunlaşan sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve genel olarak sisteme katılan birkaç alaşım elementinin etkisi irdelenmiştir. Li ve Suda (Li ve Suda 1995b) yaptıkları çalışmada CaNi_5 temelli bileşiklerde hem Ca yerine hem de Ni yerine değişik alaşım elementleri katmış ve bu elementlerin çevrim ömrü üzerindeki özelliklerini incelemiştir. Kalsiyum yerine La ve diğer nadir toprak ve alkali toprak elementlerinin kullanılmasının, çevrim ömrünü önemli bir şekilde iyileştirdiğini, ancak Ni yerine Sn, Si, Co ve Al katılmasının çevrim ömrü üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Buna rağmen fazladan Ti ya da Zr katılmasının çevrim ömrünü arttırdığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada en iyi çevrim ömrü özelliğini $\text{Ca}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Ni}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{0.15}$ formülüne sahip bileşiğin gösterdiği görülmüştür. Li ve Suda yaptıkları başka bir çalışmada ise, seryum katkısının lantanyuma göre daha iyi korozyon direnci sağladığını, magnezyum eklemenin ise lantanyuma göre daha kötü sonuçlar verdiğini gözlemişlerdir (Li ve Suda 1995a). Jensen ve Bjerrum'un yaptığı çalışmada ise nikel yerine katılan Fe, Co, Cu, ve Zn gibi alaşım elementlerinin (CaNi_{5-x} , $x=0.5-1$) çevrim ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Jensen ve Bjerrum 1999). Ancak yapılan alaşımlandırma sonucunda CaCu_5 kristal yapısının bozunduğu da bildirilmektedir.

Ovshinsky ve Young (Ovshinsky ve Young 2003) tarafından patentlenen bir çalışmada ise CaNi_5 esaslı bileşiklerin çevrim ömrünün düşük olmasının nedenini; Ca atomunun kristal yapıdaki Ni atomu ile çevrili kanalları kullanarak difüzyonla sistemi terk etmesi ve çözeltideki KOH ile reaksiyona girerek Ca(OH)_2 ' ye dönüşmesi, dolayısıyla Ni atomlarının serbest kalmasına bağlamaktadır. Böylece AB_5 bileşiğinin bozunmasıyla hidrojen depolama kapasitesinin azaldığı vurgulanmaktadır. Bu çalışmada, CaNi_5 formülasyonunda yapılan bazı değişiklik ve katkılarla, çevrim ömrünün arttığı gözlenmiştir. CaNi_5 bileşiğinin kapasitesi 15 çevrim sonunda 1/5'e düşerken (yaklaşık 400 mAh/g'dan 80 mAh/g'a) bahsedilen formülasyona sahip malzemede 15 çevrim boyunca kapasitede hiç azalma olmadığı gözlenmiştir. Ancak başlangıç kapasitenin 400 mAh/g'dan 300 mAh/g'a düştüğü de tespit edilmiştir. Söz konusu çalışmada geliştirilen $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ni}_{2y})\text{Ni}_{5-z}\text{Q}_z$ bileşiğinde M harfi olarak nadir toprak elementleri, miş-metal veya zirkonyumun kullanılabilmesi, Q harfi olarak ta Si, Al, Ge, Sn, Zn, Cu, Co ve In gibi elementlerin kullanılabilmesi belirtilmektedir. Ayrıca formülasyondan da görülebileceği gibi CaNi_5 ' teki stokiyometrik Ni miktarından daha fazla Ni kullanılmaktadır. x' in miktarı 0.02 ile 0.2 arasında, y' nin miktarı 0.02 ile 0.4 arasında ve z' nin miktarının ise 0.05 ile 1.00 arasında değişebileceği iddia edilmektedir.

CaNi_5 bileşiklerinin üretimi konusunda ise, hem döküm hem de mekanik alaşımlandırma yöntemlerini kullanıldığı görülmektedir. Yoshikawa ve Matsumoto (Yoshikawa ve Matsumoto 1982) yaptıkları çalışmada ergimiş kalsiyum ile nikel metalini 1230°C' de reaksiyona sokarak CaNi_5 üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca Wang ve arkadaşları (Wang, Chen et al. 2007), La ve Ce katkılı CaNi_5 ' i argon gaz altında indüksiyon ocağında döküm yöntemiyle üretip, elde ettikleri bileşiği mekanik olarak öğütürerek toz haline getirdiklerini belirtmektedirler.

Bununla beraber CaNi_5 'in mekanik alaşımlandırma ile üretildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Jensen ve Bjerrum 1999; Liang, Huot et al. 2001). Bu yöntem ile kalsiyum ve nikel tozları uzun saatler boyunca öğütüldükten sonra kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulmaktadır. Liang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (Liang, Huot et al. 2001), 70 saat süreyle öğütülen tozların 640°C ' de ısı işlemine tabi tutulduktan sonra CaNi_5 kristallerinin elde edildiği belirtilmektedir. Jensen ve Bjerrum (Jensen ve Bjerrum 1999) tarafından yapılan çalışmada ise 8 saat öğütmenin ardından 700°C ' de 12 saat ısı işlem uygulandığı belirtilmektedir. İncelenen literatürde gerek CaNi_5 üretimi gerekse de alaşımlandırılması ile ilgili olarak ciddi sorunlarla karşılaşılması anlaşılmaktadır.

Yukarıda tartışılan literatürden görülebileceği üzere, alaşımlandırmanın CaNi_5 ' in çevrim ömrüne önemli etkileri vardır. Yapılan alaşımlandırma çalışmalarında başarılı sonuç elde edilmesi yolunda katılan elementlerin kimyasının ve formülasyonunun da önemli olduğu açıktır. Ancak bu hususlar henüz literatürde doyurucu bir şekilde çalışılmamış ve net sonuçlar ortaya konulmamıştır. Özellikle CaNi_5 ' in şarj/deşarj çevrimiyle nasıl bozunduğunu ve etken mekanizmalara (faz dönüşümleri mi, hacim değişimleri mi veya kimyasal reaksiyonlar sonucu mu) literatürde kesin bir açıklık getirilmemiştir, dolayısıyla katılan alaşım elementlerinin hangi şekilde etkili olduğu veya etkili olup olmadığı da net bir şekilde anlaşılamamaktadır.

Projede LaNi_5 yerine kullanılacak nitelikte; yani daha uzun çevrim ömrü, yüksek kapasite ve kinetik özelliklere sahip alaşımlandırılmış CaNi_5 bileşiğinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu bağlamda, bileşiğe yapılacak alaşım elementlerinin belirlenebilmesi açısından önce teorik bir yaklaşım uygulanmıştır. Ardından tespit edilen element katkılarıyla üretim yapılmış ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

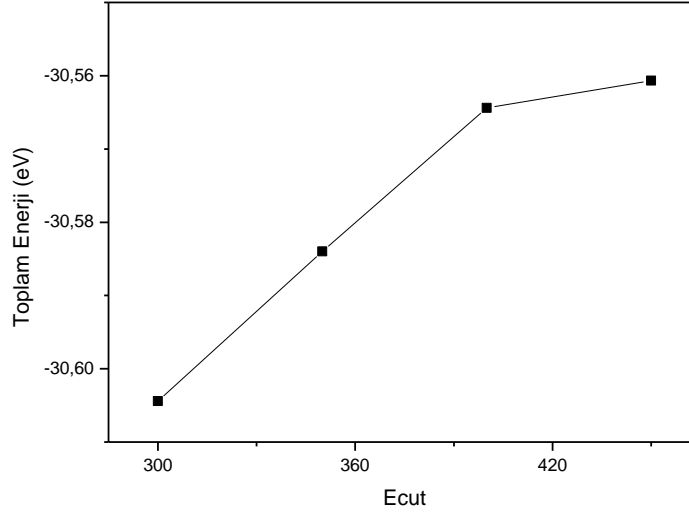
2. Teorik Çalışmalar

Yürütülen teorik çalışmalarda, CaNi_5 bileşiği kristal yapısında Ca ve Ni elementlerinin yerini alacak çeşitli alaşım elementlerinin, bileşiğin yapısal kararlılığını ve atomlar arası bağları nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu amaçla 48 farklı elementle alaşımlandırılmış bileşiğin formasyon (oluşum) enerjisi psödopotansiyel toplam enerji yöntemleri ile belirlenmiştir. Sayısal ortamdaki hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için Avusturya Viyana Üniversitesi'nde Prof. J. Hafner ve ekibi tarafından geliştirilmiş olan VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) yazılımı kullanılmıştır.

2.1. Metodoloji

Alaşımlandırma çalışmalarından önce, psödopotansiyel yöntemde kullanılacak olan hesaplama yaklaşım parametreleri, CaNi_5 bileşiği özelinde test edilmiştir. Bu parametreler arasında, özellikle elektron dalga fonksiyonları yerine kullanılan düzlemsel dalga fonksiyonlarının enerji kesme değeri (Ecut), ters uzay kafes bölünme noktaları (k-pts) ve elektronların manyetik polarizasyonu gelmektedir. Hesaplamalarda kullanılan CaNi_5 süper-hücre toplam enerjisinin Ecut ve k-pts' ye göre değişimi Şekil 1 ve 2 'de verilmektedir. Devam eden hesaplamalarda, yaklaşık 3 meV enerji toleransını sağlamak amacıyla Ecut ve k-pts olarak 400 eV ve $3 \times 3 \times 4$ grid parametreleri kullanılmıştır. Manyetik polarizasyonun etkisini anlamak amacıyla hesaplamalar, aşağı ve yukarı elektron spin hareketini dikkate alarak ve almayarak yapılmış ve elektron enerji dağılımı grafikleri aşağı ve yukarı spin hareketi yapan Ni elementinin elektronları için ayrı ayrı çizilmiştir, Şekil 3. Aşağı ve yukarı spin elektronlarının farklılık gösteren enerji dağılımı, manyetik polarizasyon etkisinin önemli olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla devam eden çalışmalarda bu etki hesaplamalara dahil

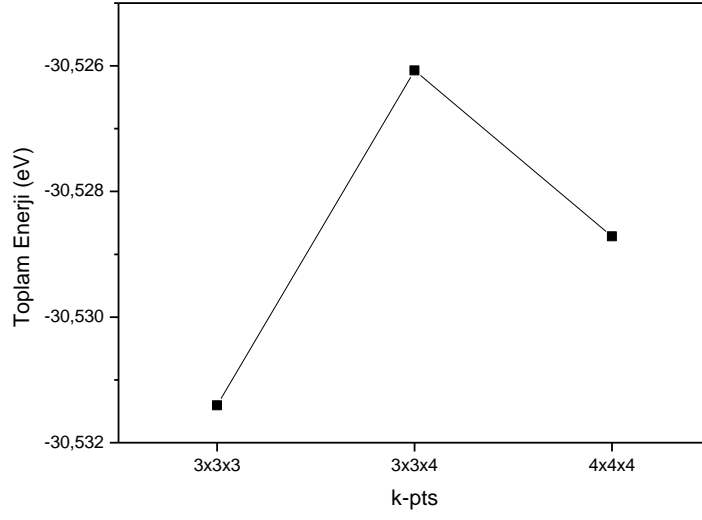
edilmiştir. Hem saf haldeki CaNi_5 bileşiği, hem katılan alaşım elementlerinin saf halleri, hem de alaşımlı CaNi_5 bileşiği hesaplamalarında, fazların kristal yapı simetrilerinin izin verdiği bütün yapı parametreleri (kafes parametreleri ve atomik koordinatlar) en düşük enerjiyi verecek şekilde optimize edilmiş (relaksasyon) ve fazların toplam enerjileri ve teorik yapısal parametreleri belirlenmiştir. Her biri oldukça uzun zaman alan bu hesaplamalar, ULAKBİM Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezinde konuşlandırılmış paralel işlemcili bilgisayarlarda gerçekleştirilmiştir.



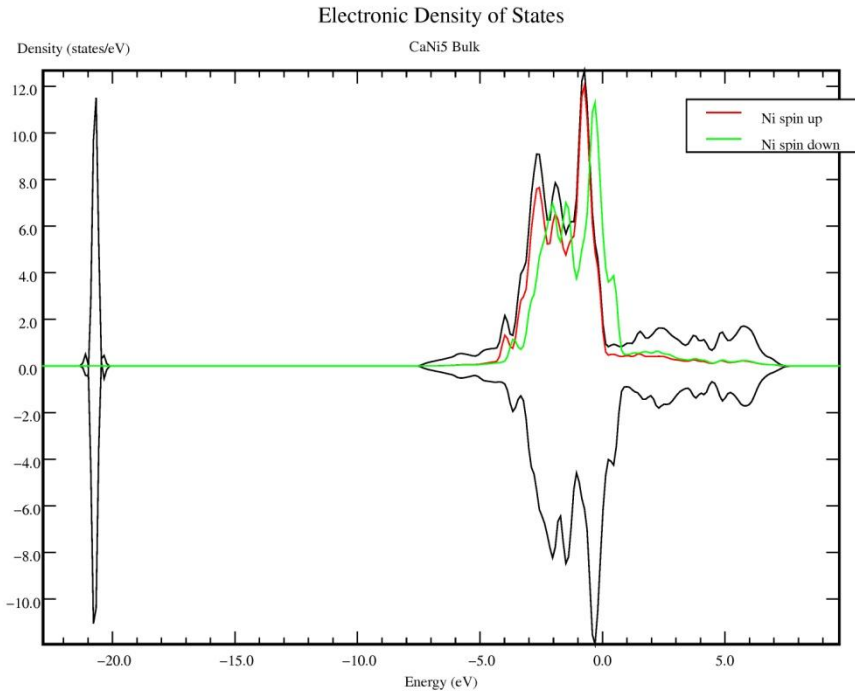
Şekil 1. Hesaplanan CaNi_5 bileşiği toplam enerjisinin Ecut ile değişimi.

CaNi_5 bileşiği hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir ve $P6/mmm$ (191) uzay grubundadır. Ca atomu 1a (0,0,0) Wyckoff pozisyonunda, Ni atomu ise 2c (1/3,2/3,0) ve 3g (1/2,0,1/2) Wyckoff pozisyonlarındadır. Dolayısıyla birim kafes içinde 1 Ca ve 5 Ni atomu bulunmaktadır, Şekil 4. Şekilden de görüldüğü üzere Ca atomlarının bulunduğu hekzagonal yapının taban düzleminde Ni atomları da vardır (2c pozisyonu) ve Ca atomu etrafında hekzagonal bir ağ oluşturmaktadır. Kafesin c-ekseninin yarısında yer alan ve sadece Ni atomlarından oluşan düzlemde de (3g pozisyonu) Ni atomları yine hekzagonal bir ağ şeklindedir. Her iki hekzagonal yapı birbirlerine göre c-ekseni boyunca 30° döndürülmüş şekilde konuşlanmıştır. Bu durum, en iyi Şekil 5' te görülmektedir.

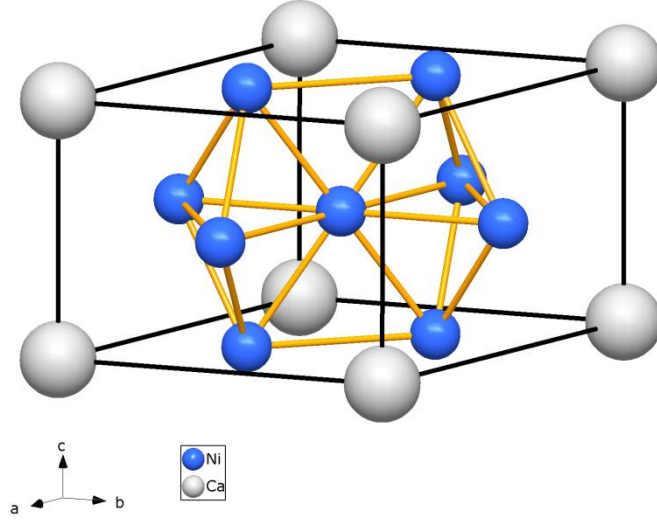
Alaşımlandırma çalışmalarında, CaNi_5 birim kafesinin $2 \times 2 \times 2$ katı büyüklüğünde ve 8 Ca, 40 Ni atomundan oluşan bir süper-hücre oluşturulmuştur. Böylece katılan alaşım elementinin etkisi oransal olarak makul bir seviyede olacaktır. Daha sonra, seçilen alaşım elementi, hücredeki bir Ca ve Ca ile aynı düzlemde olan bir Ni (Ni-1) ve bir üst düzlemde olan diğer bir Ni (Ni-2) atomunun yerlerini sırasıyla alarak atomik olarak yüzde %2.08 M elementi içeren bir alaşım elde edilmiştir, Şekil 6. Kullanılan süper-hücresinin her iki Ni düzlemde birden çok Ni atomu mevcuttur. Bu düzlemlerdeki hangi Ni pozisyonunun alaşımlandırıldığına ise bir önemi yoktur. Çünkü her düzlemin kendi üzerindeki pozisyonlar simetrik olarak birbirleriyle eşdeğerdir ve atomların relaksasyonu aynı şekilde olduğundan sistemin toplam enerjisi üzerinde bir etki yaratmamaktadır.



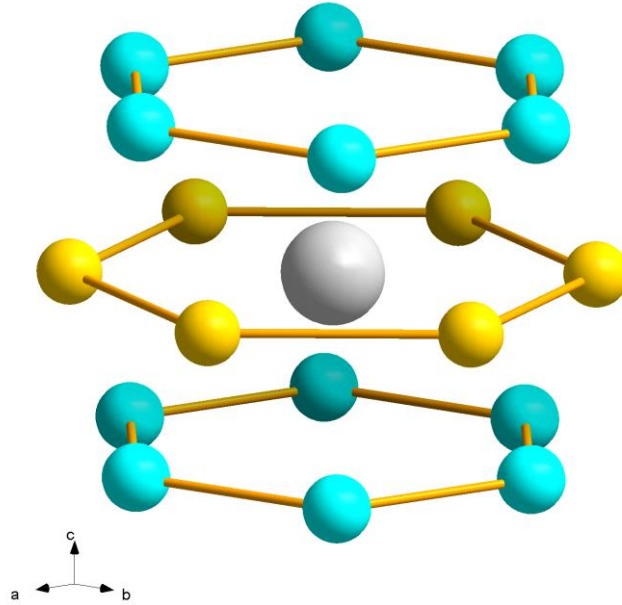
Şekil 2. Hesaplanan CaNi_5 bileşiği toplam enerjisinin k-pts ile değişimi.



Şekil 3. CaNi_5 bileşiği Ni atomları için aşağı ve yukarı spin elektron enerji dağılımı.



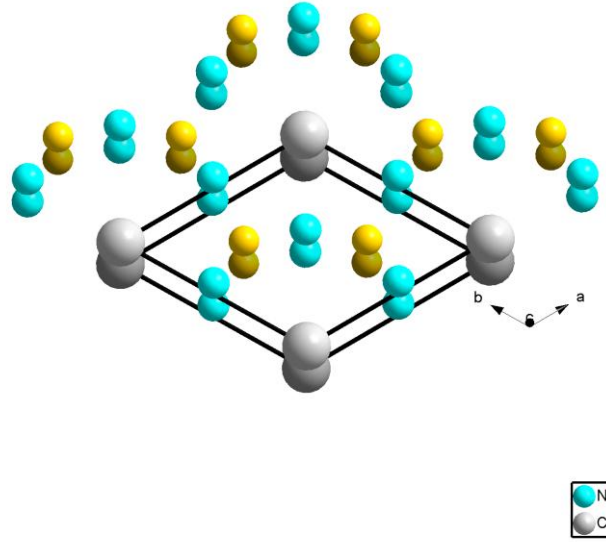
Şekil 4. CaNi_5 kristal yapı birim hücresi.



Şekil 5. Ca atomu etrafındaki Ni atomlarının oluşturduğu ağ yapı. Sarı atomlar Ca ile aynı mavi atomlar ayrı düzlemde yerleşmiş Ni atomlarını göstermektedir.

Aynı şekilde bu alaşımların da hücre parametreleri, atomik pozisyonları ve toplam enerjileri hesaplanmıştır. Her bir $\text{Ca}_7\text{Ni}_{40}\text{M}$ ve $\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ bileşikleri için ayrı ayrı formasyon enerjileri hesaplanmış ve bunlar alaşımlandırılmamış $\text{Ca}_8\text{Ni}_{40}$ bileşiğinin formasyon enerjisiyle karşılaştırılmıştır. Formasyon enerjileri elementin kristal yapısında kaç atom

olduğu dikkate alınarak hesaplanmıştır. Aşağıdaki Ca ve Ni yerine olan alaşımlanma reaksiyonları dikkate alındığında formasyon enerjileri şu şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 6. Alaşımlama modelinde kullanılan 2x2x2 birim hücreden oluşan süper-hücre. Sarı atomlar Ca ile aynı, mavi atomlar ayrı düzlemde yerleşmiş Ni atomlarını göstermektedir.



$$\Delta E_{formasyon} = E_{tot}(Ca_{(1-x)}M_xNi_5) - (1-x)E_{tot}(Ca) - xE_{tot}(M) - 5E_{tot}(Ni) \quad (2)$$



$$\Delta E_{formasyon} = E_{tot}(CaNi_{(5-y)}M_y) - E_{tot}(Ca) - (5-y)E_{tot}(Ni) - yE_{tot}(M) \quad (4)$$

2.2. CaNi₅ Bileşiğinde Formasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları

Tablo 1' de, saf CaNi₅ ve alaşımlandırmada kullanılan elementlerin saf hallerinin deneysel ve hesaplanan kafes parametreleriyle karşılaştırması verilmiştir. CaNi₅' in a ve c kafes parametreleri deneysel değerlerle karşılaştırıldığında % 0.404 ve % 0.325 fark gözükmemektedir. Diğer elementlere baktığımızda da, bir kaç element haricinde en büyük hata oranının % 3' ten az olduğu görülmektedir. Bu miktardaki hata oranları, hiç bir deneysel verinin kullanılmadığı psödopotansiyel yöntemler için oldukça büyük bir başarıdır.

Tablo 2' de bir Ca atomunun yerini bir alaşım elementi atomunun almasıyla oluşan 8 birim hücreli sistemde yapılan hesaplama sonucu elde edilen kafes parametreleri, toplam enerjileri ve bileşiğin oluşum enerjileri verilmiştir. Aynı şekilde, Ca₈Ni₄₀ bileşiğinde bir Ni atomunun çıkarılarak yerine alaşım elementi atomunun eklenerek oluşturulan sistemin hesaplama sonucu elde edilen kafes parametreleri, enerjileri ve hesaplanan oluşum enerjileri Tablo 3 ve Tablo 4 'de verilmiştir.

Tablo 1. Elementlerin karşılaştırmalı kafes parametreleri.

Element	Deneysel Değerler		Hesaplanmış Değerler		% Fark	
	Kafes Parametreleri (Å)		Kafes Parametreleri (Å)			
	a	c	a	c	a	c
CaNi ₅	4.960	3.948	4.940	3.935	-0.404	-0.325
Ag	4.086		4.156		1.712	
Al	4.010		4.040		0.737	
B	10.170	$\alpha=65.2$	10.101	65.367	-0.675	0.256
Ba	5.128		5.016		-2.177	
Bi	4.545	11.859	4.594	11.990	1.082	1.108
Ca	5.585		5.500		-1.521	
Cd	2.979	5.617	3.028	5.679	1.632	1.107
Ce	3.680	11.833	3.788	12.179	2.928	2.928
Co	2.507	4.070	2.492	4.036	-0.606	-0.823
Cr	2.888		2.838		-1.742	
Cu	3.620		3.630		0.283	
Dy	3.588	5.646	3.615	5.662	0.744	0.290
Er	3.550	5.600	3.590	5.564	1.139	-0.648
Fe	2.870		2.830		-1.403	
Gd	3.678	5.860	3.634	5.750	-1.183	-1.869
Hf	3.198	5.053	3.193	5.043	-0.144	-0.203
K	5.328		5.302		-0.487	
La	3.765	12.150	3.764	12.094	-0.032	-0.464
Li	3.513		3.440		-2.079	
Mg	3.223	5.219	3.192	5.177	-0.957	-0.811
Mn	8.538		8.539		0.015	
Mo	3.147		3.150		0.096	
Nb	3.294		3.323		0.888	
Nd	3.660	11.801	3.704	11.935	1.191	1.139
Ni	3.524		3.520		-0.111	
Pb	4.950		5.028		1.584	
Pd	3.890		3.952		1.588	
Sb	4.306	11.250	4.383	11.488	1.799	2.118
Sc	3.304	5.225	3.318	5.172	0.448	-1.004
Si	5.431		5.468		0.686	
Sm	3.611	26.220	3.661	26.356	1.395	0.519
Sn	5.833	3.182	5.929	3.225	1.643	1.369
Ta	3.305		3.308		0.104	
Th	5.087		5.044		-0.839	
Ti	2.943	4.698	2.918	4.644	-0.865	-1.152
V	3.030		2.980		-1.665	
W	3.191		3.172		-0.590	
Y	3.649	5.744	3.649	5.695	-0.009	-0.855
Yb	5.480		5.427		-0.962	
Zn	2.666	4.947	2.654	4.963	-0.446	0.319
Zr	3.232	5.147	3.238	5.163	0.172	0.309
Na	4.221		4.191		-0.730	
Ac	5.311		5.669		6.743	
Au	4.079		4.174		2.327	
Hg	3.458	6.684	3.716	6.860	7.465	2.638
In	3.253	4.946	3.306	5.033	1.642	1.759
Ge	5.658		5.782		2.204	
P	3.313	10.473	3.302	11.070	-0.344	5.703
	b= 4.374		b=4.534		3.649	

Tablo 2. Ca yerine alaşım elementinin bir atomu eklenerek alaşımlandırılmış Ca₇Ni₄₀M sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.

Sistem	Kafes Parametreleri (Å)		$\Delta E(\text{Ca}_7\text{N}_{40}\text{M})$ (eV/hücre)
	a	c	
CaNi ₅	9.849	7.899	-0,715
Ca-Ag	9.813	7.903	-0,450
Ca-Al	9.770	7.927	-0,640
Ca-B	9.747	7.929	-0,159
Ca-Ba	9.904	7.906	-0,531
Ca-Bi	9.830	7.936	-0,522
Ca-Cd	9.806	7.924	-0,538
Ca-Ce	9.860	7.896	-0,807
Ca-Co	9.762	7.917	-0,376
Ca-Cr	9.765	7.924	-0,318
Ca-Cu	9.783	7.918	-0,413
Ca-Dy	9.835	7.893	-0,878
Ca-Er	9.836	7.898	-0,883
Ca-Fe	9.780	7.931	-0,440
Ca-Gd	9.848	7.900	-0,872
Ca-Hf	9.779	7.946	-0,841
Ca-K	9.888	7.870	-0,305
Ca-La	9.849	7.910	-0,842
Ca-Li	9.802	7.898	-0,539
Ca-Mg	9.808	7.911	-0,641
Ca-Mn	9.817	7.893	-0,516
Ca-Mo	9.754	7.923	-0,434
Ca-Nb	9.759	7.912	-0,653
Ca-Nd	9.866	7.914	-0,836
Ca-Pb	9.835	7.932	-0,518
Ca-Pd	9.808	7.914	-0,462
Ca-Sb	9.776	7.941	-0,560
Ca-Sc	9.808	7.903	-0,839
Ca-Si	9.761	7.946	-0,525
Ca-Sm	9.849	7.895	-0,854
Ca-Sn	9.784	7.970	-0,608
Ca-Ta	9.744	7.914	-0,659
Ca-Th	9.853	7.928	-0,950
Ca-Ti	9.761	7.925	-0,708
Ca-V	9.769	7.915	-0,519
Ca-W	9.749	7.923	-0,424
Ca-Y	9.832	7.899	-0,871
Ca-Yb	9.836	7.883	-0,789
Ca-Zn	9.791	7.922	-0,529
Ca-Zr	9.785	7.914	-0,841
Ca-Ca	9.850	7.900	-0,715
Ca-Ni	9.772	7.918	-0,374
Ca-Na	9.855	7.883	-0,465
Ca-Ac	9.883	7.889	-0,783
Ca-Au	9.812	7.916	-0,471
Ca-Hg	9.809	7.921	-0,480
Ca-In	9.813	7.930	-0,595
Ca-Ge	9.787	7.938	-0,531
Ca-P	9.758	7.953	-0,429

Tablo 3. Ca ile aynı düzlemdeki bir Ni (Ni-1) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.

Sistem	Kafes Parametreleri (Å)		$\Delta E_{\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}}$ (eV/hücre)
	a	c	
CaNi ₅	9.849	7.899	-0,715
Ni-Ag	9.885	7.949	-0,649
Ni-Al	9.876	7.884	-0,869
Ni-B	9.888	7.772	-0,701
Ni-Ba	9.986	7.971	-0,314
Ni-Bi	9.959	7.949	-0,625
Ni-Cd	9.895	7.948	-0,669
Ni-Ce	9.969	7.955	-0,548
Ni-Co	9.860	7.881	-0,666
Ni-Cr	9.868	7.864	-0,616
Ni-Cu	9.844	7.900	-0,725
Ni-Dy	9.941	7.956	-0,673
Ni-Er	9.931	7.941	-0,693
Ni-Fe	9.859	7.881	-0,690
Ni-Gd	9.960	7.957	-0,653
Ni-Hf	9.918	7.923	-0,773
Ni-K	9.941	7.992	-0,205
Ni-La	9.962	7.937	-0,621
Ni-Li	9.844	7.874	-0,716
Ni-Mg	9.901	7.942	-0,720
Ni-Mn	9.884	7.909	-0,705
Ni-Mo	9.902	7.922	-0,595
Ni-Nb	9.908	7.917	-0,683
Ni-Nd	9.945	7.949	-0,589
Ni-Pb	9.925	7.937	-0,630
Ni-Pd	9.878	7.956	-0,737
Ni-Sb	9.913	7.929	-0,776
Ni-Sc	9.901	7.919	-0,777
Ni-Si	9.903	7.864	-0,902
Ni-Sm	9.903	7.864	-0,621
Ni-Sn	9.903	7.920	-0,770
Ni-Ta	9.911	7.913	-0,708
Ni-Th	9.971	7.934	-0,696
Ni-Ti	9.872	7.887	-0,788
Ni-V	9.876	7.876	-0,683
Ni-W	9.895	7.921	-0,584
Ni-Y	9.944	7.954	-0,654
Ni-Yb	9.926	7.945	-0,664
Ni-Zn	9.871	7.893	-0,789
Ni-Zr	9.931	7.926	-0,744
Ni-Ca	9.929	7.957	-0,558
Ni-Ni	9.850	7.900	-0,715
Ni-Na	9.895	7.963	-0,498
Ni-Ac	9.992	7.963	-0,509
Ni-Au	9.884	7.947	-0,735
Ni-Hg	9.902	7.956	-0,661
Ni-In	9.895	7.927	-0,718
Ni-Ge	9.891	7.870	-0,855
Ni-P	9.889	7.822	-0,923

Tablo 4. Ca ile farklı düzlemdeki bir Ni (Ni-2) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve hesaplanan formasyon enerjileri.

Sistem	Kafes Parametreleri (Å)		$\Delta E(\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M})$ (eV/mol)
	a	c	
CaNi ₅ (8)	9.849	7.899	-0.715
Ni-Ag	9.943	7.925	-0,645
Ni-Al	9.869	7.919	-0,875
Ni-B	9.764	7.841	-0,693
Ni-Ba	10.063	7.991	-0,346
Ni-Bi	9.948	7.936	-0,663
Ni-Cd	9.916	7.920	-0,656
Ni-Ce	10.028	7.987	-0,546
Ni-Co	9.855	7.898	-0,674
Ni-Cr	9.862	7.909	-0,628
Ni-Cu	9.882	7.920	-0,709
Ni-Dy	9.976	7.959	-0,670
Ni-Er	9.972	7.958	-0,690
Ni-Fe	9.864	7.902	-0,692
Ni-Gd	9.964	7.951	-0,649
Ni-Hf	9.929	7.957	-0,765
Ni-K	10.057	7.962	-0,234
Ni-La	9.992	7.990	-0,627
Ni-Li	9.878	7.894	-0,674
Ni-Mg	9.944	7.941	-0,707
Ni-Mn	9.878	7.913	-0,694
Ni-Mo	9.855	7.908	-0,615
Ni-Nb	9.878	7.924	-0,684
Ni-Nd	10.010	7.974	-0,590
Ni-Pb	9.977	7.957	-0,647
Ni-Pd	9.926	7.912	-0,743
Ni-Sb	9.937	7.946	-0,818
Ni-Sc	9.914	7.926	-0,765
Ni-Si	9.819	7.880	-0,932
Ni-Sm	10.001	7.972	-0,624
Ni-Sn	9.930	7.938	-0,792
Ni-Ta	9.885	7.933	-0,719
Ni-Th	9.952	7.971	-0,715
Ni-Ti	9.861	7.905	-0,791
Ni-V	9.837	7.901	-0,710
Ni-W	9.853	7.912	-0,624
Ni-Y	9.975	7.956	-0,649
Ni-Yb	9.980	7.952	-0,655
Ni-Zn	9.872	7.908	-0,778
Ni-Zr	9.943	7.951	-0,731
Ni-Ca	10.018	7.971	-0,562
Ni-Ni	9.850	7.900	-0,715
Ni-Na	9.998	7.950	-0,489
Ni-Ac	10.033	7.996	-0,536
Ni-Au	9.934	7.923	-0,747
Ni-Hg	9.968	7.939	-0,673
Ni-In	9.938	7.926	-0,731
Ni-Ge	9.877	7.905	-0,872
Ni-P	9.796	7.867	-0,952

Tablo 5. Formasyon enerjisindeki % değişim.

Bileşik	Ca	Ni-1	Ni-2
Ag	37.11	9.31	9.84
Al	10.54	-21.49	-22.35
B	77.77	1.97	3.10
Ba	25.74	56.14	51.65
Bi	27.02	12.56	7.29
Cd	24.75	6.54	8.24
Ce	-12.81	23.36	23.70
Co	47.46	6.85	5.74
Cr	55.50	13.85	12.21
Cu	42.33	-1.42	0.87
Dy	-22.80	5.85	6.32
Er	-23.38	3.07	3.54
Fe	38.44	3.60	3.25
Gd	-21.92	8.68	9.32
Hf	-17.54	-8.11	-6.97
K	57.33	71.34	67.22
La	-17.76	13.12	12.34
Li	24.60	-0.07	5.74
Mg	10.44	-0.68	1.18
Mn	27.82	1.42	3.03
Mo	39.31	16.81	14.01
Nb	8.74	4.52	4.37
Nd	-16.89	17.69	17.52
Pb	27.62	11.92	9.49
Pd	35.35	-3.08	-3.84
Sb	21.77	-8.47	-14.33
Sc	-17.32	-8.67	-6.90
Si	26.60	-26.16	-30.24
Sm	-19.42	13.18	12.76
Sn	15.04	-7.66	-10.76
Ta	7.89	1.04	-0.54
Th	-32.81	2.74	0.07
Ti	1.09	-10.18	-10.51
V	27.41	4.55	0.73
W	40.72	18.38	12.77
Y	-21.71	8.56	9.22
Yb	-10.32	7.11	8.41
Zn	26.09	-10.24	-8.76
Zr	-17.55	-4.02	-2.19
Ca	0.00	22.05	21.42
Ni	47.77	0.00	0.00
Na	34.94	30.33	31.71
Ac	-9.53	28.82	25.00
Au	34.18	-2.75	-4.39
Hg	32.85	7.57	5.89
In	16.78	-0.33	-2.15
Ge	25.82	-19.48	-21.92
P	40.03	-29.03	-33.08

Tüm bu hesaplamaların ışığında, hangi alaşım elementlerinin sistemin formasyon enerjisini ne kadar arttırıp, hangisinin ne kadar düşürdüğünü görmek için, Tablo 5 oluşturulmuştur. Bu tabloda, alaşımlandırılmış CaNi₅' in formasyon enerjisindeki artışın veya düşüşün yüzdeleri verilmiştir.

Bilindiği üzere, bir sistemin formasyon enerjisinin negatif yönde azalması, o sistemin daha kararlı bir yapıya ulaştığını gösterir. Elde edilen sonuçlar bu anlamda irdelendiğinde, nadir toprak elementlerinin Ca yerine kullanılarak alaşımlandırılma yapıldığında sistemin kararlılığını arttırdığını görmekteyiz. Bunun örneklerini Tablo 5’ de La, Ce, Dy, Er, Gd, Sm, Th, Yb ve Ac olarak görebiliriz. Ayrıca bazı geçiş elementlerinin de (Hf, Sc, Y, Zr) Ca yerine kullanıldığında sistemin enerjisini düşürdüğü görülmüştür. Ni yerine yapılan alaşımlandırmalarda ise özellikle Al, Si, Ge ve P’ nin çok etkili olduğu Sn, Sc, Zn, Zr, Hf ve Ti gibi elementlerin ise kısmen yararlı etki yaratacağı tespit edilmiştir. Bütün alaşım elementlerinin bileşiğin formasyon enerjisi üzerine olan etkisi Şekil 7’ de periyodik tablo üzerinde gösterilmiştir.

% Change in the Formation Energy of CaNi₅ with Alloying

H																		He
Li	Be	M										B	C	N	O	F	Ne	
24,60		Ca		replaces Ca														
-0,07		Ni in		replaces in plane Ni														
5,74		Ni out		replaces out of plane Ni														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
34,94	10,44											10,54	26,60	40,03				
30,33	-0,68											-21,49	-26,16	-29,03				
31,71	1,18											-22,35	-30,24	-33,08				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
57,33	0,00	-17,32	1,09	27,41	55,50	27,82	38,44	47,46	47,77	42,33	26,09		25,82					
71,34	22,05	-8,67	-10,18	4,55	13,85	1,42	3,60	6,85	0,00	-1,42	-10,24		-19,48					
67,22	21,42	-6,90	-10,51	0,73	12,21	3,03	3,25	5,74	0,00	0,87	-8,76		-21,92					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
		-21,71	-17,55	8,74	39,31				35,35	37,11	24,75	16,78	15,04	21,77				
		8,56	-4,02	4,52	16,81				-3,08	9,31	6,54	-0,33	-7,66	-8,47				
		9,22	-2,19	4,37	14,01				-3,84	9,84	8,24	-2,15	-10,76	-14,33				
Cs	Ba	Lan*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd	
	25,74		-17,54	7,89	40,72					34,18	32,85		27,62	27,02				
	56,14		-8,11	1,04	18,38					-2,75	7,57		11,92	12,56				
	51,65		-6,97	-0,54	12,77					-4,39	5,89		9,49	7,29				
Fr	Ra	Act*																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
-17,76	-12,81		-16,89		-19,42		-21,92		-22,80		-23,38		-10,32					
13,12	23,36		17,69		13,18		8,68		5,85		3,07		7,11					
12,34	23,70		17,52		12,76		9,32		6,32		3,54		8,41					
Ac	Th	Pa	U															
-9,53	-32,81																	
28,82	2,74																	
25,00	0,07																	

Şekil 7. Alaşım elementlerinin CaNi₅ formasyon enerjisine etkisinin periyodik tablo gösterimi.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, literatürde var olan kısıtlı sayıdaki çalışma sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Özellikle Li ve Suda'nın yaptıkları çalışmalarda (Li ve Suda 1995a; Li ve Suda 1995b; Li, Matsuoka et al. 1996) CaNi₅ esaslı bileşiklerde hem Ca yerine hem de Ni yerine yapılan alaşımlandırmaların etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarda Ca yerine yapılan La alaşımlandırmasının bataryanın çevrim ömrünü önemli bir şekilde iyileştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca benzer bir etkiyi Ti ve Zr' nin de yaptığı görülmüş ve en iyi çevrim ömrü özelliğini Ca_{0,4}La_{0,6}Ni_{4,7}Al_{0,3}Zr_{0,15} formülüne sahip bileşiğin gösterdiği bulunmuştur. Bahsi geçen elementlerin bu çalışma sonucunda bulunan ve bileşiğin formasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilen elementler arasında olması, elde edilen sonuçların önemine işaret etmektedir. Ayrıca yine literatürde (Jensen ve Bjerrum 1999) bir etkisinin olmadığı tespit edilen Fe, Co ve Cu gibi alaşım elementlerin de, elde

ettiğimiz sonuçlarda bileşiğin formasyon enerjisini arttırdığı ve bileşiği daha kararsız hale getirdiği görülmüştür.

Bu anlamda, yapılan çalışma sonunda edilen sonuçlarda La dışında diğer nadir toprak elementlerinin, belki La' dan daha etkili olacağını, bununla beraber literatürde şimdiye kadar hiç çalışılmamış Y, Hf gibi elementlerin çok etkili olabileceği, ayrıca Si ve P katkılarının da önemli sonuçlar doğurabileceği kanaatine varılmıştır.

2.3. CaNi₅ Bileşiğinde Ca Atomu Yayınım Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları

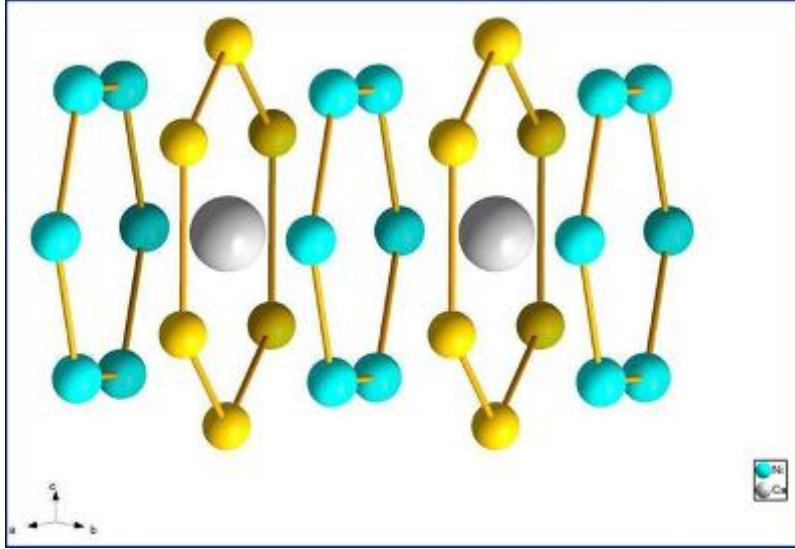
Projenin devam eden aşamalarında, öngörüldüğü gibi Ca atomunun alaşım bileşiklerin kristal yapısı içindeki yayınım aktivasyon enerjisinin hesabı ile devam edilmiştir. Bu çalışmaların özellikle bileşiğin bozunma mekanizmalarını anlamamızda yardımcı olacağı düşünülmektedir. Literatür taramalarından elde edilen sonuçlara göre, CaNi₅'in çevrim ömrünü azaltan en büyük etken, alkali ortamda CaNi₅'in korozyona uğrayarak Ca(OH)₂ oluşturmasıdır (Li ve Suda 1995b). Bunun da yapı içinde Ca difüzyonuyla olabileceği öngörülmektedir. Bu sebepten ötürü, Ca atomunun yapı içindeki difüzyonu Nudged Elastic Band (NEB) yaklaşımı ile kuantum mekanik seviyede karakterize edilmiştir. Her biri oldukça uzun zaman alan bu hesaplamalar, ULAKBİM Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezinde konuşlandırılmış paralel işlemcili bilgisayarlarda gerçekleştirilmiştir.

Nudged Elastic Band (NEB) metodu, bir reaksiyondaki başlangıç ve bitiş durumları arasında minimum enerjideki yayınım yolunu bulmak için kullanılan bir yöntemdir. Atom başlangıç durumundan final durumuna gelirken istenilen aralıklarla imaj alınarak yayınım yolu üzerinde enerjisi görülebilmektedir. Ayrıca bu yöntemle, başlangıç ve final durumları arasındaki maksimum enerji noktası belirlenerek, iki durum arasındaki aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir. Ancak, birden fazla lokal maksimum enerji noktası olan durumlarda maksimum enerji noktasının yeri tam olarak hesaplanamayabilir. Bu yüzden, NEB metoduna yapılan bir modifikasyonla Climbing Image NEB (CI-NEB) metodu geliştirilmiştir. Bu metotla, imajın enerjisi, yayınım yolu boyunca maksime edilirken diğer yönlerde minimize edilmektedir. Böylece, maksimum enerji noktasının yeri tam olarak hesaplanabilmektedir.

Bilindiği üzere, CaNi₅ CaCu₅ kristal yapısına sahip olmakla birlikte Şekil 8' den de görülebileceği gibi Ca atomunun difüzyonu yalnızca Ni atomlarından oluşan halkaların içi boyunca gerçekleşebilmektedir. Bu sebepten ötürü, projenin ilk kısmında yapılmış olan alaşımlandırmaların bu Ni halkalarındaki Ni atomları arasındaki mesafelere etkisini görmek amacıyla, karşılıklı olan Ni atomlarının arasındaki mesafe ölçülmüş ve yapının saf haliyle karşılaştırılmıştır, Tablo 6. Şekil 8'de de görülebildiği gibi her bir Ni halkasında 6 tane Ni atomu bulunmakta ve karşılıklı olarak gruplandığında 3 grubun oluştuğu görülmekte. Bu gruplar içerisinde, 2 gruptaki uzunluğun aynı olmasına rağmen diğer 3. gruptaki uzunluğun her seferinde farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenden ötürü, tablo 6'da "aynı olanlar" ve "farklı olan" olarak 2 farklı sütun bulunmaktadır. Ayrıca, Tablo 6' daki Ca, Ni-1 ve Ni-2, Ca atomu ve hangi düzlemdeki Ni atomunun alaşım elementiyle yer değiştirdiğini göstermektedir.

Bu bağlamda, Tablo 5 ve Tablo 6'daki sonuçlar incelenerek, NEB metoduyla aktivasyon enerjisi hesaplanacak alaşım modelleri seçilmiştir. Bu seçimde, alaşım elementinin, sistemin enerjisini düşürmesi ve Ni atomları arasındaki mesafenin kısaltması etkili olmuştur, çünkü sistemin enerjisinin düşmesi daha kararlı bir yapının oluşabileceğini göstermekle beraber, Ni atomları arasındaki mesafenin de azalması Ca atomunun kristal yapı içerisinde yayınım aktivasyon enerjisini arttırabileceği düşünülmektedir. Buna göre, Ca atomu yerine konulan

alaşım elementlerinden, Dy, Er, Gd, Hf, La, Sm, Ti, Y ve Zr ile yapılan alaşım sistemleri ve Ni atomu yerine konulan alaşım elementlerinden, Al, Fe, Hf, P, Si, Sn, Ti, V ve Zn ile yapılan alaşım sistemleri seçilerek aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri, bir Ca atomunun, Ni tüneli boyunca, bir sonraki Ca atomunun pozisyonuna ulaşması için gereken aktivasyon enerjisidir. Buna göre, Ca atomunun difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisinin artmasını sağlayan alaşım elementleri, CaNi_5 'in korozyona uğramasını güçleştireceği düşünülmektedir.



Şekil 8. CaNi_5 içindeki Ni atomlarından oluşan halkalar ve bu halkalardan oluşan Ni tüneli.

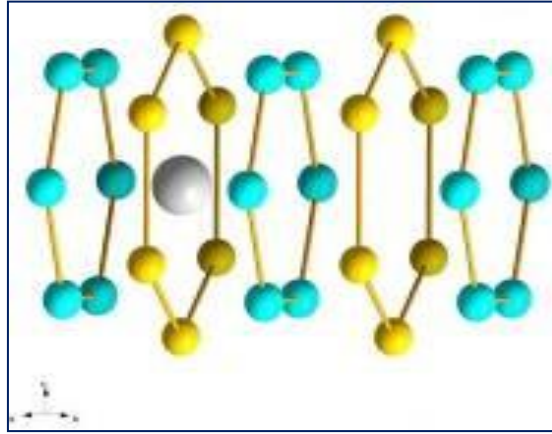
Yukarıda da belirtildiği gibi, NEB metodu başlangıç ve bitiş durumu belli sistemler için uygulanmaktadır. Bu sebepten ötürü, sistemin başlangıç durumunun enerjisi, CaNi_5 birim hücrelerinin ($2 \times 2 \times 2$) katı büyüklüğündeki Şekil 6'da gösterilen süper hücreden 1 Ca atomu çıkarılarak, hücre boyutu relaks edilmeden sadece iyonların relaksasyonu ile elde edilmiştir. Başlangıç durumunun şematik gösterimi Şekil 9'da verilmektedir. Aynı şekilde, final durumu içinse Şekil 10'da da görülebileceği gibi başlangıç durumunda çıkarılan Ca atomu yerine konularak, hemen altındaki bir sonraki komşu Ca atomu çıkarılmış ve hücre boyutu sabit tutularak, sadece iyonların relaksasyonu ile sistemin enerjisi hesaplanmıştır.

Ancak projenin ilk kısmından farklı olarak, hesaplamaların çok uzun sürmesi nedeniyle, ters uzay kafes bölünme noktaları (k-pts) olarak $2 \times 2 \times 3$ grid parametreleri kullanılmıştır. Ayrıca, düzlemsel dalga fonksiyonlarının enerji kesme değeri (Ecut) düşürülerek 350 eV'a indirilmiştir. Böylece, saf haldeki CaNi_5 'in ve seçilmiş olan alaşımlandırılmış sistemlerin, NEB metoduyla Ca atomunun yayılımının aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bunun sonucunda, saf haldeki CaNi_5 'de Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisi 0.89191 eV olarak bulunmuştur. Seçilen her bir alaşım elementine göre aktivasyon enerji grafikleri Şekil 11, 12 ve 13'de verilmiştir. Şekil 11'de Ca atomu yerine yapılan alaşımlandırmalardaki Ca atomunun yayılımının aktivasyon enerjileri, Şekil 12 ve 13 ise Ni-1 ve Ni-2 düzlemlerindeki Ni atomlarının yerlerine yapılarak elde edilen alaşımlardaki Ca atomunun yayılımının aktivasyon enerjileridir.

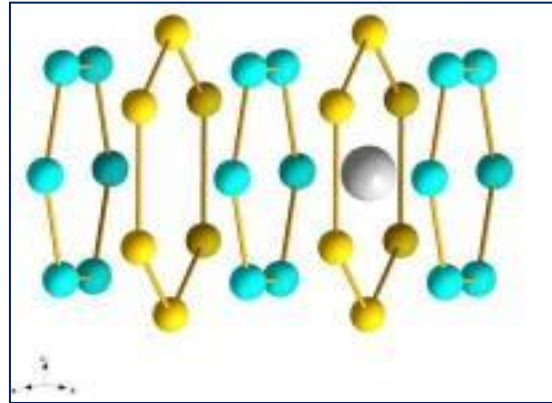
Tablo 6. Ni halkalarında karşılıklı duran Ni atomları arasındaki mesafenin saf haldeki yapıya göre değişimi.

Alaşım Elementi	Ca		Ni1		Ni2	
	Aynı Olan	Farklı Olan	Aynı Olan	Farklı Olan	Aynı Olan	Farklı Olan
Ac	0,341	-0,613	1,500	1,790	4,573	0,372
Ag	-0,369	0,439	0,375	0,552	2,942	-0,251
Al	-0,808	0,433	0,270	0,329	0,353	0,292
Au	-0,383	0,374	0,369	0,626	2,727	-0,352
B	-1,042	-1,500	0,452	0,060	-2,937	0,617
Ba	0,556	-1,386	1,462	1,777	6,132	-0,200
Bi	-0,195	-0,301	1,135	1,520	2,611	0,115
Ca	-	-	0,850	0,949	4,792	-0,113
Cd	-0,446	0,097	0,483	0,681	2,143	-0,358
Ce	0,108	-0,229	1,277	1,556	4,578	0,157
Co	-0,886	0,373	0,110	0,116	-0,258	0,255
Cr	-0,852	0,696	0,185	0,206	-0,276	0,481
Cu	-0,677	0,168	-0,051	-0,034	0,909	0,105
Dy	-0,144	0,170	0,958	1,146	3,387	0,075
Er	-0,137	0,639	0,859	1,024	3,218	0,103
Fe	-0,703	1,237	0,092	0,120	-0,513	0,447
Gd	-0,019	0,276	1,163	1,387	3,345	-0,096
Ge	-0,633	-0,272	0,418	0,526	0,025	0,553
Hf	-0,721	1,027	0,707	0,886	1,135	0,869
Hg	-0,416	-0,023	0,552	0,825	3,627	-0,204
In	-0,376	0,253	0,475	0,581	2,666	-0,056
K	0,386	0,047	0,999	1,117	6,514	-0,793
La	-0,011	-0,542	1,174	1,438	3,508	0,327
Li	-0,481	0,039	-0,051	-0,102	1,578	-0,215
Mg	-0,418	0,412	0,530	0,565	2,429	0,266
Mn	-0,332	1,017	0,350	0,471	0,281	0,340
Mo	-0,971	1,412	0,537	0,679	-1,317	0,806
Na	0,058	0,082	0,477	0,474	4,123	-0,318
Nb	-0,917	1,062	0,594	0,740	-0,477	0,793
Nd	0,172	0,140	1,019	1,217	4,098	0,235
Ni	-0,782	0,328	-	-	-	-
P	-0,926	-0,914	0,423	0,411	-2,442	0,625
Pb	-0,146	-0,277	0,794	1,249	3,167	0,309
Pd	-0,422	0,782	0,304	0,339	2,298	-0,106
Sb	-0,742	-0,330	0,651	1,054	1,642	0,713
Sc	-0,421	0,736	0,539	0,625	1,737	0,072
Si	-0,896	-0,425	0,545	0,598	-1,481	0,513
Sm	-0,003	0,130	0,660	0,791	3,850	0,120
Sn	-0,665	-0,061	0,555	0,867	2,017	0,213
Ta	-1,067	0,987	0,630	0,828	-0,512	0,964
Th	0,033	0,170	1,257	1,537	1,981	0,786

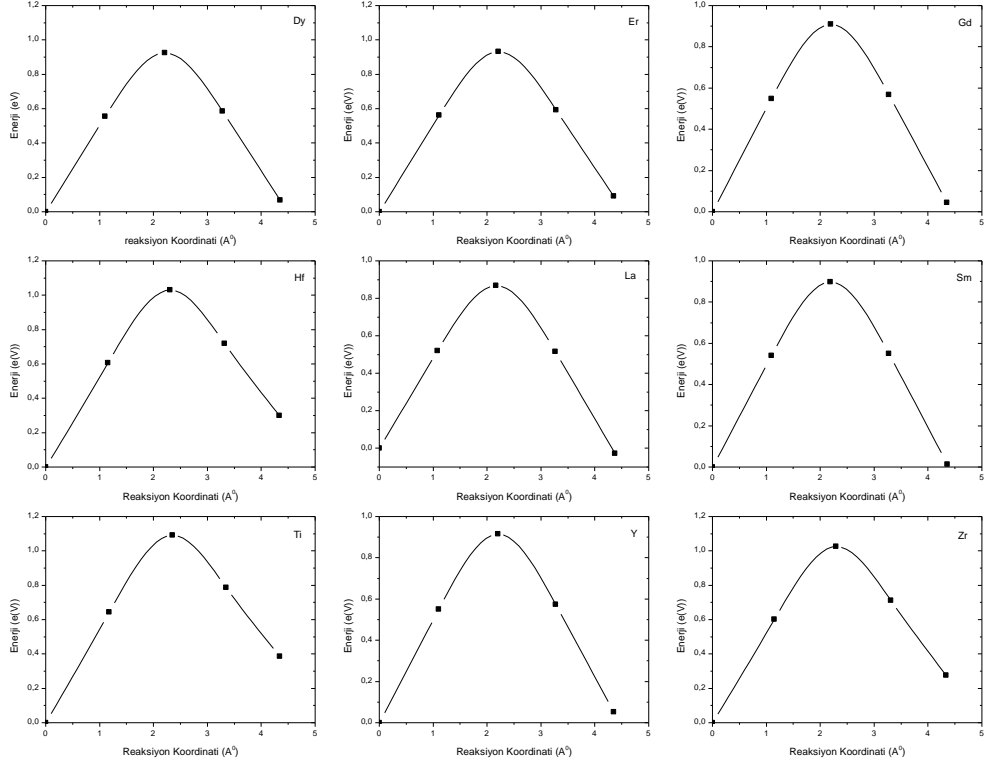
Ti	-0,896	0,610	0,226	0,211	-0,570	0,469
V	-0,817	1,359	0,266	0,241	-1,727	0,756
W	-1,022	1,326	0,460	0,656	-1,370	0,890
Y	-0,175	0,256	1,004	1,201	3,593	-0,063
Yb	-0,138	0,004	0,801	0,866	3,911	0,045
Zn	-0,595	0,188	0,219	0,266	1,177	-0,068
Zr	-0,658	0,881	0,846	0,984	1,393	0,720



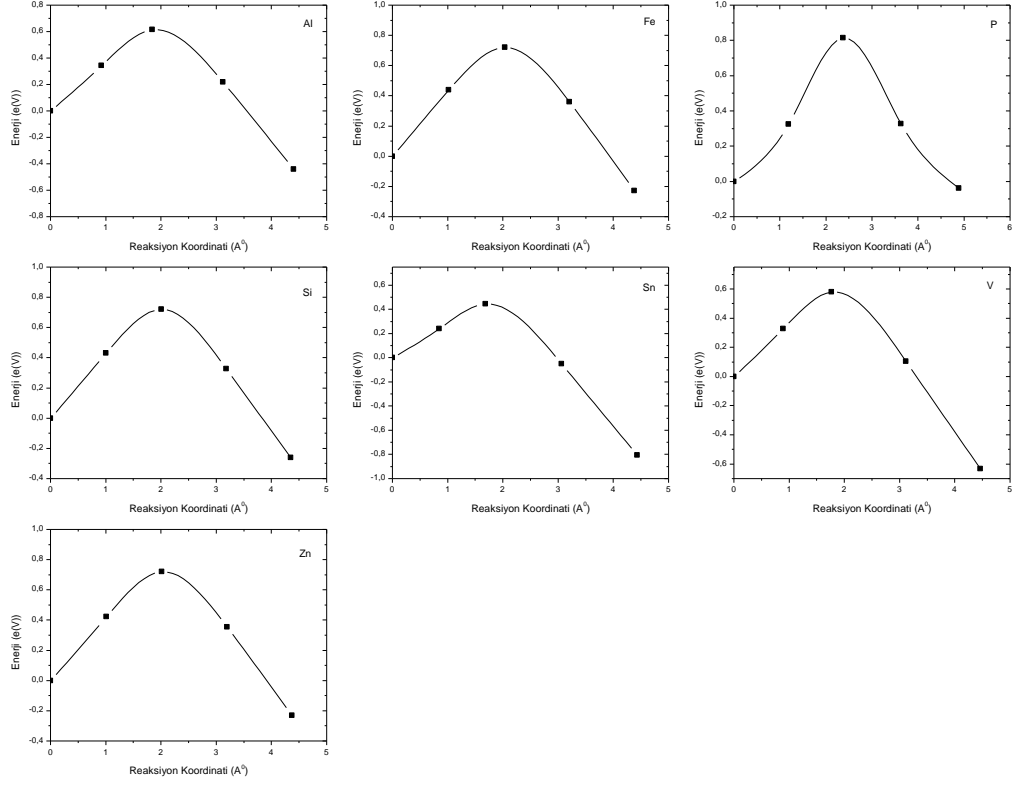
Şekil 9. NEB başlangıç durumu.



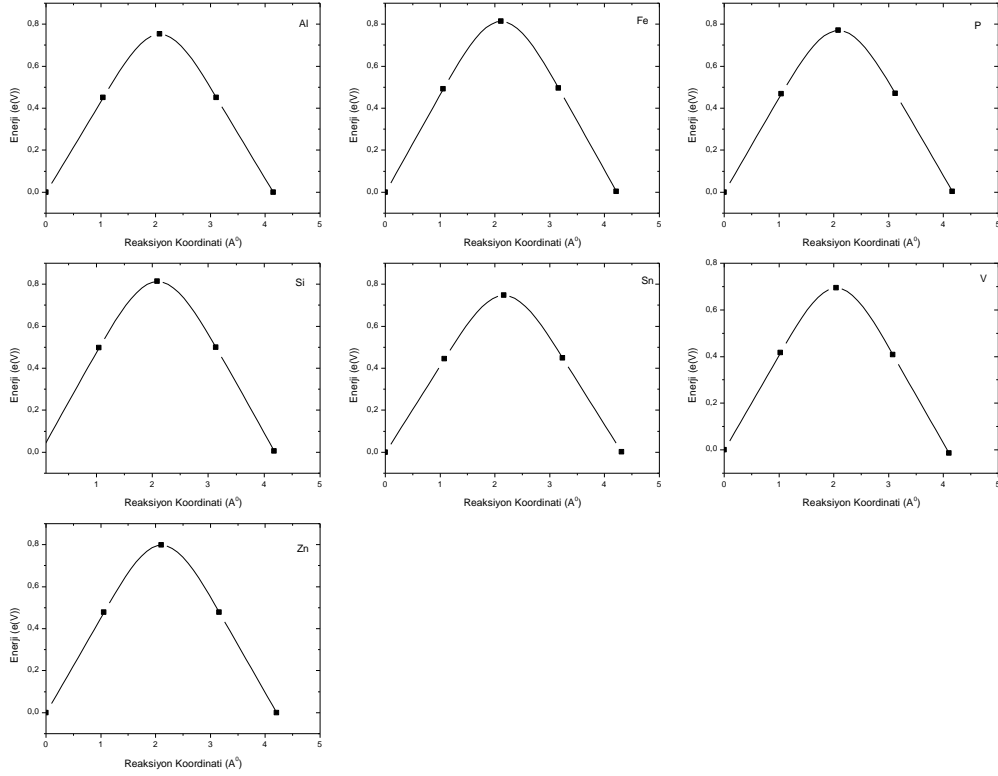
Şekil 10. NEB final durumu.



Şekil 11. Ca atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Dy, Er, Gd, Hf, La, Sm, Ti, Y, Zr alaşımları seçilerek NEB metoduyla Ca atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.



Şekil 12. Ni-1 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Al, Fe, P, Si, Sn, V, Zn ile yapılan alaşımların seçilerek NEB metoduyla Ca atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.



Şekil 13. Ni-2 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden, Al, Fe, P, Si, Sn, V, Zn ile yapılan alaşımlar seçilerek NEB metoduyla Ca atomunun yayını için gereken aktivasyon enerji grafikleri.

Şekil 12 ve 13' de görülebileceği gibi, Ni atomunun yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Hf ve Ti elementleriyle yapılmış olanların, aktivasyon enerjileri bulunulamamıştır. Bunun sebebi olarak, sistemin enerjisinin lokal maksimum noktalarından dolayı maksimize edilemediği şeklinde düşünülmüştür. Ayrıca, NEB metoduyla aktivasyon enerjisi hesaplanan sistemlerin, aktivasyon enerjilerinin saf hale göre değişimi ve bu sistemlerin formasyon enerjilerindeki değişim miktarı Tablo 7, 8 ve 9' da derlenmiştir.

Şekil 11, 12 ve 13' de görülebileceği gibi, Ca atomunun yapı içerisinde yayını enerjisinin maksimum noktası, her bir alaşım elementi için beklendiği gibi tam orta noktaya denk gelmektedir. Orta nokta ise Ni-2 düzleminin olduğu noktadır. CaNi_5 ' in kristal yapısından bilindiği gibi, Ni-2 düzlemindeki Ni atomlarından oluşan halka, Ni-1 düzlemindeki halkadan daha dardır. Bu nedenden ötürü, Ca atomu Ni-2 düzlemine yaklaşırken, sistemde yarattığı deformasyon artmakta ve dolayısıyla sistemin enerjisi artmaktadır. Ni-2 düzlemine geldiğinde ise yapı içerisindeki deformasyonun maksimuma ulaşmasıyla birlikte sistemin enerjisi de maksimum noktaya ulaşmaktadır.

Tablo 7. Ca atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.

<i>Element</i>	<i>Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>	<i>Aktivasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Formasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Saf CaNi₅'deki Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>
Dy	0,92560	3,78	-22,80	0,89191
Er	0,93219	4,52	-23,38	0,89191
Gd	0,91093	2,13	-21,92	0,89191
Hf	1,03204	15,71	-17,54	0,89191
La	0,89724	0,60	-17,76	0,89191
Sm	0,89904	0,80	-19,42	0,89191
Ti	1,09181	22,41	1,09	0,89191
Y	0,91559	2,65	-21,71	0,89191
Zr	1,02727	15,18	-17,55	0,89191

Tablo 8. Ni-1 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.

<i>Element</i>	<i>Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>	<i>Aktivasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Formasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Saf CaNi₅'deki Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>
Al	1,05713	18,52	-21,49	0,89191
Fe	0,94911	6,41	3,60	0,89191
P	0,85396	-4,25	-29,03	0,89191
Si	0,98205	10,11	-26,16	0,89191
Sn	1,25195	40,37	-7,66	0,89191
V	1,21285	35,98	4,55	0,89191
Zn	0,95021	6,54	-10,24	0,89191

Tablo 9. Ni-2 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.

<i>Element</i>	<i>Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>	<i>Aktivasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Formasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Saf CaNi₅'deki Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>
Al	0,75355	-15,51	-22,35	0,89191
Fe	0,81432	-8,70	3,25	0,89191
P	0,77098	-13,56	-33,08	0,89191
Si	0,81385	-8,75	-30,24	0,89191
Sn	0,74828	-16,10	-10,76	0,89191
V	0,70974	-20,42	0,73	0,89191
Zn	0,79766	-10,57	-8,76	0,89191

Tablo 7'den de görülebileceği gibi, genellikle sistemin oluşum enerjisini düşüren elementlerin aynı zamanda Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisini de arttırdığı tespit edilmiştir. Fakat, farklı olarak, literatürde CaNi₅' in çevrim ömrünü arttırdığı belirtilen titanyum elementinin (Li ve Suda 1995b), sistemin enerjisi üzerinde kayda değer bir etkisi olmamasına rağmen Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisini %22 civarında arttırdığı görülmüştür. Ayrıca hafniyum elementi, sistemin formasyon enerjisini %17 civarında düşürmesi ve Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisini de %15 civarında arttırması nedeniyle deneysel çalışmalara yn verebilmesi açısından özellikle dikkat çekmiştir. Literatür taramasından elde edilen sonuçlara göre lantanyum elementi CaNi₅' in viri ömrü açısından oldukça iyi sonuçlar vermiştir (Li ve Suda 1995a). Hatta projenin ilk kısmında yapılan çalışmalara göre

sistemin formasyon enerjisini %17 civarında düşürdüğü tespit edilmiştir. Ancak, Ca atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjisine kayda değer bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Tablo 8 ve 9' da Ni yerine yapılan alaşımların formasyon enerjilerini ve Ca atomunun kristal yapı içerisinde yayılım aktivasyon enerjisine etkisini görmekteyiz. Buna göre Ni-1 düzleminde yapılan alaşımlandırmaların P haricinde olumlu sonuç verdiği ve sistemin enerjisini düşüren yapıların genellikle aktivasyon enerjisini de arttırdığı tespit edilmiştir. Hatta, Sn ve V alaşım elementlerinin Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisini % 40 ve %35 civarında arttırdığı, özellikle V elementinin sistemin formasyon enerjisini arttırmasına rağmen aktivasyon enerjisini %35 arttırması dikkat çekmiştir. Ancak, Ni-2 düzlemindeki Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinin tamamının Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisini düşürdüğü görülmüştür. Bu bağlamda, her bir alaşım elementi için düzlemler arasındaki enerji farkına da bakıldığında, alaşım elementlerinin Zn haricinde, Ni-2 düzlemini tercih ettikleri görülmekte, bu durumda da Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisinin artmasını sağlayamayabileceği düşünülmektedir. Ancak yine de, Zn ile birlikte Al, Si, Sn ve V elementlerinin yapılacak deneysel çalışmalar için umut vaat etmektedir. Ayrıca, literatürde, CaNi_5 ' in çevrim ömrüne etkisi olmadığı belirtilen Al elementinin (Li ve Suda 1995a), Ni-1 ve Ni-2 düzlemlerinin her ikisinde sistemin enerjisini düşürmesine rağmen, Ni-1 düzleminde aktivasyon enerjisini arttırdığı ancak Ni-2 düzleminde aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir. Ni-2 düzleminin daha düşük enerji seviyesinde olması nedeniyle bu elementin Ni-2 düzlemini tercih edebileceği ve bu yüzden literatürdeki çalışmaya uygun olarak CaNi_5 ' in çevrim ömrüne bir etkisi olamayabileceği düşünülmektedir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi, yapılan pek çok denemeye rağmen Hf ve Ti elementlerinin Ca atomunun yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjisine etkisi bulunamamıştır. Bunun sebebi olarak VASP programıyla yapılan hesaplamalarda, programın lokal maksimum noktalarından dolayı sistemin maksimum enerjisini bulamaması olarak düşünülmüştür.

2.4. LaNi_5 Bileşiğinde Formasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları

Projenin birince ve ikinci döneminde yürütülen teorik çalışmalarla, alaşım elementlerinin CaNi_5 üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ancak literatürde CaNi_5 ile ilgili çalışmaların sınırlı olması nedeniyle elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırmalı olarak yeterli ölçüde irdelenememiştir. Bu nedenle, projenin programında olmamasına rağmen, birinci ve ikinci dönemde yapılan teorik çalışmanın aynısının, projenin üçüncü döneminde LaNi_5 içinde yapılmasına karar verilmiştir. Çünkü LaNi_5 , CaNi_5 ile aynı kristal yapıya sahip olmakla birlikte, CaNi_5 ile aynı şarj ve deşarj mekanizmasına sahip ve literatürde LaNi_5 ile ilgili daha fazla çalışma bulunmaktadır. Bu sayede, CaNi_5 ile ilgili elde edilen sonuçların daha iyi irdelenebileceği düşünülmektedir.

Bu bağlamda, projenin üçüncü döneminde çalışmalara literatürdeki çalışmaların incelenmesiyle başlanmıştır. Öncelikle, LaNi_5 ' in çevrim ömrünün düşmesinin nedeni olan şarj deşarj sırasındaki korozyon incelenmiştir. Yapılan çalışmalara göre, şarj ve deşarj sırasında LaNi_5 ' in kapasitesinin azalmasının sebebi alkali ortamda lantanumun korozyona uğrayarak La(OH)_3 oluşturmasıdır (Willems ve Buschow 1987; Boonstra, Lippits et al. 1989; Sakai, Oguro et al. 1990). Willems ve Buschow'un çalışmasına göre, şarj ve deşarj sırasındaki, hidrojenle yoğun olan bölgelerle olmayan bölgeler arasındaki hacim farkı ve bu farktan dolayı oluşan kristal yapıdaki hatalar, lantanum elementinin yapı içerisinde yüzeye difüzyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kristal yapıdaki hataların lantanum elementi için kısa devre difüzyon yolları yarattığı gözlemlenmiştir (Willems ve Buschow

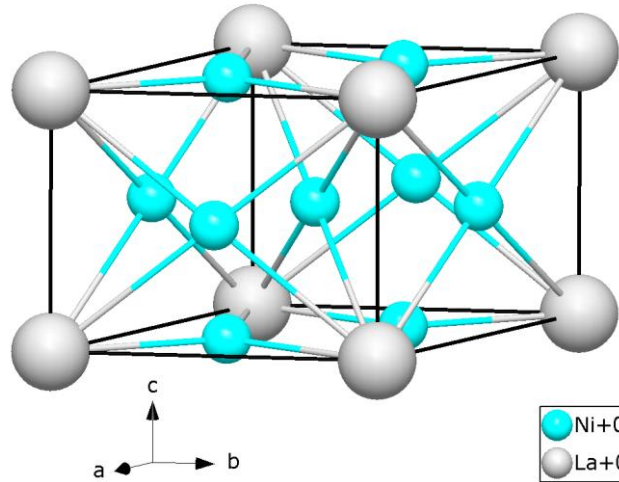
1987). Alaşımlandırma için yapılan çalışmalara bakıldığında, Chen'in çalışmasına göre, La yerine konularak yapılan alaşımlamalardan, Ce, Pr ve Nd arasından en iyi performansı Ce göstermiştir. Ayrıca aynı çalışmada, seryum elementinin LaNi_5 'in yüzeyinde koruyucu oksit tabaka (CeO_2) oluşturarak LaNi_5 'in çevirim ömrünün artmasına katkıda bulunduğu görülmüştür (Chen, Dou et al. 1996). Diğer taraftan, Ni atomu yerine konularak yapılan alaşımlandırmalarda, kalay ve kobaltın LaNi_5 'in çevirim ömrünü arttırmak için etkili olduğu tespit edilmiştir (Willems ve Buschow 1987; Sakai, Hazama et al. 1991; Deng, Zhuang et al. 2004). Ayrıca, kalay ve germanyumun LaNi_5 'in çevirim ömrüne etkisinin karşılaştırıldığı bir çalışmada ise, germanyumun kalaya göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Witham, Hightower et al. 1997). Bir başka çalışmada ise küçük miktarlarda Ni yerine konularak yapılan alaşımlamalarda, Al ve Si elementlerinin de yüzeyde koruyucu oksit tabaka oluşturarak LaNi_5 çevirim ömrüne katkısı olduğu gözlemlenmiştir (Willems ve Buschow 1987). Aynı şekilde, Ni yerine yapılan küçük miktardaki alaşımlandırmalarda Mo elementinin de çevirim ömrünü arttırması açısından etkili olduğu görülmüştür. Ancak, kütlece %0,4'den fazla Mo içeren alaşımlar için ters bir etki görülmüştür (Young, Ouchi et al. 2011). Çevirim ömrüne olumlu etkisi olduğu tespit edilen kobaltın ve alüminyumun (Liu, Yang et al. 2007) etkisinin incelendiği bir çalışmada ise, kobaltın alaşımın sertliğini düşürdüğü ve alüminyumun da, hidrasyon ve dehidrasyon sırasındaki hacim değişimini azalttığı belirtilmiştir (Chartouni, Meli et al. 1996). Chan-Yeol Seo'un çalışmasında ise, Ti ve Zr elementleriyle Ni yerine yapılan ancak küçük miktarlardaki alaşımların çevirim ömrünü arttırmada etkili olduğu gözlemlenmiştir (Seo, Choi et al. 2003).

Bu literatür taramasından anlaşılabilceği gibi, anot malzemesinin korozyona direncini arttırıp çevirim ömrünü arttırması beklenen temelde iki mekanizma vardır. Birincisi yüzeyde kararlı oksit tabakanın oluşumuyla alkalın solüsyonunun anot malzemesine temas etmesini engelleyerek korozyonunun engellenmesi, ikincisi ise hidrasyon ve dehidrasyon sırasındaki hacim değişimini azaltarak kristal yapıdaki bozulmaların engellenmesidir. Ancak, Willems and Buschow'un çalışmasına göre, bu mekanizmaların sadece hidrasyon ve dehidrasyon sırasındaki hacim değişimi çok fazla değilken etkili olduğu görülmüştür (Willems ve Buschow 1987). Bu durumda, projenin birinci ve ikinci döneminde yapılan teorik çalışmaların önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Çünkü yapılan çalışmada, CaNi_5 'i termodinamik olarak daha kararlı yapan alaşım elementleri tespit edilmişti. Buna ilaveten, bu elementler arasında Ca atomunun yapı içerisinde difüzyon aktivasyon enerjisini arttıran elementler bulunmuştur. Tespit edilen bu sonuçlar, literatürde bahsedilen korozyonu engelleyen mekanizmalardan bağımsız olmakla birlikte daha da etkili olabileceği düşünülmektedir.

Projenin üçüncü döneminde, projenin ilk iki döneminde CaNi_5 için yapılan çalışmanın aynısı, aynı parametrelerle LaNi_5 için yapılmıştır. Bu bağlamda, öncelikle, LaNi_5 bileşiği kristal yapısında La ve Ni elementlerinin yerini alacak çeşitli alaşım elementlerinin, bileşiğin yapısal kararlılığını ve atomlar arası bağları nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu amaçla 48 farklı elementle alaşımlandırılmış bileşiğin formasyon (oluşum) enerjisi psödopotansiyel toplam enerji yöntemleri ile belirlenmiştir. Sayısal ortamdaki hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için önceki dönemlerde olduğu VASP yazılımı kullanılmıştır.

Alaşımlandırma çalışmalarından önce, psödopotansiyel yöntemde kullanılacak olan hesaplama yaklaşım parametreleri, CaNi_5 için kullanılan parametrelerle aynı tutulmuştur. Bu parametreler arasında, özellikle elektron dalga fonksiyonları yerine kullanılan düzlemsel dalga fonksiyonlarının enerji kesme değeri (Ecut), ters uzay kafes bölünme noktaları (k-pts) ve elektronların manyetik polarizasyonu gelmektedir. Hesaplamalarda görüldüğü üzere, seçilen parametreler yaklaşık 3 meV enerji toleransını sağlamıştır. Bu tolerans değerine ulaşmak için

projenin önceki dönemlerinde kullanılan Ecut ve k-pts değerleri için 400 eV ve 3x3x4 grid parametreleri kullanılmıştır. Ayrıca, CaNi₅ için yapılan hesaplamalarda dikkate alınan manyetik polarizasyonun etkisi LaNi₅ için yapılan hesaplamalarda da dikkate alınmıştır. Hem saf haldeki LaNi₅ bileşiği, hem katılan alaşım elementlerinin saf halleri, hem de alaşımlı LaNi₅ bileşiği hesaplamalarında, fazların kristal yapı simetrilerinin izin verdiği bütün yapı parametreleri (kafes parametreleri ve atomik koordinatlar) en düşük enerjiyi verecek şekilde optimize edilmiş (relaksasyon) ve fazların toplam enerjileri ve teorik yapısal parametreleri belirlenmiştir. LaNi₅ bileşiği de daha önce belirtildiği gibi CaNi₅ ile aynı kristal yapıya sahip olmakla birlikte hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir ve P6/mmm (191) uzay grubundadır. La atomu 1a (0,0,0) Wyckoff pozisyonunda, Ni atomu ise 2c (1/3,2/3,0) ve 3g (1/2,0,1/2) Wyckoff pozisyonlarındadır. Dolayısıyla birim kafes içinde 1 La ve 5 Ni atomu bulunmaktadır, Şekil 14' de görüldüğü üzere La atomlarının bulunduğu hekzagonal yapının taban düzleminde Ni atomları da vardır (2c pozisyonu) ve La atomu etrafında hekzagonal bir ağ oluşturmaktadır. Kafesin c-ekseninin yarısında yer alan ve sadece Ni atomlarından oluşan düzlemde de (3g pozisyonu) Ni atomları yine hekzagonal bir ağ şeklindedir. Her iki hekzagonal yapı birbirlerine göre c-ekseni boyunca 30° döndürülmüş şekilde konuşlanmıştır.



Şekil 14. LaNi₅ bileşiğinin kristal yapısı.

Alaşımlandırma çalışmalarında, aynen CaNi₅ için yapılan hesaplamalarda olduğu gibi LaNi₅ birim kafesinin 2x2x2 katı büyüklüğünde ve 8 La, 40 Ni atomundan oluşan bir süper-hücre oluşturulmuştur. Daha sonra, seçilen alaşım elementi, hücredeki bir La ve La ile aynı düzlemde olan bir Ni (Ni-1) ve bir üst düzlemde olan diğer bir Ni (Ni-2) atomunun yerlerini sırasıyla alarak atomik olarak yüzde %2.08 M elementi içeren bir alaşım elde edilmiştir. Aynı şekilde bu alaşımların da hücre parametreleri, atomik pozisyonları ve toplam enerjileri hesaplanmıştır. Her bir La₇Ni₄₀M ve La₈Ni₃₉M bileşikleri için ayrı ayrı formasyon enerjileri hesaplanmış ve bunlar alaşımlandırılmamış La₈Ni₄₀ bileşiğinin formasyon enerjisiyle karşılaştırılmıştır. Formasyon enerjileri elementin kristal yapısında kaç atom olduğu dikkate alınarak hesaplanmıştır. Aşağıdaki La ve Ni yerine olan alaşımlanma reaksiyonları dikkate alındığında formasyon enerjileri şu şekilde hesaplanmıştır.

$$\Delta E_{formasyon} = E_{tot}(La_{(1-x)}M_xNi_5) - (1-x)E_{tot}(La) - xE_{tot}(M) - 5E_{tot}(Ni) \quad (5)$$

$$\Delta E_{formasyon} = E_{tot}(LaNi_{(5-y)}M_y) - E_{tot}(La) - (5-y)E_{tot}(Ni) - yE_{tot}(M) \quad (6)$$

Tablo 10. La yerine alaşım elementinin bir atomu eklenerek alaşımlandırılmış La₇Ni₄₀M sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.

Sistem	Kafes Parametreleri (Å)		$\Delta E(\text{Ca}_7\text{N}_{40}\text{M})$ (eV/hücre)
	a	c	
LaNi ₅	9,999	7,996	-1,7539
La-Ag	9,934	7,979	-1,3722
La-Al	9,890	8,004	-1,5433
La-B	9,866	8,023	-1,0741
La-Ba	10,030	7,965	-1,4588
La-Bi	9,946	7,993	-1,4376
La-Cd	9,940	7,998	-1,4572
La-Ce	10,019	7,975	-1,7181
La-Co	9,894	7,985	-1,2723
La-Cr	9,939	7,972	-1,3484
La-Cu	9,919	7,997	-1,3363
La-Dy	9,968	7,970	-1,7829
La-Er	9,948	7,982	-1,7844
La-Fe	9,890	8,001	-1,1567
La-Gd	9,973	7,967	-1,7770
La-Hf	9,940	7,994	-1,7365
La-K	10,012	7,960	-1,2397
La-Ca	9,978	7,977	-1,6304
La-Li	9,933	7,959	-1,4508
La-Mg	9,920	7,978	-1,5498
La-Mn	9,907	7,986	-1,4034
La-Mo	9,887	7,979	-1,3266
La-Nb	9,907	7,982	-1,5416
La-Nd	9,983	7,962	-1,7435
La-Pb	9,957	7,944	-1,4243
La-Pd	9,917	7,975	-1,3935
La-Sb	9,952	7,983	-1,4747
La-Sc	9,931	7,979	-1,7392
La-Si	9,904	8,014	-1,4355
La-Sm	9,983	7,978	-1,7608
La-Sn	9,948	7,981	-1,5194
La-Ta	9,889	7,978	-1,5467
La-Th	9,990	7,967	-1,8455
La-Ti	9,906	7,976	-1,5949
La-V	9,900	8,000	-1,3842
La-W	9,896	7,992	-1,3146
La-Y	9,968	7,977	-1,7760
La-Yb	9,982	7,947	-1,6949
La-Zn	9,911	8,003	-1,4411
La-Zr	9,917	7,982	-1,7362
La-Se	9,957	7,988	-1,3374
La-Ni	9,894	7,977	-1,2883
La-Na	9,966	7,981	-1,3861
La-Ac	10,032	7,997	-1,6995
La-Au	9,917	7,990	-1,4003
La-Hg	9,964	7,981	-1,4024
La-In	9,932	7,981	-1,5113
La-Ge	9,923	8,002	-1,4450
La-P	9,898	7,998	-1,3437

Tablo 11. La ile aynı düzlemdeki bir Ni (Ni-1) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{La}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.

Sistem	Kafes Parametreleri (Å)		$\Delta E_{\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{M}}$ (eV/hücre)
	a	c	
LaNi ₅	9,999	7,996439	-1,7539
Ni-Ag	10,032	8,013	-1,6594
Ni-Al	10,032	7,957	-1,8663
Ni-B	10,033	7,861	-1,7095
Ni-Ba	10,116	8,044	-1,3245
Ni-Bi	10,094	7,983	-1,5767
Ni-Cd	10,049	8,017	-1,6680
Ni-Ce	10,110	8,027	-1,5281
Ni-Co	10,005	7,985	-1,6896
Ni-Cr	10,008	7,970	-1,6333
Ni-Cu	10,007	7,981	-1,7483
Ni-Dy	10,084	8,039	-1,6825
Ni-Er	10,058	8,004	-1,7005
Ni-Fe	10,015	7,979	-1,6963
Ni-Gd	10,090	8,041	-1,6621
Ni-Hf	10,059	7,992	-1,7733
Ni-K	10,081	8,070	-1,2176
Ni-La	10,082	8,013	-1,6292
Ni-Li	9,9954	7,993	-1,7335
Ni-Mg	10,042	8,001	-1,7265
Ni-Mn	10,012	7,988	-1,7172
Ni-Mo	10,014	7,991	-1,5909
Ni-Nb	10,053	8,005	-1,6804
Ni-Nd	10,102	8,042	-1,6007
Ni-Pb	10,083	8,013	-1,6176
Ni-Pd	10,014	8,015	-1,7717
Ni-Sb	10,079	7,975	-1,7637
Ni-Sc	10,050	8,007	-1,7810
Ni-Si	10,029	7,925	-1,8992
Ni-Sm	10,075	8,029	-1,6308
Ni-Sn	10,065	7,997	-1,7609
Ni-Ta	10,064	8,012	-1,6995
Ni-Th	10,113	8,021	-1,6949
Ni-Ti	10,044	7,980	-1,7842
Ni-V	10,008	7,959	-1,6754
Ni-W	10,022	7,989	-1,5835
Ni-Y	10,090	8,042	-1,6613
Ni-Yb	10,047	8,016	-1,6796
Ni-Zn	10,037	7,988	-1,7959
Ni-Zr	10,063	8,019	-1,7478
Ni-Ca	10,065	8,044	-1,5695
Ni-Se	10,073	7,922	-1,8362
Ni-Na	10,033	8,027	-1,5147
Ni-Ac	10,127	8,016	-1,4868
Ni-Au	10,034	8,014	-1,7497
Ni-Hg	10,050	8,026	-1,6629
Ni-In	10,057	8,002	-1,7153
Ni-Ge	10,039	7,950	-1,8523
Ni-P	10,053	7,877	-1,9287

Tablo 12. La ile aynı düzlemdeki bir Ni (Ni-2) atomunun yerine yapılan alaşımlandırılmış $\text{La}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri ve formasyon enerjileri.

Sistem	Kafes Parametreleri (Å)		$\Delta E(\text{Ca}_8\text{N}_{39}\text{M})$ (eV/mol)
	a	c	
LaNi ₅	9,999	7,996	-1,7539
Ni-Ag	10,070	8,017	-1,6737
Ni-Al	9,994	7,989	-1,8839
Ni-B	9,924	7,933	-1,7013
Ni-Ba	10,183	8,079	-1,3081
Ni-Bi	10,084	8,019	-1,6757
Ni-Cd	10,066	8,022	-1,6832
Ni-Ce	10,140	8,057	-1,5125
Ni-Co	9,981	7,981	-1,7097
Ni-Cr	9,996	7,986	-1,6447
Ni-Cu	9,995	7,996	-1,7390
Ni-Dy	10,110	8,032	-1,6464
Ni-Er	10,068	8,031	-1,6611
Ni-Fe	9,977	7,997	-1,7139
Ni-Gd	10,088	8,030	-1,6229
Ni-Hf	10,026	8,013	-1,7527
Ni-K	10,190	8,036	-1,2065
Ni-La	10,098	8,050	-1,5905
Ni-Li	10,000	7,997	-1,6923
Ni-Mg	10,028	8,002	-1,7153
Ni-Mn	10,002	7,994	-1,7177
Ni-Mo	10,021	7,996	-1,6188
Ni-Nb	10,024	8,004	-1,6757
Ni-Nd	10,112	8,040	-1,5560
Ni-Pb	10,077	8,039	-1,6540
Ni-Pd	10,047	8,002	-1,7892
Ni-Sb	10,037	8,021	-1,8344
Ni-Sc	10,038	8,007	-1,7515
Ni-Si	9,970	7,987	-1,9444
Ni-Sm	10,130	8,052	-1,5895
Ni-Sn	10,038	8,020	-1,8011
Ni-Ta	10,012	8,003	-1,7094
Ni-Th	10,077	8,041	-1,6739
Ni-Ti	10,020	8,015	-1,7801
Ni-V	9,971	7,972	-1,7038
Ni-W	10,015	7,997	-1,6223
Ni-Y	10,109	8,037	-1,6275
Ni-Yb	10,086	8,030	-1,6412
Ni-Zn	10,000	7,985	-1,7928
Ni-Zr	10,050	8,026	-1,7163
Ni-Ca	10,121	8,040	-1,5437
Ni-Ni	10,019	7,991	-1,8613
Ni-Na	10,102	8,031	-1,4944
Ni-Ac	10,130	8,051	-1,4942
Ni-Au	10,051	8,013	-1,7774
Ni-Hg	10,073	8,026	-1,6871
Ni-In	10,052	8,038	-1,7352
Ni-Ge	10,007	8,004	-1,8860
Ni-P	9,940	7,961	-1,9646

Tablo 10' da La yerine alaşım elementinin bir atomu eklenerek alaşımlandırılmış $\text{La}_7\text{Ni}_{40}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri, enerjileri ve formasyon enerjileri verilmiştir. Tablo 11 ve 12' de ise farklı düzlemlerdeki Ni atomları yerine alaşım elementinin bir atomu

eklenerek alaşımlandırılmış $\text{La}_8\text{Ni}_{39}\text{M}$ sistemlerinin kafes parametreleri, enerjileri ve formasyon enerjileri verilmiştir. Tüm bu hesaplamaların ışığında, hangi alaşım elementlerinin sistemin formasyon enerjisini ne kadar arttırıp, hangisinin ne kadar düşürdüğünü görmek için, Tablo 13 oluşturulmuştur. Bu tabloda, alaşımlandırılmış LaNi_5 'in formasyon enerjisindeki artışın veya düşüşün yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 13. Formasyon enerjisindeki % değişim.

Alaşım Elementi	La	Ni-1	Ni-2	Alaşım Elementi	La	Ni-1	Ni-2
Ac	3,10	15,23	14,81	Mn	19,98	2,09	2,06
Ag	21,76	5,38	4,57	Mo	24,36	9,29	7,70
Al	12,00	-6,41	-7,41	Na	20,97	13,64	14,79
Au	20,16	0,24	-1,34	Nb	12,10	4,19	4,46
B	38,76	2,53	3,00	Nd	0,59	8,73	11,28
Ba	16,82	24,48	25,42	Ni	26,54	0,00	0,00
Bi	18,03	10,10	4,46	P	23,39	-9,97	-12,01
Ca	7,04	10,51	11,98	Pb	18,79	7,77	5,69
Cd	16,91	4,90	4,03	Pd	20,54	-1,02	-2,02
Ce	2,04	12,87	13,76	Sb	15,91	-0,56	-4,59
Co	27,45	3,66	2,51	Sc	0,84	-1,55	0,14
Cr	23,12	6,87	6,22	Se	23,75	-4,70	-6,13
Cu	23,81	0,32	0,85	Si	18,15	-8,29	-10,87
Dy	-1,65	4,07	6,12	Sm	-0,40	7,02	9,37
Er	-1,74	3,04	5,29	Sn	13,37	-0,40	-2,69
Fe	34,04	3,28	2,28	Ta	11,81	3,10	2,54
Gd	-1,32	5,23	7,46	Th	-5,23	3,36	4,56
Ge	17,61	-5,61	-7,54	Ti	9,06	-1,73	-1,50
Hf	0,99	-1,11	0,06	V	21,08	4,47	2,86
Hg	20,04	5,19	3,81	W	25,04	9,71	7,50
In	13,83	2,20	1,06	Y	-1,26	5,27	7,20
K	29,31	30,58	31,21	Yb	3,36	4,23	6,42
La	0	7,10	9,32	Zn	17,83	-2,40	-2,22
Li	17,28	1,16	3,51	Zr	1,00	0,35	2,14
Mg	11,64	1,56	2,20				

Bilindiği üzere, bir sistemin formasyon enerjisinin negatif yönde azalması, o sistemin daha kararlı bir yapıya ulaştığını gösterir. Elde edilen sonuçlar bu anlamda irdelendiğinde, nadir toprak elementlerinden bazılarının La yerine kullanılarak alaşımlandırılma yapıldığında sistemin kararlılığını arttırdığını görmekteyiz. Bunun örneklerini Tablo 13' de Dy, Er, Gd, Sm, Th olarak görebiliriz. Ayrıca Y elementinin de La yerine kullanıldığında sistemin enerjisini düşürdüğü görülmüştür. Ni yerine yapılan alaşımlandırmalarda ise özellikle Al, Si, Se, Ge ve P' nin çok etkili olduğu Pd, Sb, Sn, Sc, Zn, Hf ve Ti gibi elementlerin ise kısmen yararlı etki yaratacağı tespit edilmiştir.

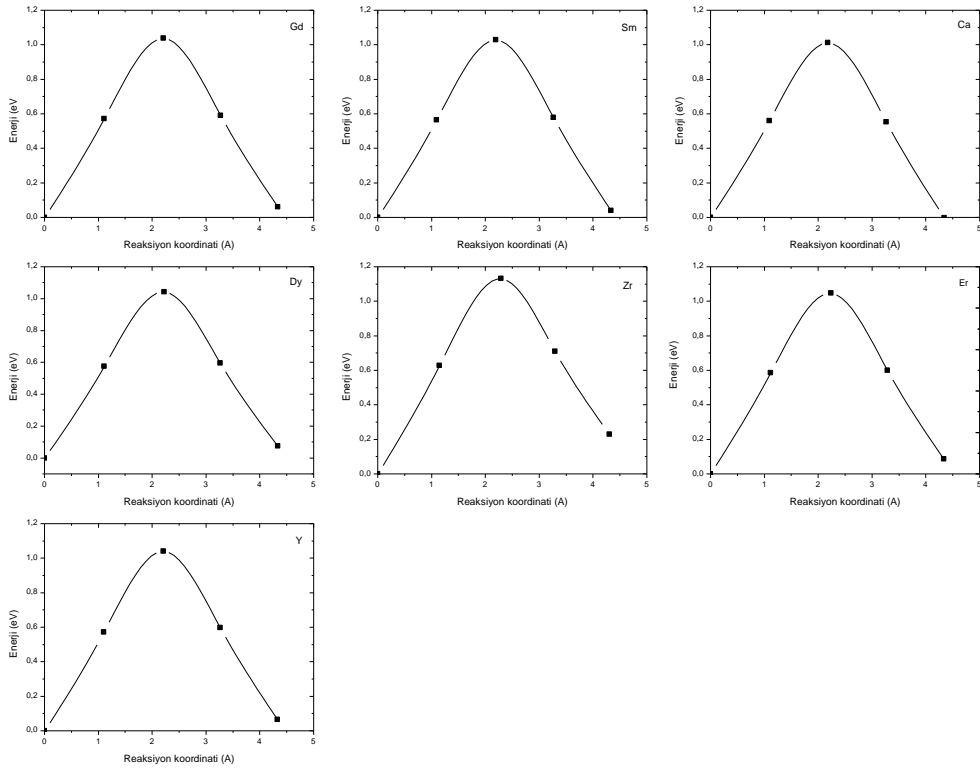
Elde edilen bu sonuçların, literatür ile karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmektedir. Örneğin, Ni yerine konularak yapılan alaşımlandırmalarda, Al, Ge, Si, Sn ve Ti elementlerinin LaNi₅'in çevirim ömrünü arttırdığı görülmüştür (Willems ve Buschow 1987; Witham, Hightower et al. 1997; Seo, Choi et al. 2003; Deng, Zhuang et al. 2004). Yaptığımız çalışmada ise bu elementlerin LaNi₅'i termodinamik olarak daha kararlı yaptığı tespit edilmiştir. Ayrıca literatürde, bu elementlerin LaNi₅'in çevirim ömrünü, yüzeyde oksit tabaka oluşturarak ya da şarj deşarj sırasında hacim değişimini azaltarak arttırdığı belirtilmiştir. Yaptığımız çalışmada ise, bu elementlerin bunlara ek olarak sistemi termodinamik olarak daha kararlı yapabileceği tespit edilmiştir. Literatürle benzer bir uyum Fe elementi içinde görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmaya göre, demir elementinin LaNi₅'in çevirim ömrüne bir katkısı olmadığı belirtilmiştir (Meli, Züttel et al. 1995). Yaptığımız çalışmada ise, demirin LaNi₅'in termodinamik kararlılığına da negatif etkisi olduğu görülmüştür.

2.5. LaNi₅ Bileşiğinde La Atomu Yayınım Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları Sonuçları

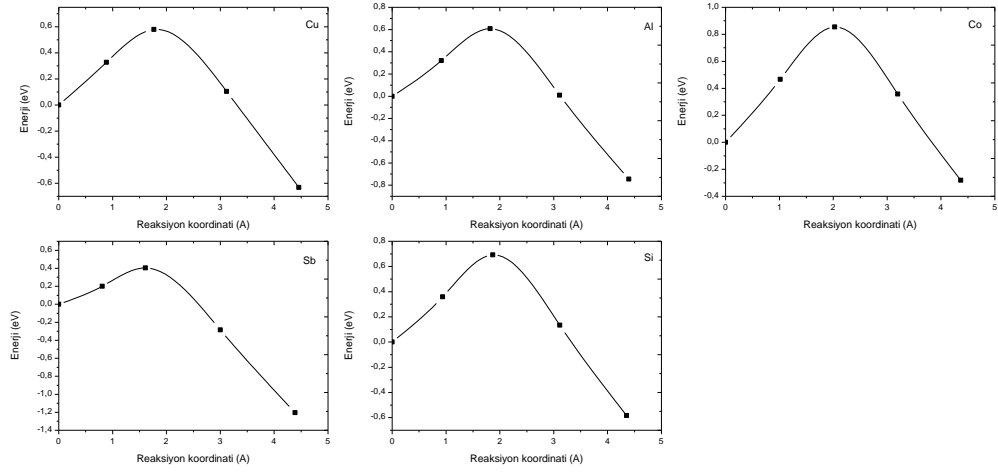
Projenin ikinci döneminde de olduğu gibi üçüncü dönemde de LaNi₅ bileşiğinin formasyon enerjisi hesaplamalarından sonra La atomunun alaşımlı bileşiklerin kristal yapısı içindeki yayınım aktivasyon enerjisinin hesabı ile devam edilmiştir. Bu çalışmaların özellikle Ni-MH bataryalardaki anot bileşiğinin bozunma mekanizmalarını anlamamızda yardımcı olacağı düşünülmektedir. Literatür taramalarından elde edilen sonuçlara göre, CaNi₅'de olduğu gibi LaNi₅'de de çevrim ömrünü azaltan en büyük etken, alkali ortamda LaNi₅'in korozyona uğrayarak La(OH)₃ oluşturmasıdır. Bunun da yapı içinde La difüzyonuyla olabileceği öngörülmektedir. Bu sebepten ötürü, La atomunun yapı içindeki difüzyonu Nudged Elastic Band (NEB) yaklaşımı ile kuantum mekanik seviyede karakterize edilmiştir.

Bu bağlamda, alaşımlandırmayla elde edilen sonuçlar ve Tablo 13'deki sonuçlar incelenerek, NEB metoduyla aktivasyon enerjisi hesaplanacak alaşım modelleri seçilmiştir. Bu seçimde, alaşım elementinin, sistemin enerjisini düşürmesi ve Ni atomları arasındaki mesafenin kısaltması etkili olmuştur, çünkü sistemin enerjisinin düşmesi daha kararlı bir yapının oluşabileceğini göstermekle beraber, Ni atomları arasındaki mesafenin de azalması La atomunun kristal yapı içerisinde yayınım aktivasyon enerjisini arttırabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, CaNi₅ için yapılan NEB çalışması da elementler seçilirken dikkate alınmıştır. Buna göre, La atomu yerine konulan alaşım elementlerinden, Ca, Dy, Er, Gd, Sm, Y ve Zr ile yapılan alaşım sistemleri ve Ni atomu yerine konulan alaşım elementlerinden, Al, Co, Cu, P, Si, Sb ve Ti ile yapılan alaşım sistemleri seçilerek aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri, bir La atomunun, Ni tüneli boyunca, bir sonraki La atomunun pozisyonuna ulaşması için gereken aktivasyon enerjisidir. Buna göre, La atomunun difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisinin artmasını sağlayan alaşım elementleri, LaNi₅'in korozyona uğramasını güçleştireceği düşünülmektedir.

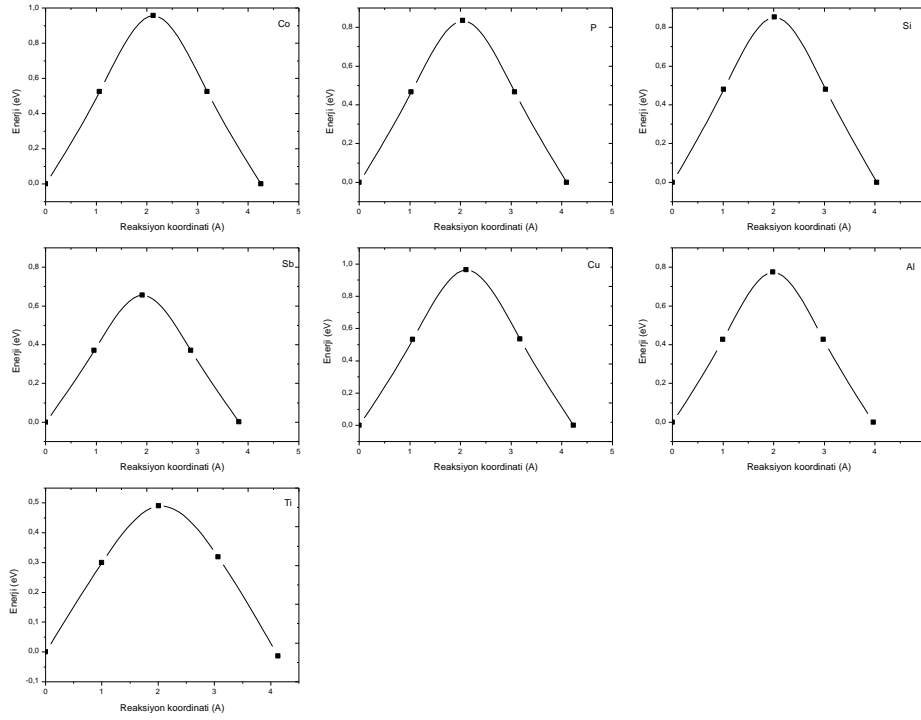
Yukarıda da belirtildiği gibi, NEB metodu başlangıç ve bitiş durumu belli sistemler için uygulanmaktadır. CaNi_5 için uygulanan NEB metodolojisinin aynısı LaNi_5 için de uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalarda, saf haldeki LaNi_5 'de La atomunun yayılım aktivasyon enerjisi 1,0204 eV olarak bulunmuştur. Karşılaştırma yapılacak olursa, saf haldeki, CaNi_5 'de ise Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisi 0,89191 eV olarak bulunmuştur. Bu durumda LaNi_5 bileşiğinin CaNi_5 'e oranla korozyona daha dirençli olduğu sonucuna varılmıştır. Ni-1 düzleminde yapılan alaşımlandırmanın La difüzyonu aktivasyon enerjisine olan etkisi sadece Cu elementi için bulunabilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 15 – 17' de verilmiştir. Ayrıca, NEB metoduyla aktivasyon enerjisi hesaplanan sistemlerin, aktivasyon enerjilerinin saf hale göre değişimi ve bu sistemlerin formasyon enerjilerindeki değişim miktarı Tablo 14 – 16'da derlenmiştir.



Şekil 15. La atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Ca, Dy, Er, Gd, Sm, Y ve Zr alaşımları seçilerek NEB metoduyla La atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.



Şekil 16. Ni-1 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden Al, Co, Cu, Sb ve Si ile yapılan alaşımların NEB metoduyla La atomunun yayılım aktivasyon enerji grafikleri.



Şekil 17. Ni-2 düzlemindeki bir Ni atomu yerine konularak yapılan alaşım sistemlerinden, Al, Co, Cu, P, Sb, Si ve Ti ile yapılan alaşımlar seçilerek NEB metoduyla La atomunun yayını için gereken aktivasyon enerji grafikleri.

Tablo 14. La atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde La atomunun kristal yapı içerisindeki yayınım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.

Element	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Aktivasyon Enerjisindeki % Değişim	Formasyon Enerjisindeki % Değişim	Saf LaNi ₅ 'deki Aktivasyon Enerjisi (eV)
Ca	1,01292	-0,73	7,041302	1,02040
Dy	1,04163	2,08	-1,654882	1,02040
Er	1,04756	2,66	-1,744557	1,02040
Gd	1,03819	1,74	-1,318222	1,02040
Sm	1,02827	0,77	-0,398690	1,02040
Y	1,03966	1,89	-1,261135	1,02040
Zr	1,13110	10,85	1,003894	1,02040

Tablo 14' de görülebileceği gibi, Ca elementi sistemin formasyon enerjisini düşürmediği gibi La atomunun yayını için aktivasyon enerjisini de düşürdüğü gözlemlenmiştir. Fakat CaNi₅ bileşiğinde, Ca atomu yerine La atomu konularak yapılan alaşımlandırmada, hem sistemin formasyon enerjisini düşürdüğü hem de yapı içerisinde Ca atomunun difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisini arttırdığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, CaNi₅ bileşiğinde elde edilen

sonuçlarla paralel olarak, nadir toprak elementlerinin hem sistemin formasyon enerjisini düşürdüğü hem de La atomunun yapı içerisinde yayılım aktivasyon enerjisini arttırdığı görülmüştür. Geçiş metallere Y ve Zr ise, CaNi_5 'de olduğu gibi LaNi_5 'de de La atomunun yayılım aktivasyon enerjisini arttırmıştır.

Tablo 15. Ni-1 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde La atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.

<i>Element</i>	<i>Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>	<i>Aktivasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Formasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Saf LaNi_5'deki Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>
Al	1,35372	32,66	-6,412220	1,02040
Co	1,13503	11,23	3,662937	1,02040
Cu	0,98734	-3,24	0,318381	1,02040
Sb	1,60833	57,62	-0,559162	1,02040
Si	1,27463	24,91	-8,288358	1,02040

Tablo 16. Ni-2 düzlemindeki Ni atomu yerine alaşım elementi konularak yapılan alaşım sistemlerinde La atomunun kristal yapı içerisindeki yayılım aktivasyon enerjileri ve bu alaşımların formasyon enerjileri.

<i>Element</i>	<i>Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>	<i>Aktivasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Formasyon Enerjisindeki % Değişim</i>	<i>Saf LaNi_5'deki Aktivasyon Enerjisi (eV)</i>
Al	0,77422	-24,13	-7,414073	1,02040
Co	0,95771	-6,14	2,514626	1,02040
Cu	0,96452	-5,48	0,845078	1,02040
P	0,83510	-18,16	-12,014775	1,02040
Sb	0,65577	-35,73	-4,594572	1,02040
Si	0,85245	-16,46	-10,866261	1,02040
Ti	0,50333	-50,67	-1,496663	1,02040

Tablo 15 ve 16'da görülebileceği gibi bir Ni atomu çıkarılarak yapılan alaşım sistemlerinde, La atomunun yayılım aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Ni-1 düzleminde yapılan alaşımlandırmaların; La atomunun yayılım aktivasyon enerjisini önemli oranda arttırdığı, Ni-2 düzleminde yapılan alaşımlandırmaların ise yayılımı kolaylaştırdığı görülmektedir. Buna rağmen Ni-2 alaşımlandırmaları sistemin formasyon enerjisini Ni-1 alaşımlandırmalarına göre daha çok düşürmektedir. Aynı durum CaNi_5 için yapılan çalışmada da görülmüştür, Tablo 8,9.

CaNi_5 ve LaNi_5 bileşiği için elde edilen sonuçların karşılaştırılması ilginç sonuçlar ortaya koymuştur. Örneğin saf haldeki CaNi_5 bileşiğinin formasyon enerjisi -0,7153188 eV/hücre, diğer taraftan, saf haldeki LaNi_5 ' in formasyon enerjisi, -1,7539 eV/hücre olarak bulunmuştur. Bu sonuç saf halde bile LaNi_5 ' in CaNi_5 ' e oranla daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan NEB çalışmasında ise, saf haldeki CaNi_5 yapısı içinde Ca atomunun yayılım aktivasyon enerjisinin 0,89191 eV olmasına rağmen, saf haldeki LaNi_5 yapısı içinde La atomunun yayılım aktivasyon enerjisi 1,02040 eV olarak tespit edilmiştir. Bu bağlamda, saf haldeki LaNi_5 bileşiğinin saf haldeki CaNi_5 'e oranla korozyona karşı daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Bu da literatürdeki deneysel çalışmalarda LaNi_5 'in neden daha iyi sonuçlar verdiğini kısmen açıklamaktadır. Ancak elde edilen sonuçlarda, Tablo 5' de görülebileceği gibi, alaşımlandırmayla CaNi_5 ' nin formasyon enerjisinde %30' lara varan

düşüşler görünmüştür. Oysaki, LaNi_5 ' de formasyon enerjisindeki değişim çok daha kısıtlı kalmıştır. Bu da CaNi_5 ' in alaşımlandırmayla termodinamik olarak kararlılığının artırılmasının daha mümkün olduğunu göstermektedir. İki bileşik içinde, A atomu yerine konularak yapılan alaşımlamaların, hem sistemin enerjisini düşürmesi hem de A atomunun yapı içerisinde yayılım aktivasyon enerjisini artırması nedeniyle B atomu yerine konularak yapılan alaşımlamalara oranla daha önem arz ettiği düşünülmektedir.

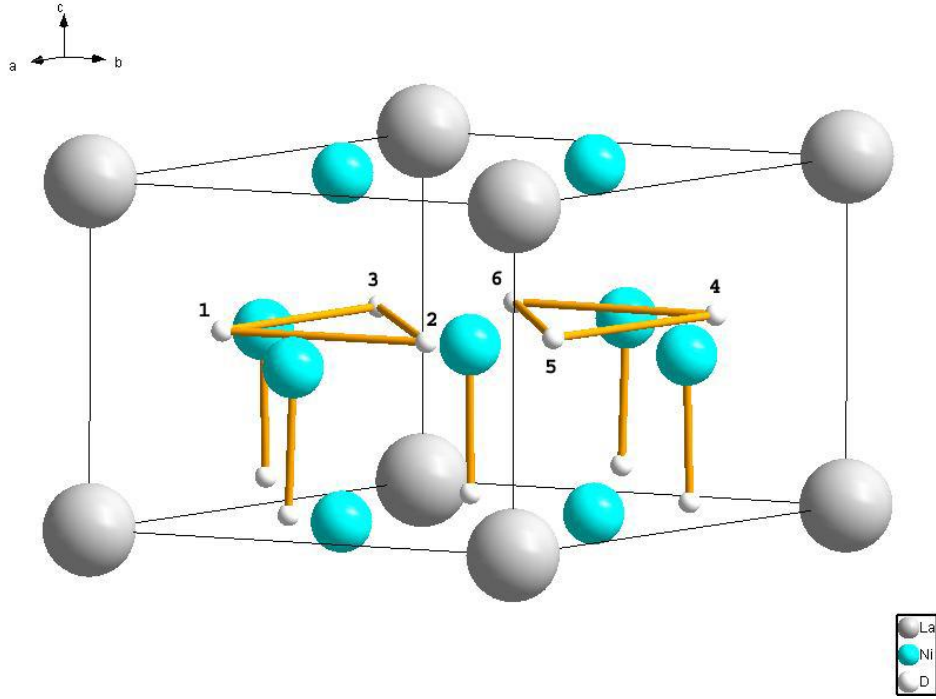
2.6. Alaşımlı CaNi_5 Bileşiklerinin Hidrürlenme Kararlılığı

Ni–MH bataryalarında kullanılan anot malzemeleri, batarya şarj olurken, elektroda gelen hidrojen atomları ile hidrürlenmekte dolayısıyla hidrojeni depolamaktadır. Bataryanın, deşarj olurken elde edilecek akım yoğunluğu ve tersinir kapasitesi de depolanan hidrojen atomlarının kolyaca anot malzemesini terk etmesi ile ilgilidir. Dolayısıyla bu bileşiklerin kapasitesini tahmin edebilmek açısından alaşımlı bileşiklerin hidrürlerinin formasyon enerjilerinin alaşımsız bileşiğe göre nasıl farklılık gösterdiğini tespit etmek gerekli olmuştur. Proje programında olmamasına rağmen, bu konuda da bir çalışma yürütülmesine karar verilmiştir.

Literatürde CaNi_5 bileşiğinin hidrürleri ile ilgili çok az çalışma olduğundan ve çoğunda kristal yapı bilgisi olmadığından, hesaplamalarda kullanabilmek açısından, literatürdeki LaNi_5 bileşiğinin hidrürleri incelenmiş ve genellikle formül başına 6 hidrojen depolayabildiği görülmüştür. Bu hidrürlerin analiz edilmiş kristal yapılarına bakıldığında, hidrojen atomlarının kristal içindeki uzay simetrisi tarafından tarif edilen kafes noktalarını (Wyckoff pozisyonları) tam doldurmadığı görülmüştür. Literatürde bu hidrürler için farklı uzay simetriye sahip kristal yapılar önerilmiş ancak bunlar sadece hidrojen atomlarının yerleşimi açısından farklılık arz etmektedir. Hidrojen atomları çıkarıldığında CaCu_5 yapısı aynen elde edilmektedir. Bu nedenle önerilen hidrür yapılardan bir tanesi alınarak (Fischer, Furrer et al. 1977), Şekil 18, formül başına 6 hidrojen atomu olacak şekilde tarif edilen atomik koordinatlara hidrojen atomları yerleştirilerek hesaplamalar yapılmıştır. Verilen bilgiler incelendiğinde kristalin 157 nolu uzay grubunda olduğu ve Ni atomlarının 2b ve 3c, La atomunun 1a ve H atomlarının 3c ve 6d pozisyonlarında olduğu görülmektedir.

Bu durumda hücre başına 9 hidrojen atomu düşmektedir. Ancak 6c pozisyonu yarı dolu olarak tarif edilmiştir. Hesaplamaların yapılabilmesi açısından bu 6 altı pozisyonun hangi üçünün dolu hangi üçünün boş olduğunu bilmek gerekmektedir. Deneysel çalışmalarda bunu tespit etmek mümkün değildir. Dolayısıyla öncelikle muhtemel pozisyon dolulukları hidrürlerin toplam enerjileri hesap edilerek incelenmiştir. 6c pozisyonu kristalin yaklaşık c/2 düzleminde yer almaktadır. Buradaki 6 hidrojen atomu Şekil 18 verildiği şekilde isimlendirilmiş ve saf CaNi_5 bileşiği esas alınarak hidrojen farklı kombinasyonlarda bu pozisyonlara yerleştirilmiş ve oluşan hidrürlerin toplam enerjileri tek bir kristal kafes yapısı esas alınarak hesap edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 17' de verilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi (123) ve kristalografik eşleniği (456) en kararlı hidrür yapısı olarak ortaya çıkmıştır. Bir sonraki kombinasyon ise (356) ve eşleniği (362) olmuştur. Bunu üzerine alaşımlı bileşiklerde bu iki farklı hidrojen doluluk kombinasyonu (123) ve (356) esas alınmış ve $2 \times 2 \times 2$ büyüklüğündeki süper hücrelerde hidrür bileşiklerinin formasyon enerjileri hesap edilmiştir.

Alaşım elementi katkıları bundan önce olduğu gibi Ca, Ni-1 ve Ni-2 pozisyonlarına yapılmıştır. Bu durumda, $\text{Ca}_7\text{MnNi}_{40}\text{H}_{48}$ ve $\text{Ca}_8\text{Ni}_{39}\text{MH}_{48}$ hidrürlerinin formasyon enerjileri Denklem 7-10' deki formüllerle hesaplanmıştır.



Şekil 18. Önerilen LaNi_5H_6 hidrür kristal yapısı.

Tablo 17. CaNi_5H_6 hidrürlerin toplam enerjileri.

Doluluk Kombinasyonu	Toplam Enerji (eV)
(123)	-51,988
(134)	-51,925
(136)	-51,924
(126)	-51,928
(156)	-51,919
(253)	-51,930
(256)	-51,930
(362)	-51,972
(365)	-51,973
(456)	-51,993



$$\Delta E_{\text{formasyon}} = E_{\text{tot}}(\text{Ca}_{(1-x)}\text{M}_x\text{Ni}_5\text{H}_6) - E_{\text{tot}}(\text{Ca}_{(1-x)}\text{M}_x\text{Ni}_5) - 3E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (8)$$



$$\Delta E_{\text{formasyon}} = E_{\text{tot}}(\text{CaNi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{H}_6) - E_{\text{tot}}(\text{CaNi}_{(5-x)}\text{M}_x) - 3E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (10)$$

Alaşımsız CaNi_5H_6 'nın formasyon enerjisi, hidrojen atomlarının (123) ve (356) kombinasyonunu doldurduğu durumlarda sırasıyla -1,233 ve -1,27 eV olarak bulunmuştur.

Hesaplamalar alaşımlı bileşikler için de tekrarlanmış ve hidrürün formasyon enerjisinin alaşımlanma nedeniyle ne kadar arttığı veya düşürdüğü yüzde olarak Tablo 18' de verilmiştir.

Tablo 18. Alaşımlı CaNi_5H_6 'nın formasyon enerjisinin saf bileşiğe göre % değişimi. Negatif değerler alaşımlı hidrürün saf bileşiğe göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.

<i>Element</i>	<i>Ca</i>		<i>Ni - 1</i>		<i>Ni - 2</i>	
	(123)	(356)	(123)	(356)	(123)	(356)
Ag	4,156	3,541	3,094	1,901	-0,388	4,144
Al	11,095	10,936	7,688	4,715	4,933	5,607
B	-4,821	-6,842	8,777	8,290	4,688	12,642
Ba	-10,081	-8,079	-19,309	-15,076	-19,372	-11,235
Bi	6,945	7,374	-3,601	0,676	-9,011	-1,060
Cd	5,193	6,234	-4,463	-27,839	-4,716	-3,002
Ce	-0,359	2,579	-16,108	-12,008	-12,956	-12,938
Co	5,329	8,143	-4,334	0,665	-1,483	-0,158
Cr	-1,987	22,370	-4,240	-0,430	-2,161	-2,030
Cu	5,485	5,620	2,819	4,898	-0,366	4,495
Dy	4,996	7,243	-14,353	-10,880	-10,847	-11,020
Er	6,181	8,187	-13,847	-10,325	-8,714	-9,817
Fe	13,862	22,938	1,384	6,830	4,980	4,853
Gd	3,873	6,215	-14,548	-11,239	-11,094	-10,605
Hf	16,852	18,641	-7,776	-2,750	-2,730	-5,802
K	-12,625	-9,844	-19,547	-18,412	-15,565	-14,899
La	-0,856	2,446	-13,277	-9,569	-9,045	-7,245
Li	-1,871	1,266	-7,449	-2,904	-7,950	-4,914
Mg	5,210	5,720	-5,083	-1,490	-5,402	-3,016
Mn	10,015	28,321	0,458	2,818	-0,978	0,423
Mo	10,538	15,516	-3,698	2,059	-0,840	0,183
Nb	18,642	18,411	-4,234	1,777	-3,776	-2,133
Nd	1,164	3,975	-16,104	-11,880	-11,595	-10,157
Pb	6,695	7,142	-3,325	1,200	-8,479	-0,867
Pd	7,862	7,860	2,017	2,593	-0,939	3,276
Sb	9,322	8,423	0,412	4,848	-6,723	2,902
Sc	9,384	10,499	-10,347	-6,107	-6,551	-7,686
Si	12,566	9,098	16,078	9,055	14,450	9,020
Sm	2,506	5,249	-15,739	-11,565	-11,915	-10,791
Sn	9,936	8,726	-1,326	3,115	-7,733	0,569
Ta	22,612	23,932	-2,623	3,420	-2,810	-0,053
Th	7,888	10,182	-10,430	-5,462	-3,972	-3,374
Ti	13,691	15,257	-4,824	0,179	-0,962	-2,303
V	10,738	16,187	-4,034	1,224	1,868	0,335
W	15,251	19,479	-1,197	4,479	1,046	2,942
Y	4,570	6,877	-16,034	-12,837	-12,047	-11,451
Yb	-1,510	1,694	-13,328	-11,244	-12,329	-9,297
Zn	6,913	5,403	6,576	4,559	3,665	7,860
Zr	14,430	14,955	-8,951	-4,257	-3,376	-6,436
Ca			-14,407	-13,516	-15,915	-15,520
Ni	1,734	2,997				

Na	-5,329	-2,672	-10,838	-10,208	-10,431	-7,292
Ac	-3,079	0,167	-15,175	-11,542	-14,271	-7,104
Au	6,431	5,425	9,467	5,302	3,374	8,387
Hg	5,459	4,502	-1,978	0,580	-3,634	0,497
In	7,963	5,796	-3,858	2,992	-5,503	-1,065
Ge	9,862	8,693	5,577	9,550	-3,395	6,125
P	9,062	2,569	20,534	10,995	14,222	9,713

Yukarıda da bahsedildiği gibi, bataryanın deşarj kapasitesi, şarj sırasında anoda depolanan hidrojenin tamamıyla geri alınabilmesi ile ilgilidir. Hidrürün çok kararlı olması, kapasitenin düşük olmasına ve daha da önemlisi deşarj akım yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır. Yapılan alaşımlama ile hidrojeniz bileşiğin kararlı hale gelmesinin çevrim ömrü açısından iyi olacağı öngörülmekle beraber, alaşımlı bileşiğin hidrürünün alaşımsız göre daha kararlı olmasının, malzemenin kapasitesinde düşüşe neden olacağı açıktır. Bunun yanısıra alaşımlama ile hidrürün kararsız hale gelmesi durumunda da bataryanın şarj edilebilirliğini kötü yönde etkilenecektir ve tam kapasite şarj mümkün olamayabilecektir.

Bu bilgiler ışığında Tablo 5 ve 18' e bakıldığında, Ca atomu yerine konularak yapılan alaşımlandırmalarda CaNi_5 'in formasyon enerjisini düşüren elementlerinden yalnızca La, Ce ve Yb elementlerinin CaNi_5H_6 'nın formasyon enerjisini çok değiştirmediği görülmüştür. Diğer nadir toprak elementleri ve Hf, Y ve Zr gibi elementler, Ca yerine alaşımlandığında hidrür kararlılığını % 4 ile %20 arasında azalttığı görülmektedir. Tablo 5' de Ni atomu yerine konularak yapılan alaşımlamalarda Al, Si, Ge ve P' nin çok etkili olduğu Sn, Sc, Zn, Zr, Hf ve Ti gibi elementlerin ise kısmen yararlı etki yaratacağı tespit edilmişti. Tablo 18' den de görülebileceği gibi Al, Si, Ge ve P elementler CaNi_5H_6 'nın kararlılığını azaltırken Zr, Ti, Hf ve Sn gibi elementler kararlılığı arttırmıştır.

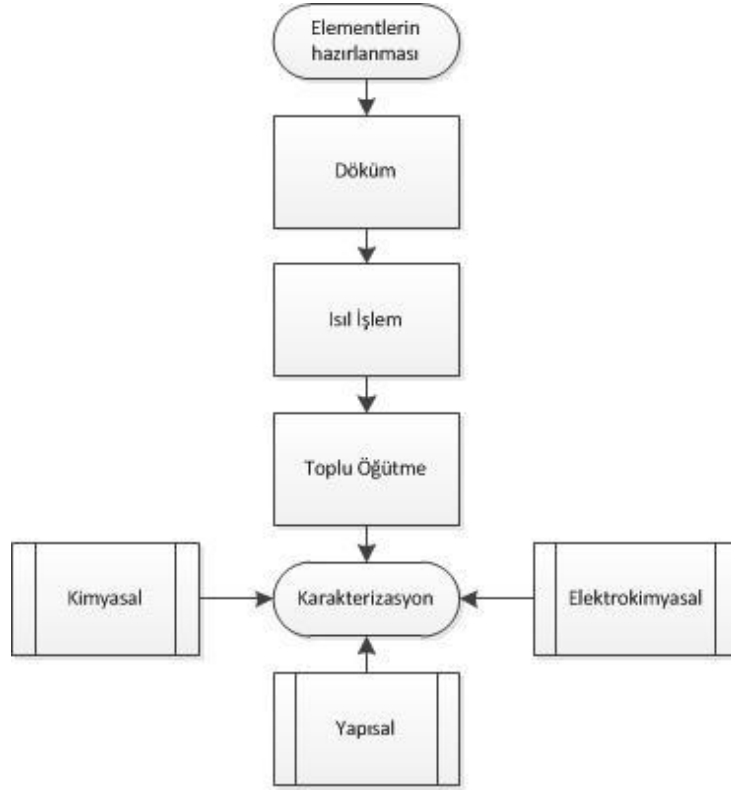
3. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda aşağıdaki şekilde gösterilen prosedür yürütülmüştür. Olumlu ve olumsuz elde edilen sonuçlar karşısında farklı çalışma planları düzenlenmiş ve bunlar doğrultusunda çalışmaya devam edilmiştir.

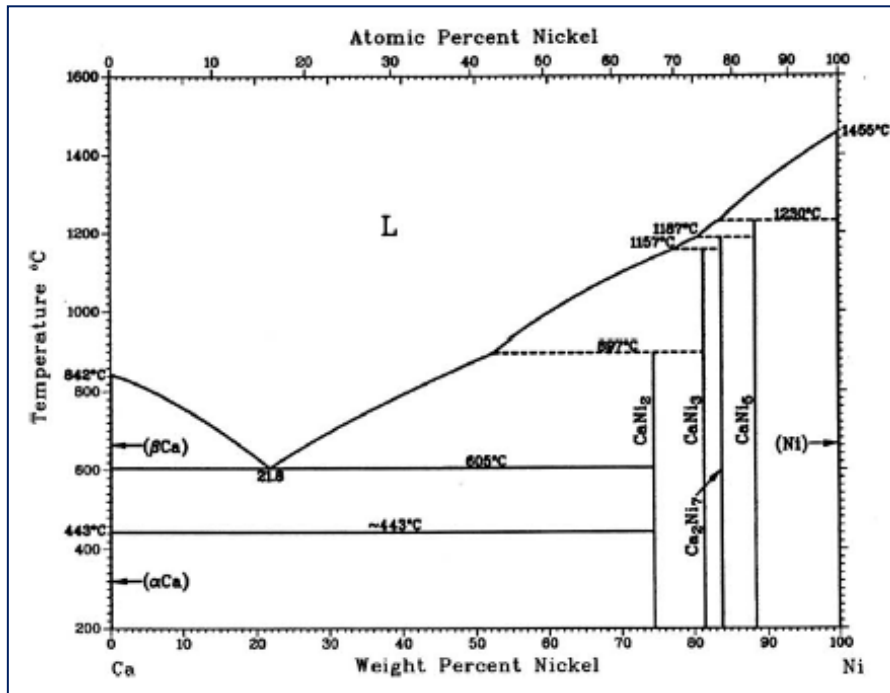
Döküm çalışmaları, proje çerçevesinde temin edilen mini vakumlu indüksiyon döküm cihazında gerçeleştirilmiştir. Sıcaklık, cihazın kurulu toplam gücünün ondalık değerlerde uygulanması ile kontrol edilmiştir. şekil 20' deki faz diyagramından görülebileceği gibi, potada öncelikle kalsiyum erimekte ve nikel sıvı metalde belirli bir oranda çözünmektedir. 1000 °C altındaki bu sıcaklıklarda yeteri süre beklenmeden 1500 °C civarına hızlı bir şekilde çıkıldığı zaman Ca kaybı artmakta ve hedeflenen kompozisyondan uzaklaşılmaktadır. Bu yüzden başlangıç olarak %10 güçte vakuma alınan sistem, 3-4 defa argonla yıkandıktan sonra, % 50 güçte ve argon atmosferi altında kalsiyumunun tamamen erimesi ve denge diyagramındaki miktar kadar nikelin çözeltiye geçmesi beklenir. Devam eden aşamada %100 güç ile çözünmemiş nikelin tamamıyla çözeltiye geçmesinden sonra döküme geçilir. Bu prosesi ve parametreleri izleyen döküm çalışmalarında herhangi bir sorun yaşanmamıştır.

Üretilen bileşiklerin analizleri X-Işınlar Difraksiyon (XRD) cihazı ile analiz edilerek oluşan fazlar ve bu fazlara ait pikler gözlemlenmiştir. Rietveld analiz çalışmaları Maud programı ile yapılmış ve lretatürde çalışılmış bileşikler referans alınarak pikler isimlendirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin tane boyutu ve tane dağılımının incelenmesi için Taramalı Elektron

Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. CaNi_5 bileşiğinin elektrokimyasal özellikleri, bilgisayar kontrollü potansiyostat ile belirlenmiştir.



Şekil 19. Deneysel prosedür.



Şekil 20. Ca-Ni faz diyagramı. (ASM Binary Alloy Phase Diagrams)

3.1. Başlangıç Kimyasalları Genel Özellikleri

Başlangıç kimyasalları olarak Merck firmasından sağlanan $\leq 98,5$ saflıkta yaklaşık 2-6 mm tane boyutuna sahip granül yapıdaki kalsiyumlarla birlikte Alfa Aesar firmasından sağlanan $\leq 99,99$ saflıkta nikel parçacıkları kullanılmıştır. Kalsiyum, elementin en belirgin özelliklerinden biri olan kolay oksitlenebilmesi nedeniyle atmosfer kontrollü eldivenli kutu içerisinde saklanmıştır. Projenin başlaması ile birlikte başlanan teorik çalışmalarda, 48 farklı elementle araştırılmış CaNi_5 bileşiğinin formasyon enerjileri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, teorik çalışmalarda öne çıkan farklı alaşım elementlerinin yapısal ve elektrokimyasal etkileri incelenmiştir.

Alaşımlandırma çalışmalarında Mn, Sm, Sn, Al, Y, Cu, Si, Cr, Mg, Fe, Zn, Dy, V, Ti, Hf ve Er elementleri olmak üzere toplam 16 alaşım elementi kullanılarak döküm işlemi yapılmıştır. Bu elementlerden Mn, Sn, Al, Cu, Si, Cr, Mg, Fe, Zn ve V elementleri 8 hücreden oluşan bir sistemde 1 Ni atomu ile yer değiştirmesi için kullanılmış ve hesaplamalar bir Ni atomunun sistemden çıkacağı düşünülerek yapılmıştır. Bu alaşımlama yaklaşık olarak %2 atomik kompozisyona denk gelmektedir. Bununla birlikte Sm, Y, Dy, Ti, Hf ve Er elementleri ise 1 Ca atomu ile yer değiştireceği öngörülerek sisteme diğer alaşım elementlerinde olduğu gibi atomik olarak %2 olacak şekilde eklenmiştir. Belirtilen bu alaşım elementleri ile üretimler yapılmış, yapısal ve elektrokimyasal sonuçları tamamlanmıştır.

3.2. $\text{Ca}_{1-y}\text{A}_y\text{Ni}_{5-x}\text{M}_x$ Bileşiğinin Üretimi ve Yapısal Karakterizasyonu

CaNi_5 bileşiği vakum ortamında döküm yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonrasında homojenizasyon amacıyla döküm parçası yine vakum altında ısıtma tabii tutulmuştur. Takiben üretilen bileşik bilyalı değirmende toz haline getirilmiş ve yapısal olarak X- Işınları Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve Dinamik Işık Saçılımı (DLS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.1. Döküm ve Homojenizasyon

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarla, potaya konan hammadde miktarı, ısıtma rejimi, eritme süresi ve haznenin oksijenden temizlenmesi büyük önem taşıdığı sonucuna varılmıştır. Bu doğrultuda yapılan bütün alaşımlarda üretilmek istenenden ağırlıkça %1 fazla kalsiyum eklemesi yapılmıştır. Eritme işleminden önce indüksiyon sarmalının olduğu eritme haznesi, sıfır güç altında arka arkaya en az dört defa saf argon ile yıkanarak vakuma alınmış ve en sonunda argon altında güç açılmıştır. Isıtma rejiminde öncelikli olarak %60 güçle başlanmış düşük erime sıcaklığı olan Ca'nın erimesi ve bir miktar Ni'yi çözeltiyeye almasından sonra (yaklaşık 30 sn) indüksiyon sistemi %100 güçte yaklaşık 40-50 sn daha çalıştırılarak bütün elementlerin erimesi ve bir birine karışması beklenmiştir. Arkasından eriyik koruyucu argon atmosferi bozulmadan bakır kokil kalıba pozitif basınç uygulanarak dökülmüştür.

Elde edilen döküm parçası, kimyasal homojenizasyon açısından en az 10^{-3} mbar vakum altında 850-900 °C arasında en az dört saat süreyle ısıtma tabii tutulmuştur.

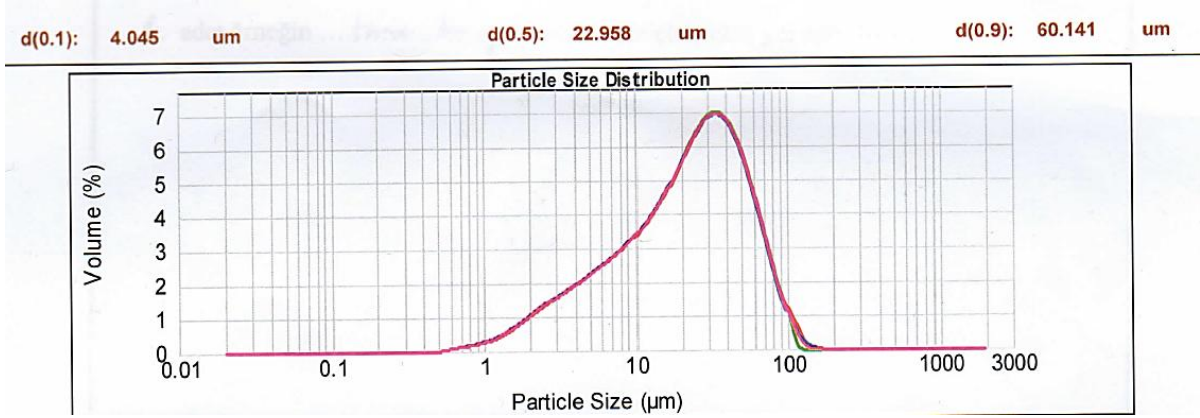
3.2.2. Bilyalı Değirmen ile Öğütme

Homojenizasyonu tamamlanmış malzeme önce el havanlarında kabaca kırılmış daha sonra bilyalı değirmen ile öğütülmüştür. Bilyalı değirmen ile yapılan öğütmelerde toz:bilya oranı her zaman 1:10 oranında tutulmuştur. Yapılan çalışmalarda değirmen dönme hızının 200 devir/dak geçtiği durumlarda CaNi_5 harici diğer Ca-Ni bileşiklerinin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bütün çalışmalarda devir hızı 200 devir/dak olarak sabit tutulmuştur. Bunun haricinde etkin kırılmanın sağlanarak homojen bir parça boyut dağılımı

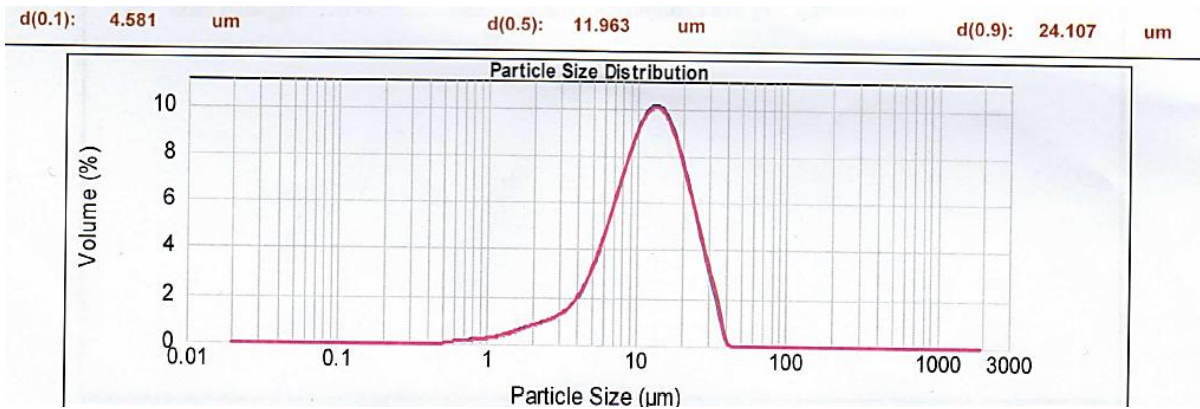
elde edilmesi açısından kuru ve ıslak öğütme çalışmaları 2, 6 ve 10 saat sürelerde denenmiştir.

2 saat 200 devir/dak' da kuru olarak öğütülüp elde edilen tozların tane boyutu analizi Şekil 21'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi numunenin ortalama tane boyutu 22,958 μm 'dur. Ancak 60 μm 'nin üzerinde parça boyuna sahip %10 kadar bir toz hacmi mevcuttur ve SEM çalışmalarında 150 μm civarında çok iri parçaların da var olduğu görülmektedir.

Bunun üzerine çeşitli sıvılar kullanılarak ıslak öğütme çalışmaları yapılmıştır. Burada öncelikle kullanılan sıvının alaşımında herhangi bir faz dönüşümüne neden olup olmadığı irdelenmiştir. Bu nedenle su korozif etkisi nedeniyle kullanılmamıştır. Denenen sıvılardan metanolün, Ca oksitlenmesine etanol ve asetona oranla daha fazla neden olduğu X-ışınları kırınımı sonucu yapılan Rietveld faz analizi sonucu ortaya çıkmıştır. Etanol ise hemen hemen hiç bir dönüşüme neden olmamıştır. Etanol ile yapılan 2 ve 10 saat 200 devir/dak öğütme sonucu elde edilen tozun parça boyut analiz sonucu Şekil 22 ve 23' de sırasıyla verilmektedir.

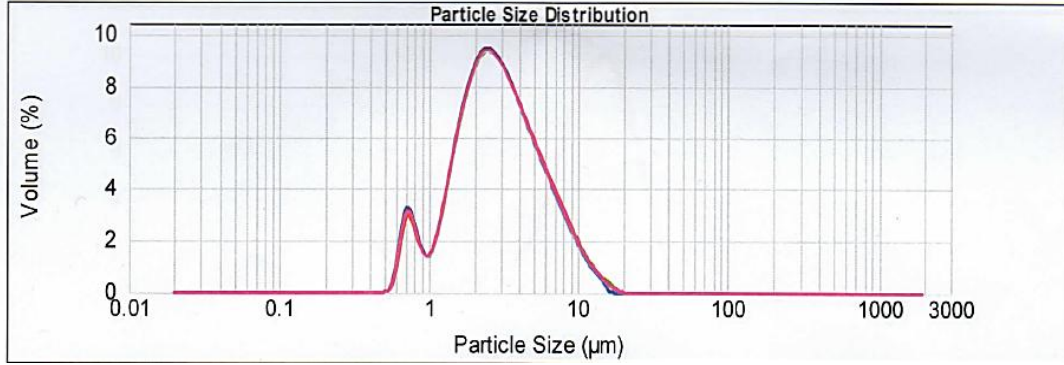


Şekil 21. 2 saat süre ile 200 devir/dak' da kuru olarak öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.



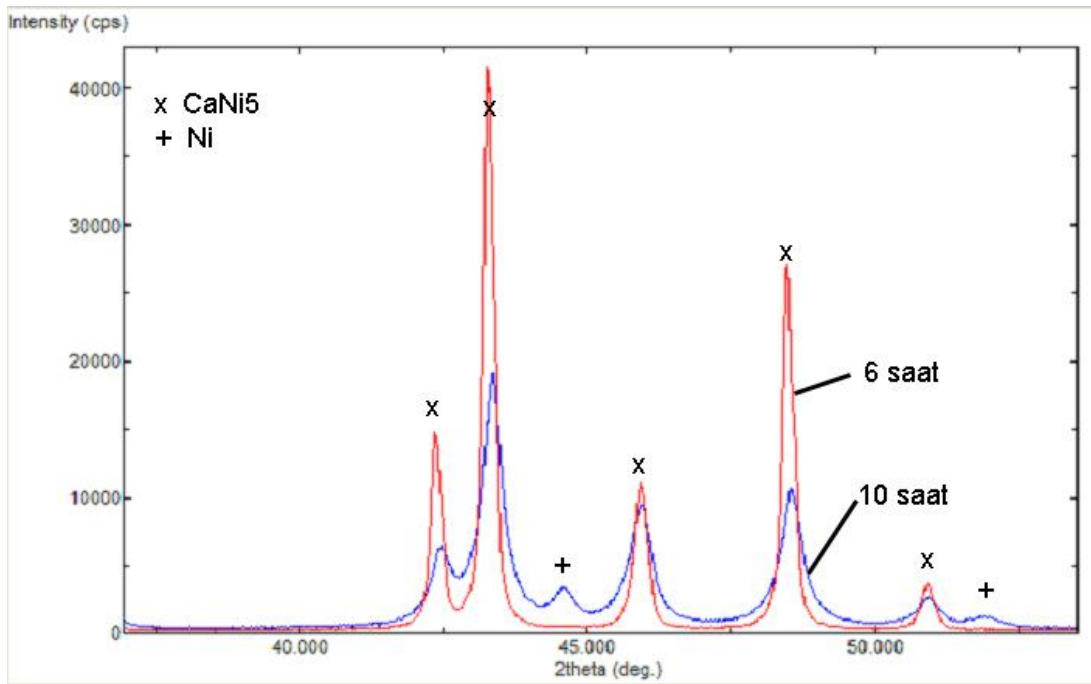
Şekil 22.2 saat süre ile 200 devir/dak' da etanol ile öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.

d(0.1): 1.209 um d(0.5): 2.773 um d(0.9): 6.940 um

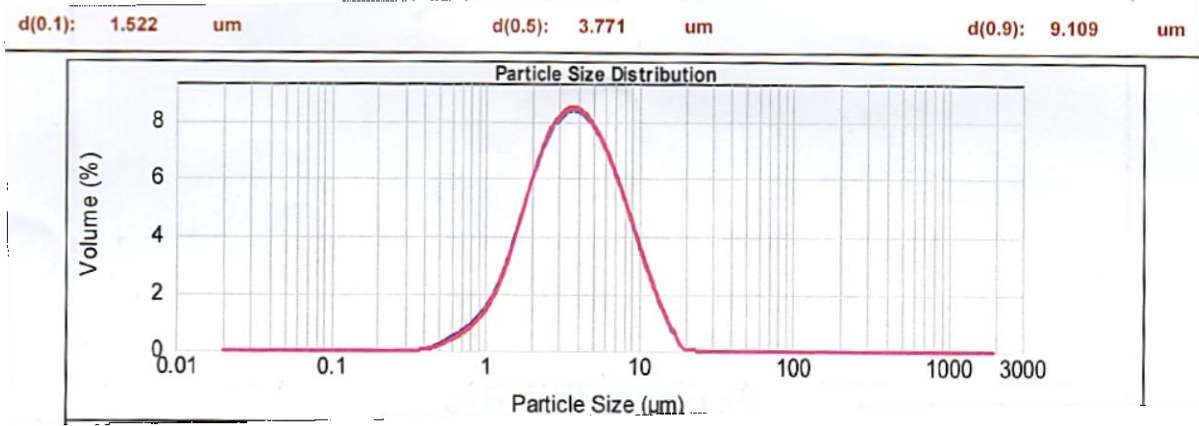


Şekil 23.10 saat süre ile 200 devir/dak' da etanol ile öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.

Etanol ile 2 saat öğütülen tozların ortalama tane boyutu 11,963 µm iken 10 saat öğütülen toz numunelerin tane boyutu ortalama 2,773 µm olarak hesaplanmıştır. Kuru olarak yapılan öğütmeye göre ıslak öğütme ile çok daha küçük tane boyutlarına ve daha dar bir parça boyutu dağılımına ulaşılmıştır. Ancak 10 saat yapılan öğütmede mikron altı parçalardan oluşan bimodal bir dağılım görülmektedir. Ayrıca 10 saat süren öğütme işleminde bir miktar kalsiyum kaybı nedeniyle metalik nikel ortaya çıkmış ve kalıntı gerilim nedeniyle fazların X-ışınları profilinde daha büyük FWHM gözlenmiştir, Şekil 24. Son olarak etanol ile 6 saat öğütme işlemleri yapılmış ve normal dağılım karakteristiğine çok yakın 1,5 µm altı ve 9 µm üstü parçacıkların tozların hacimce %10' luk dilimde olduğu ortalamanın 4 µm civarında olduğu bir dağılım elde edilmiştir, Şekil 25. Deneylerin tekrar edilebilirliği açısından öğütme çalışmaları bir kaç kere tekrar edilmiş ve hem faz analizi hem de parça boyutu açısından oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bundan sonraki bütün çalışmalarda üretilen malzeme etanol ile 6 saat boyunca 200 devir/dak ile öğütülmüştür.



Şekil 24. Etanol ile 10 saat (mavi) ve 6 saat (kırmızı) öğütülmüş alaşım katkısı olmadan üretilmiş CaNi₅ bileşiğinin X-ışınları diyagramı.



Şekil 25. 6 saat süre ile 200 devir/dak' da etanol ile öğütülmüş tozun tane boyutu analizi.

3.2.3. Yapısal Karakterizasyon

Üretilen alaşımların, X-Işınları Kırınım (XRD) cihazı ile difraktogramları 2 theta 10-90° arasında 2°/dak ile çekilmiştir. Kırınım diyagramları Pearson Kristal Yapı veri bankasındaki fazların bilgileriyle karşılaştırılmış ve tespit edilen fazların kristal yapı bilgileri veri tabanından alınarak, MAUD programına yüklenmiştir. Bu program ile Rietveld yöntemi kullanılarak fazların nicelik analizi yapılmıştır. Ayrıca hem mikroyapı tespiti hemde kimyasal analiz amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS cihazları kullanılmıştır. Bu bileşikler ve yapısal karakterizasyon sonuçları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

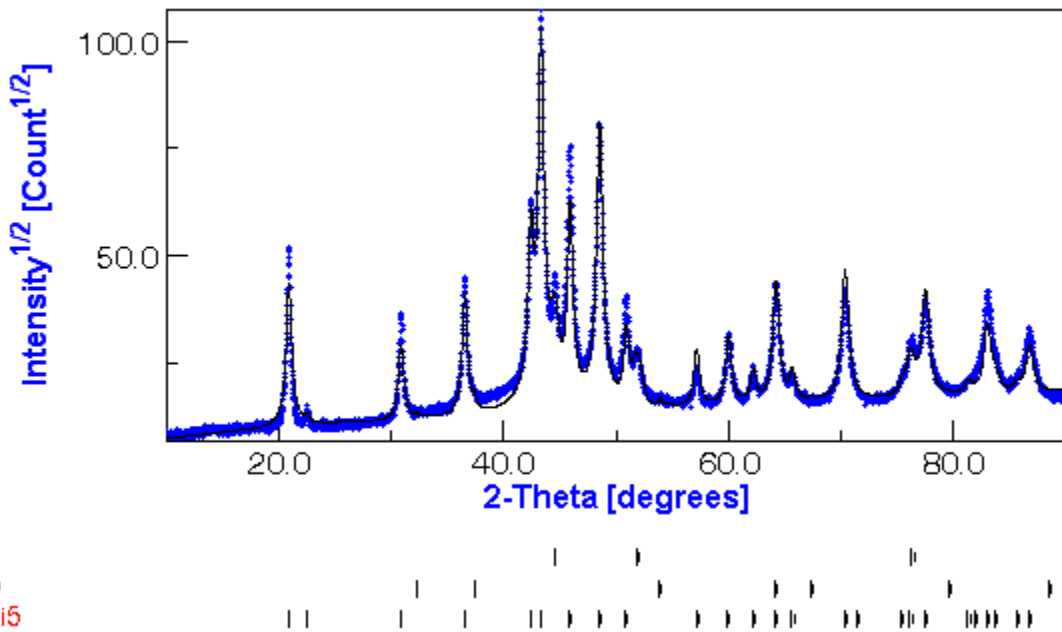
XRD sonucunda elde edilen veriler Tablo 19' de gösterilmiştir. Ayrıca Rietveld analizi sonuçlarından bazıları Şekil 26 – 28' de verilmiştir. Rietveld yöntemi sonucu deneysel-teorik uyum değeri (%Rw) bütün alaşımlar için %15 altında çıkmıştır. Alaşım elementi eklenmeden yapılan bileşik üretimi sonucu yaklaşık olarak ağırlıkça %99 saflıkta CaNi_5 bileşiği üretilebilmiştir. Alaşım elementi eklenen üretimlerde ise alaşımsız bileşiğe oranla artan oranlarda metalik Ni ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra bazı alaşımlarda değişen oranlarda Ca_2Ni_7 ve CaNi_3 fazları da görülmektedir. Rietveld analizi sonucu, CaNi_5 fazının elde edilen kafes parametreleri de Tablo 20' de verilmiştir. Görüldüğü üzere bütün alaşımlı bileşiklerde CaNi_5 fazının özellikle a kafes parametresinde bir miktar artış gözlenmektedir. En büyük artış Sn elementiyle yapılan alaşımlandırmada elde edilmiştir. c parametresi ise alaşım elementlerine göre hem azalan hem de artan bir eğilim göstermiştir.

Alaşımsız numunenin genel mikro yapı SEM görüntüleri Şekil 29' da verilmiştir. Şekil 25' deki parça boyutu dağılımına paralel olarak parça boyutunun 10 µm' nin altında olduğu görülmüştür. Bu numunede farklı bir çok yerden alınan EDS analizleri sonucu bulunan kimyasal kompozisyon Tablo 21' te verilmektedir. Buna göre amaçladığımız ağırlıkça Ca yüzdesinden yaklaşık olarak %0.6 daha az bir değer elde edilmiştir. Bu da numunede ağırlıkça %1 kadar var olan metalik nikelin varlığını açıklamaktadır.

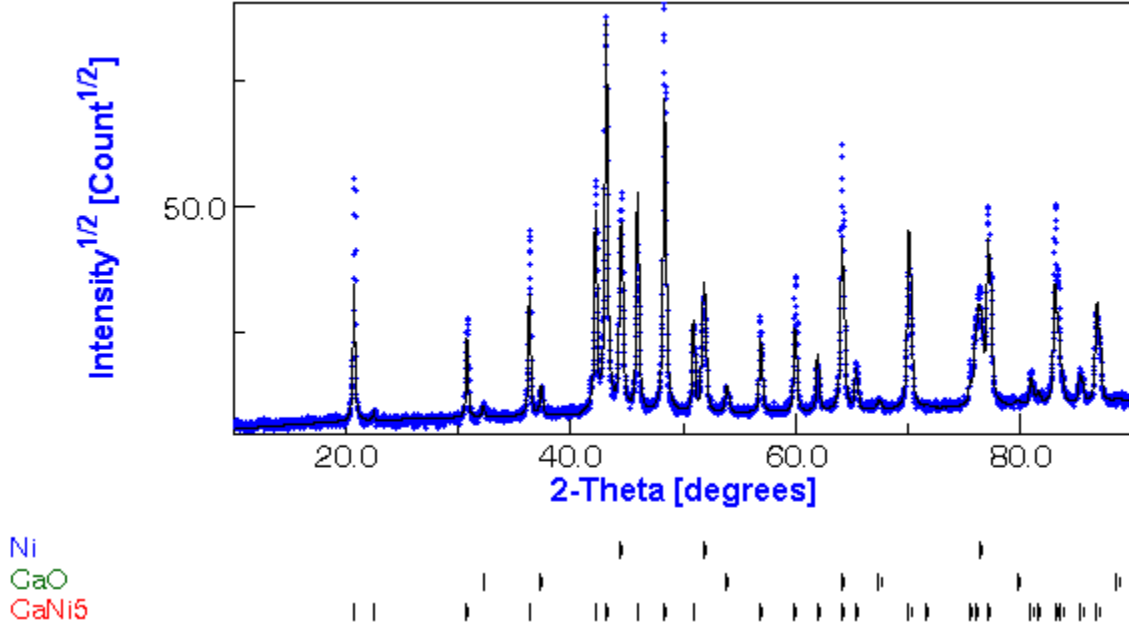
Si elementi katkısı yapılan malzemede Rietveld analizi sonucunda %83,5 oranında CaNi_5 , %13,87 Ni ve %2,62 CaO olduğu tespit edilmiştir. Bu numunenin genel mikro yapı SEM görüntüleri Şekil 30' da verilmiştir. Parça boyutu için SEM fotoğrafları üzerinden yapılan ölçümlerde ortalama parça boyutunun 4-5 µm olduğu görülmüştür. Genel ve parça üzerinden alınan kimyasal analizlerde nispeten homojen bir kimyasal yapı tespit edilmiştir.

Tablo 19. Üretilen alaşımlardaki Rietveld faz analizi sonuçları.

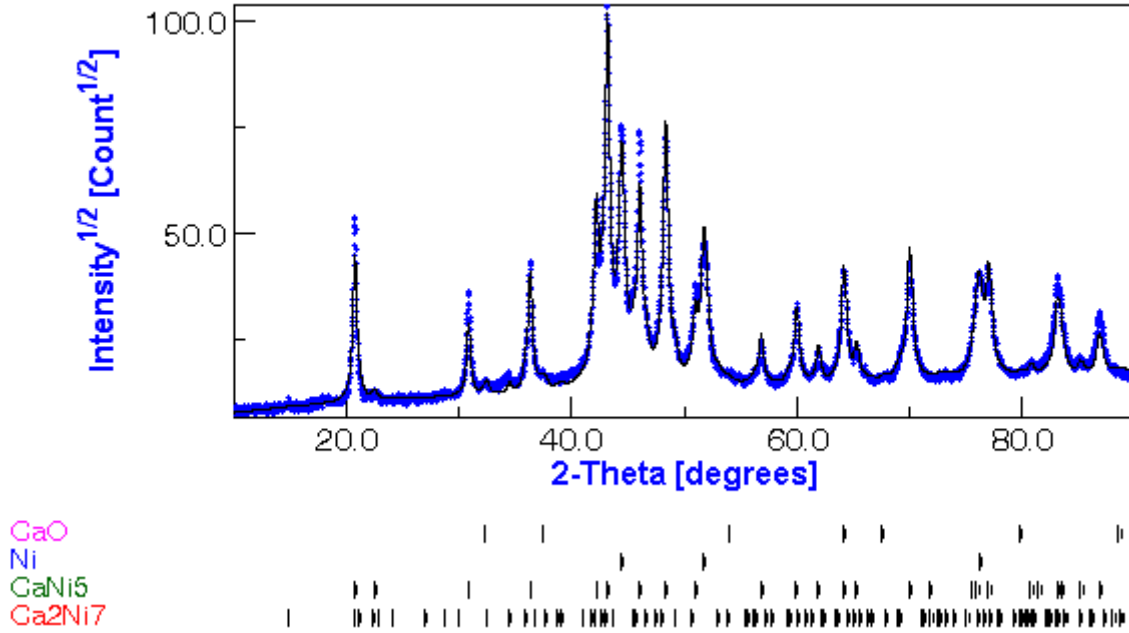
Numune	CaNi ₅ (% ağır)	Ca ₂ Ni ₇ (% ağır)	CaNi ₃ (% ağır)	CaNi ₂ (% ağır)	Ni (% ağır)	CaO (% ağır)	NiO (% ağır)
Alaşımsız	98,80	-	-	-	0,95	0,25	-
Si	83,50	-	-	-	13,87	2,62	-
Sn	85,65	-	-	-	13,31	1,02	-
Al	66,11	11,76	-	-	21,75	2,18	-
Zn	77,28	-	-	-	22,19	0,51	-
Y	66,40	-	-	-	33,07	0,52	-
Sm	63,91	-	-	-	35,66	0,41	-
Mn	95,74	-	-	-	4,180	-	0,08
Cu	98,88	-	-	-	0,96	0,16	-
Cr	24,07	38,80	4,28	-	32,85	-	-
Mg	72,91	24,84	-	-	2,25	-	-
Fe	45,92	-	31,07	-	-	1,30	-
Dy	49,70	-	-	-	50,08	0,22	-
V	23,41	35,89	-	-	40,69	-	-
Ti	52,78	4,82	-	-	42,40	-	-
Hf	22,93	25,39	-	-	51,66	-	-
Er	36,76	-	-	-	63,24	-	-



Şekil 26. Alaşımsız bileşiğin Rietveld analizi.



Şekil 27. Si alaşımlı bileşiğin Rietveld analizi.



Şekil 28. Al alaşımlı bileşiğin Rietveld analizi.

Yapılan EDS analizi sonuçlarına göre, eklenen Si elementi istenildiği gibi Ni elementi ile yer değiştirdiği ve bu nedenle Ni oranlarında bir miktar düşüş tespit edilmiştir. Noktasal olarak parçalar üzerinden alınan analizlerde küçük oranda farklı sonuçlar elde edilmiş olsa da genel olarak bütün parçalarda Si elementi görülmüş ve genel yapıdan alınan analize göre % 2,74 atomik oran ile eklenmiş olan Ni miktarına yakın bir değer bulunmuştur.

Tablo 20. Numunelerdeki CaNi₅ fazının kafes parametreleri.

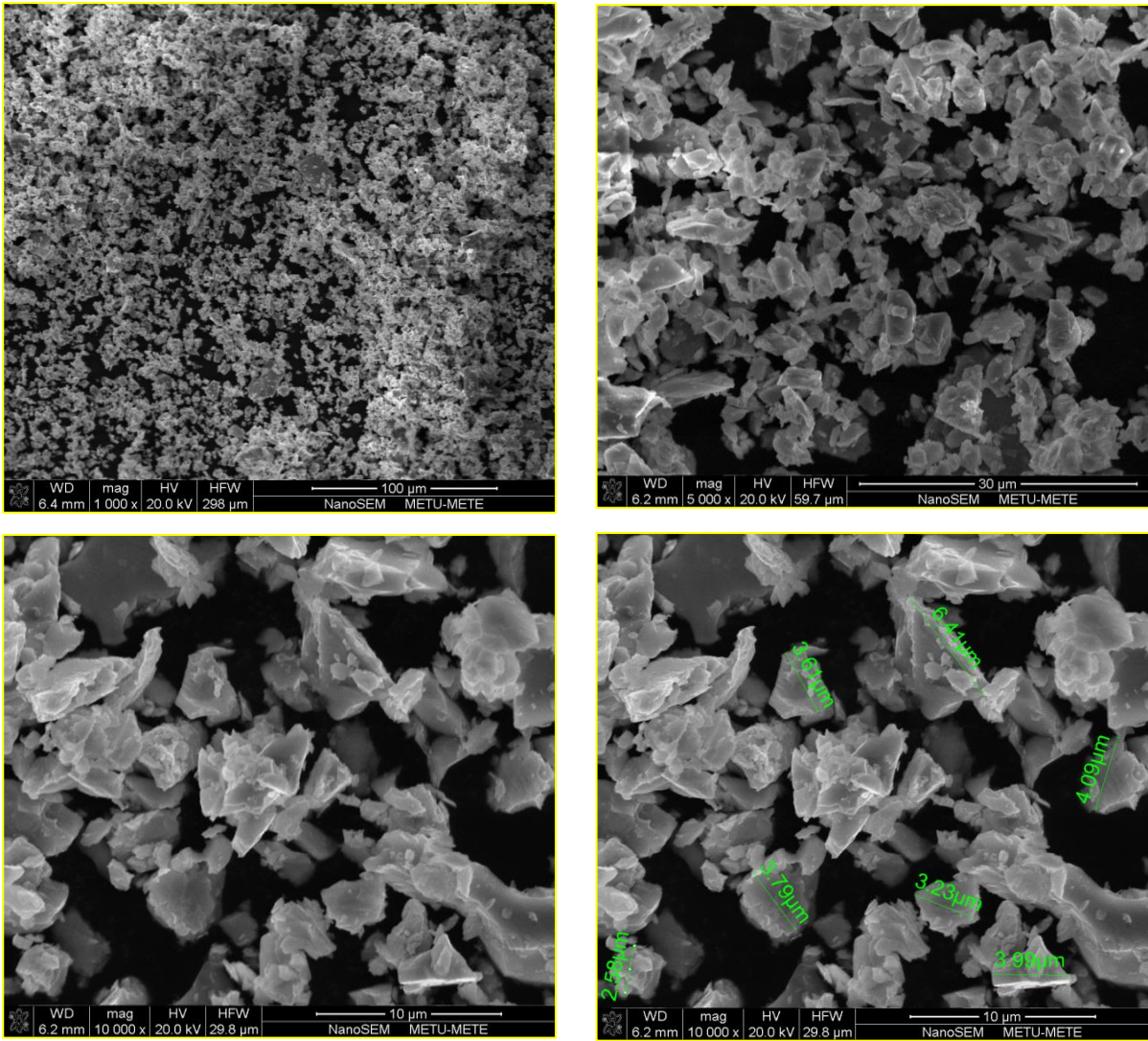
Numune	a (Å)	c (Å)	Numune	a (Å)	c (Å)	Numune	a (Å)	c (Å)
Alaşımsız	4,932	3,964	Sm	4,945	3,953	V	4,951	3,941
Si	4,943	3,949	Cu	4,948	3,952	Ti	4,937	3,955
Sn	4,975	3,969	Cr	4,953	3,942	Hf	4,924	3,980
Al	4,956	3,949	Mg	4,933	3,968	Er	4,918	3,958
Zn	4,957	3,954	Fe	4,953	3,941	Mn	4,923	3,969
Y	4,936	3,952	Dy	4,936	3,951			

Tablo 21. Üretilen bilyelerin EDS ile tespit edilen kimyasal kompozisyonları.

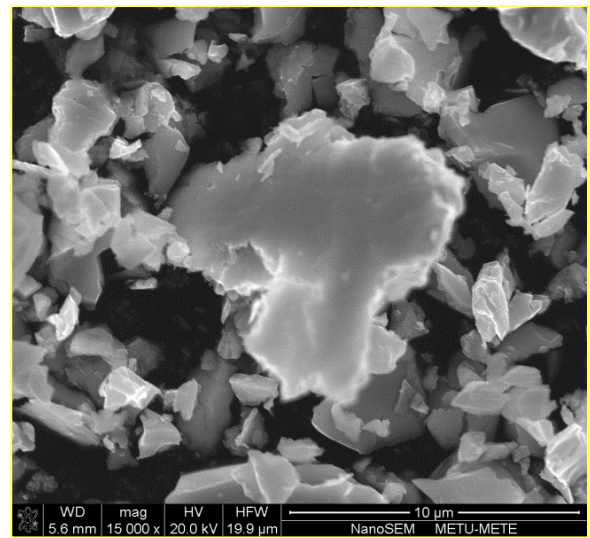
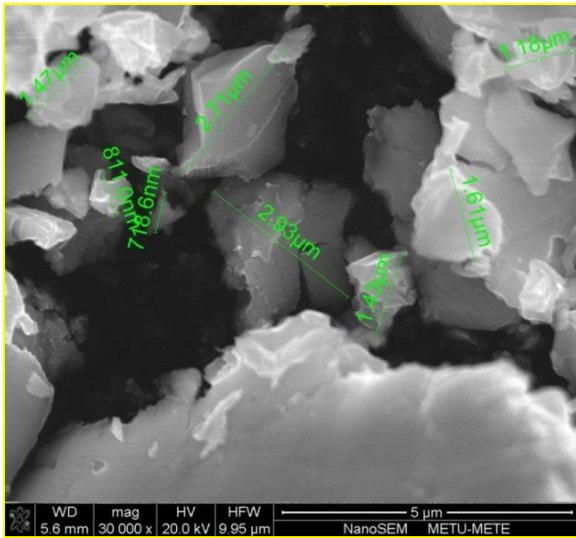
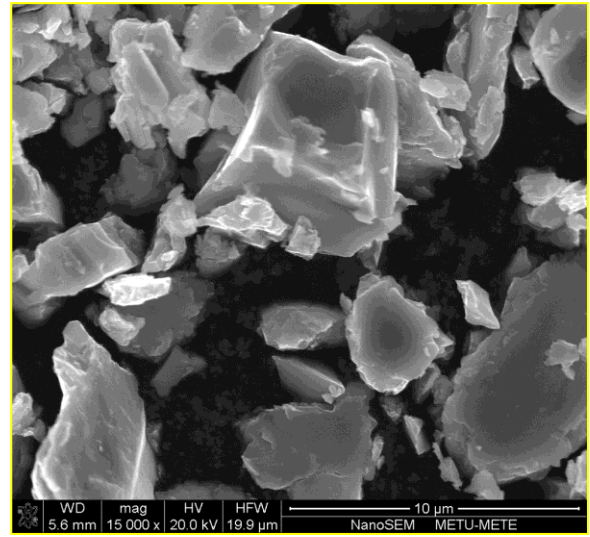
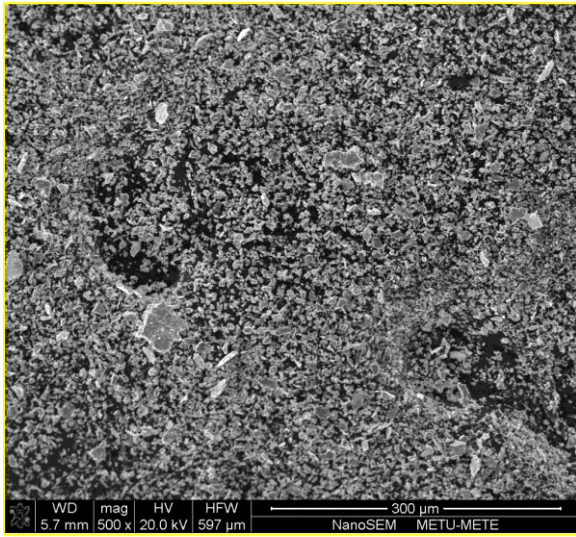
Alaşım Elementi (M)	Ca at%	Ni at%	M at%
Alaşımsız	16,33	83,67	-
Mn	15,33	82,65	2,02
Sm	13,39	84,03	2,58
Sn	14,45	83,06	2,49
Al	12,19	84,6	3,21
Y	14,58	83,46	1,96
Cu	15,12	81,26	3,62
Si	15,01	82,25	2,74
Zn	14,81	83,59	1,6
Cr	18,46	79,89	1,65
Mg	14,9	82,56	2,54
Fe	13,34	84,42	2,24
Dy	10,01	87,6	2,39
V	17,67	80,65	1,68
Ti	12,9	85,56	1,54
Hf	12,49	84,72	2,78
Er	5,34	91,83	2,83

Alaşım elementi olarak Sn kullanılan numunede ağırlıkça %85,65 CaNi₅, %13,31 Ni ve %1,02 CaO elde edilmiştir. Genel olarak alaşım elementi katkısı olan dökümlerde Ni oranlarında bir artış görülmektedir. Bu durum, kullanılan metallerin tam çözünmesi/erimesi için döküm sıcaklığında kısmen daha uzun beklenmesi sonucu yaşanan Ca kaybından veya üçlü faz sisteminin termodinamik dengesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Hammadde miktarlarının ayarlanması ile durumun düzeltiler, ancak üretilen aktif maddenin içinde metalik Ni olması batarya özellikleri açısından sakıncalı değildir. Aksine metalik Ni, anot malzemesinin elektrik iletkenliğini ve toz parçacıkların birbirlerine olan elektrikselleştirme bağlantısını güçlendireceği için aslında önemli bir işlevi yerine getirir. Sn elementi ile dökülen alaşımın

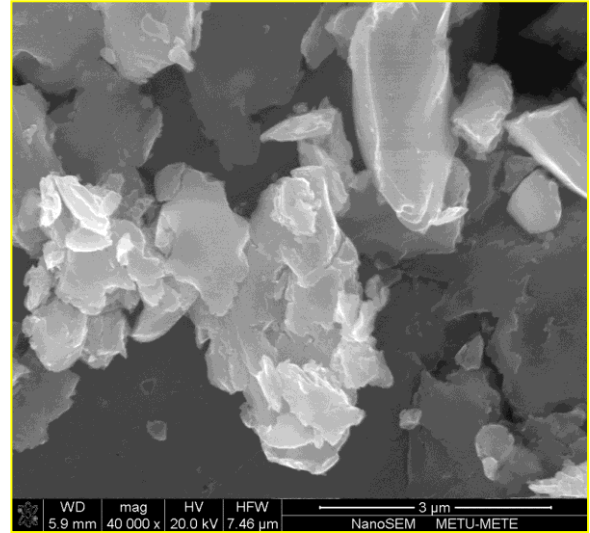
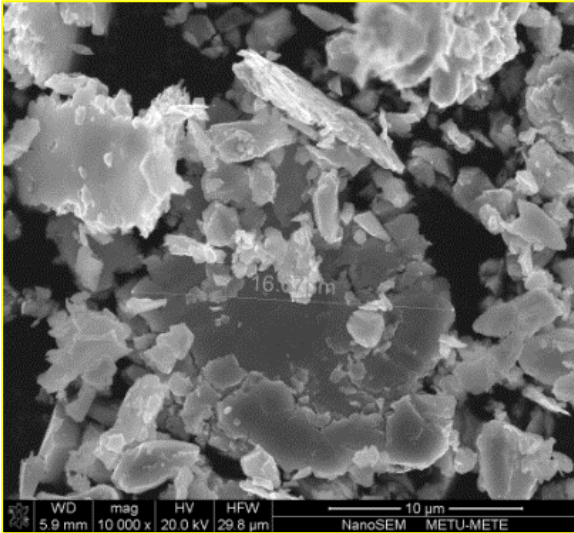
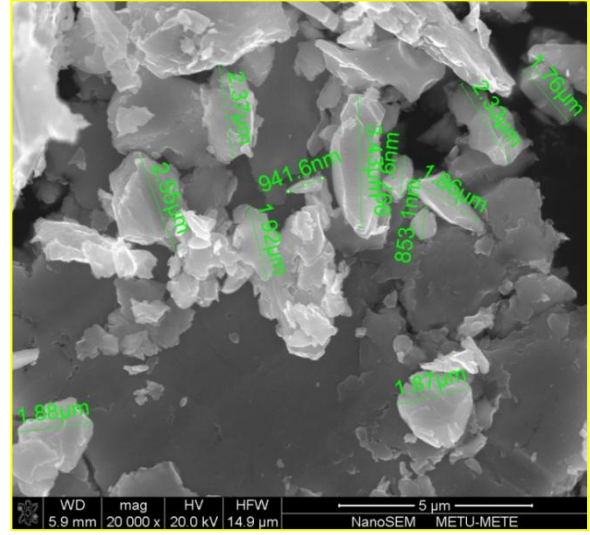
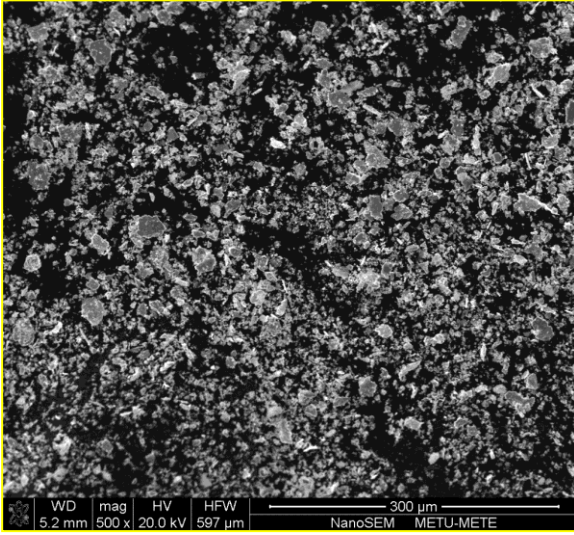
genel SEM görüntüleri Şekil 31' de verilmiştir. EDS analizi sonuçları; eklenen Sn elementi istenildiği gibi Ni elementi ile yer değiştirdiği için Ni oranları daha düşük olarak analiz edilmiştir. Noktasal olarak farklılıklar göstermekle birlikte genel olarak yapılan analizde atomik olarak %2,49 Sn atomu sisteme tespit edilmiştir.



Şekil 29. Alaşımın bileşiminin x1000, x5000 ve x10000 büyütme ölçeklerindeki genel mikro yapı görüntüleri.

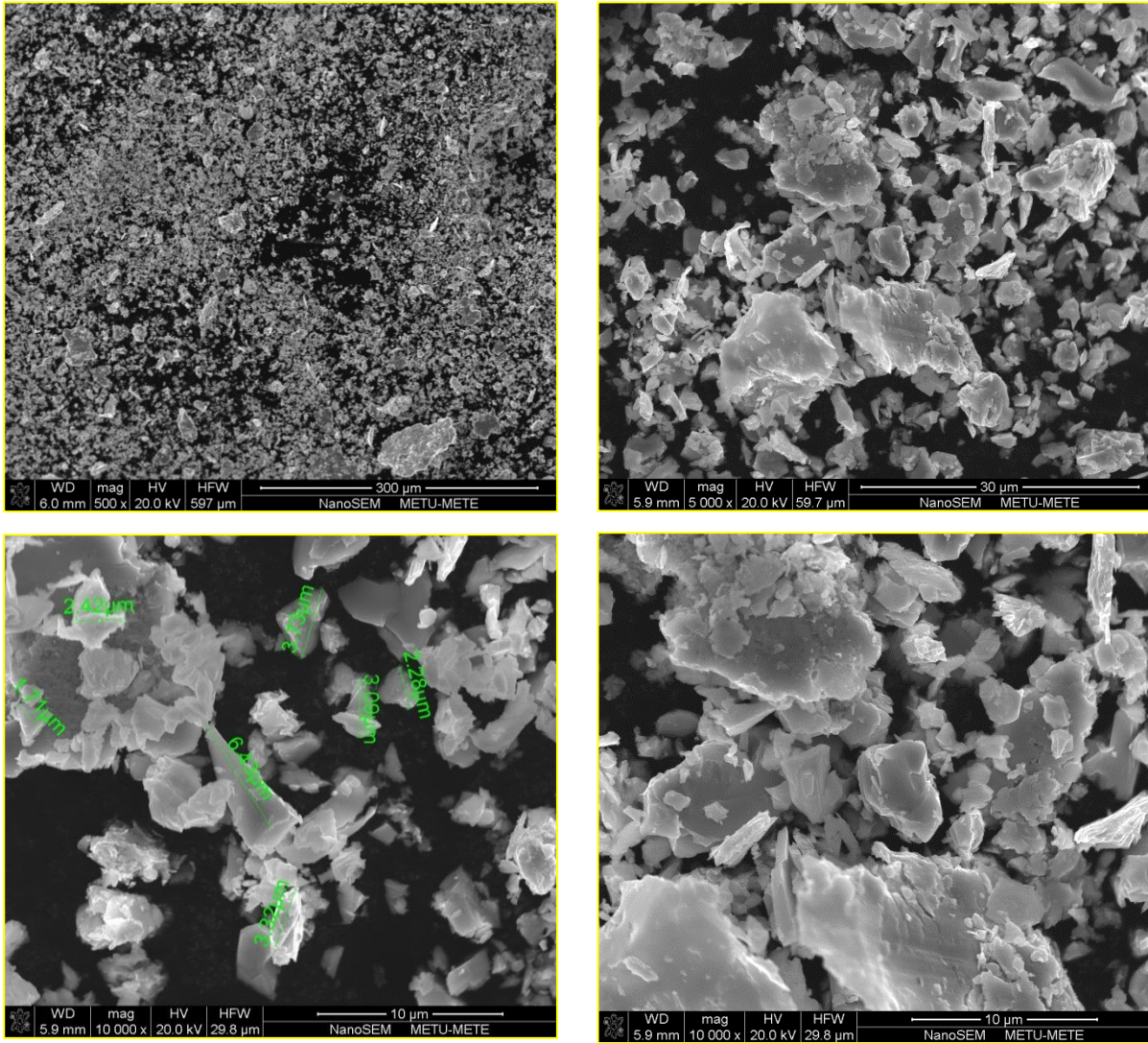


Şekil 30.Si alaşımlı bileşiğinin x500, x15000 ve x30000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



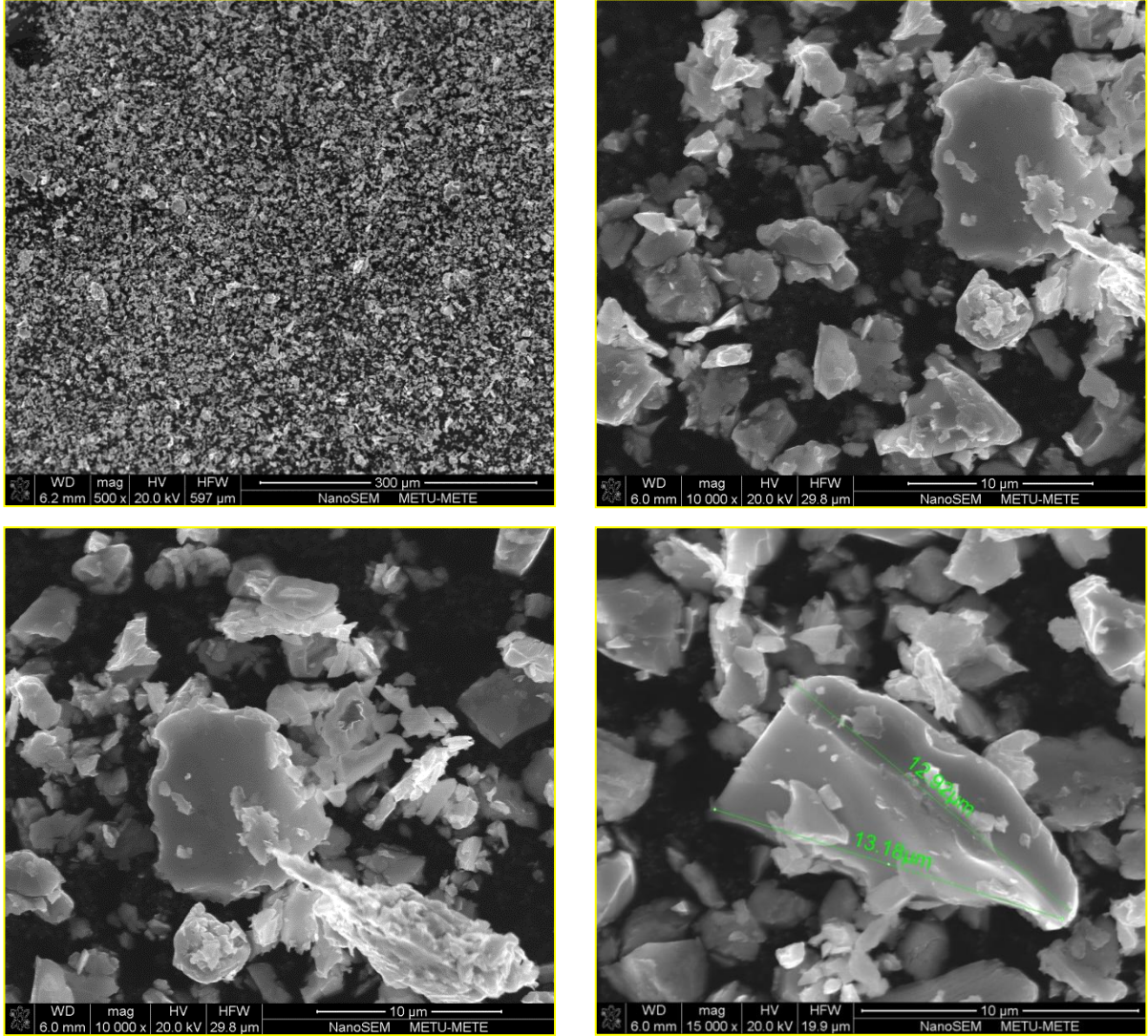
Şekil 31.Sn alaşımli bileşiminin x500, x20000 ve x40000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.

Alaşım elementi olarak Al elementi kullanılan numunede ağırlıkça %66,11 CaNi_5 , %21,75 Ni, %11,76 Ca_2Ni_7 ve %2,18 CaO elde edilmiştir. Literatürde CaNi_5 üretimine yönelik sınırlı sayıdaki makalelerden Jensen ve arkadaşlarının (Jensen ve Bjerrum 1999) yaptığı çalışmada da Ni, Al elementi ile $x=0,5-1$ oranında yer değiştirdiğinde, $\text{CaNi}_{5-x}\text{M}_x$ fazının yanı sıra sistemde Ca_2Ni_7 ve CaNi_2 fazları gözlemlenmiştir. Şekil 32' de alaşımın genel SEM görüntüleri verilmiştir. EDS analizinde; eklenen Al elementi istenildiği gibi Ni elementi ile yer değiştirdiği için Ni oranları daha düşük olarak görülmüştür. Genel analiz sonucunda Al elementi kompozisyonu atomik %3,21 olarak tespit edilmiştir.



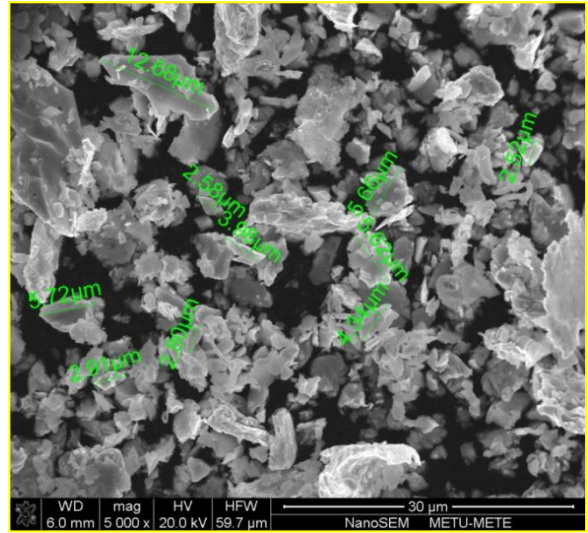
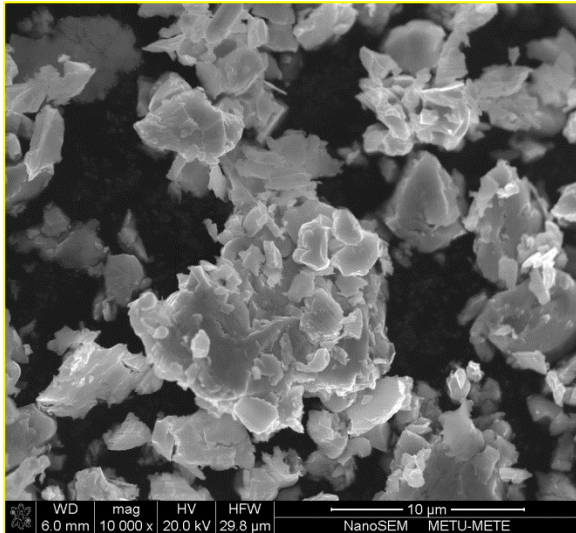
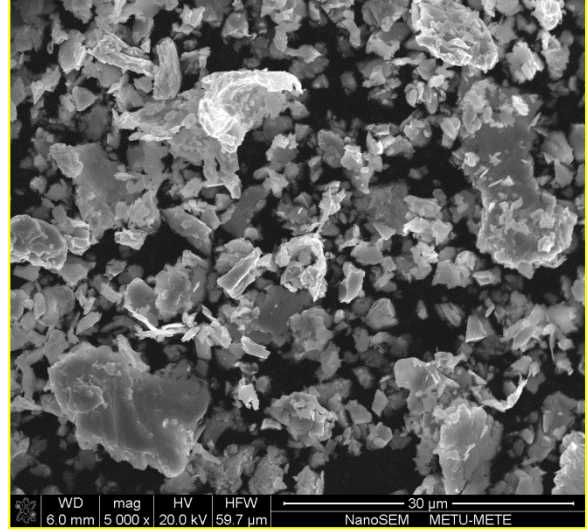
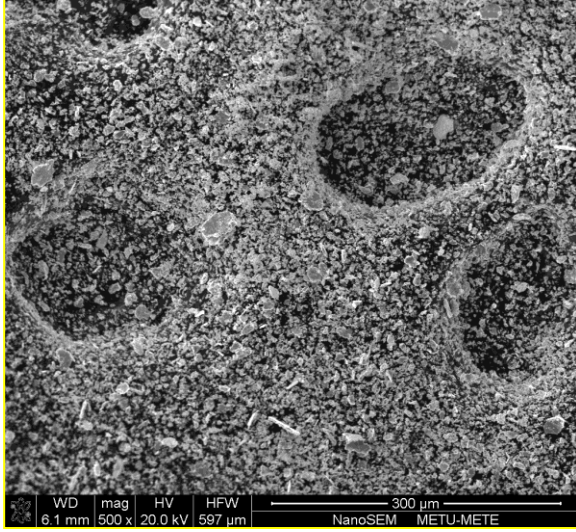
Şekil 32. Al alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x10000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.

Alaşım elementi olarak Zn elementi eklenen numunede %77,28 CaNi₅, %22,19 Ni ve %0,51 CaO elde edilmiştir. SEM fotoğrafları Şekil 33'te verilmiştir.

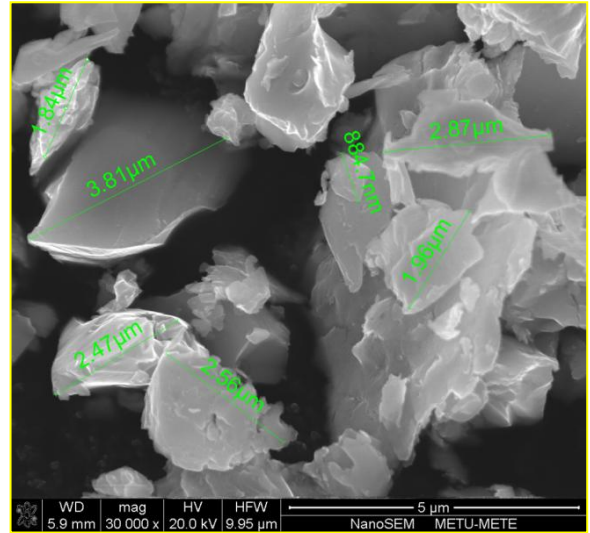
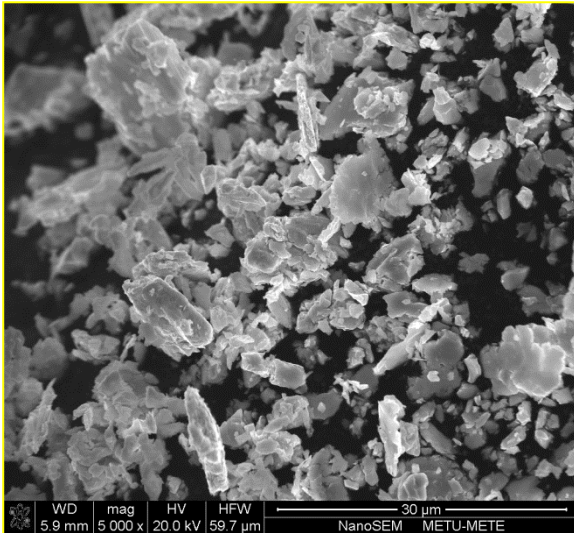
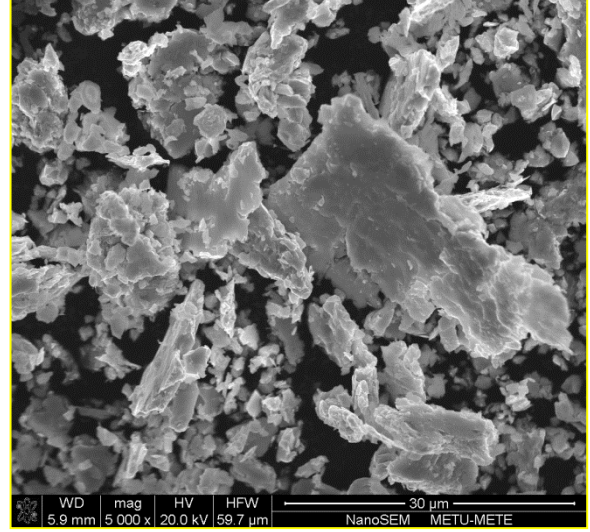
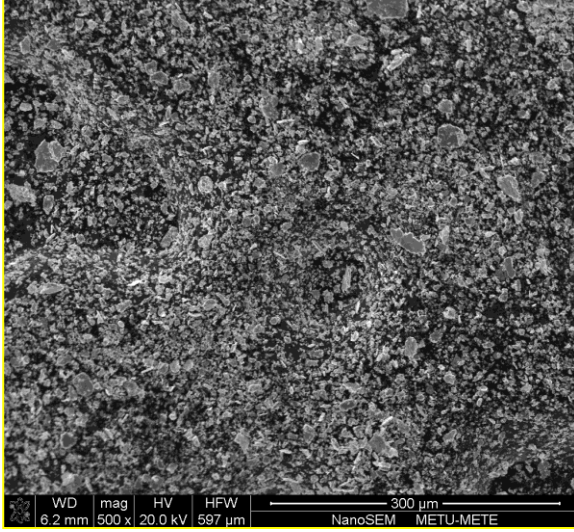


Şekil 33.Zn alaşımlı bileşiinin x500, x10000 ve x15000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.

Alaşım elementi olarak Y ve Sm elementleri kullanılan çalışmalarda, teorik çalışmalardan elde edilen sonuçlara paralel olarak alaşım elementleri Ca elementi ile yer değiştirdikleri varsayılarak katkı miktarları hesaplanmıştır. Rietveld analizi sonucunda sırasıyla itriyum ve samaryum için %66,40 ve % 63,91 CaNi₅; %33,07 ve %35,66 Ni; % 0,52 ve %0,41 CaO olarak bulunmuştur. Y ve Sm alaşımlı numunelerin nin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 34 ve 35' te verilmektedir.

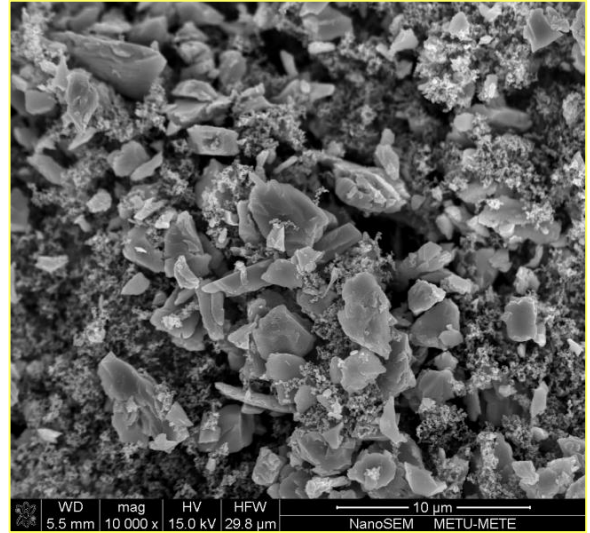
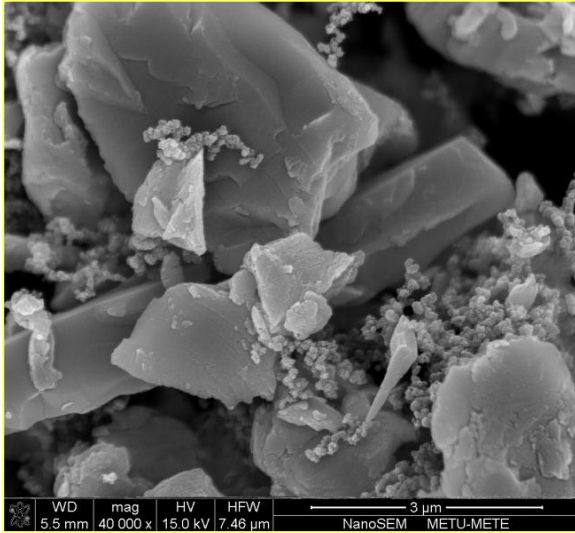
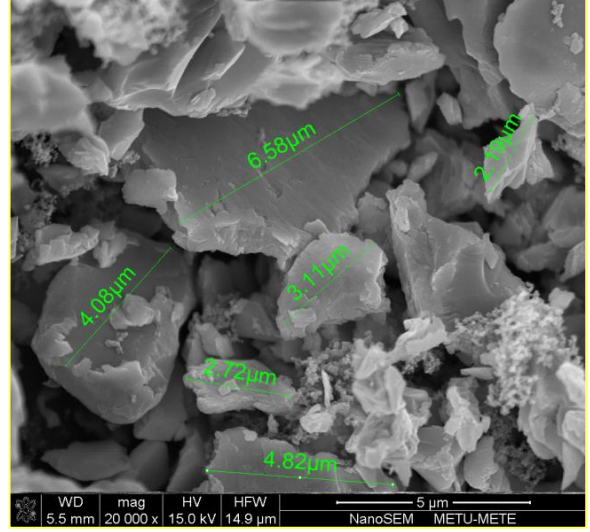
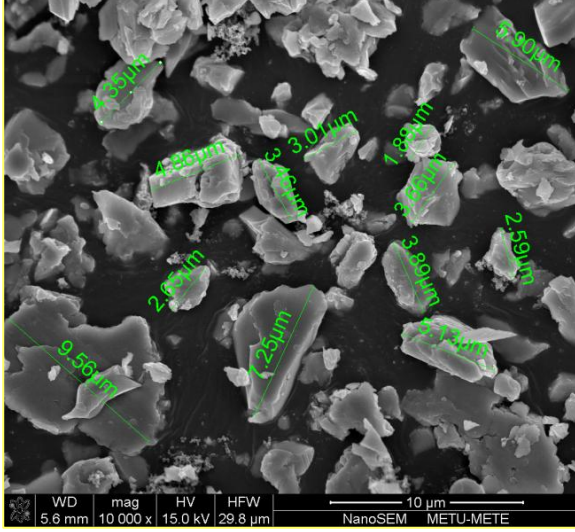


Şekil 34.Y alaşımli bileşiminin x500, x5000 ve x10000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.

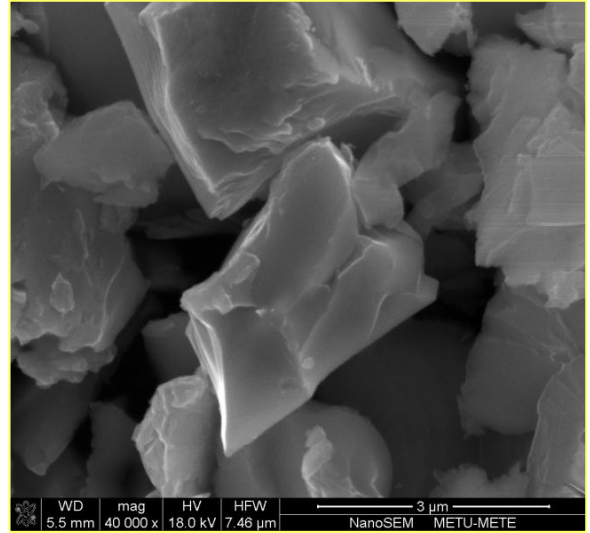
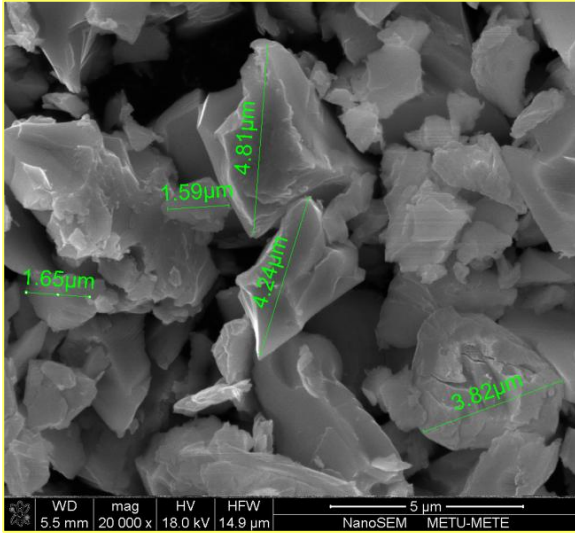
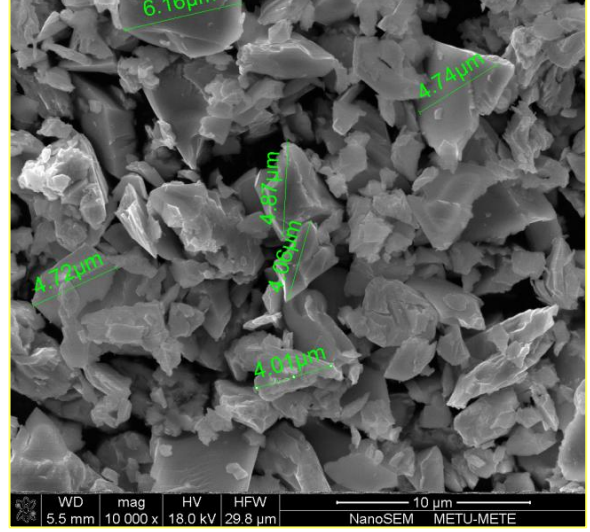
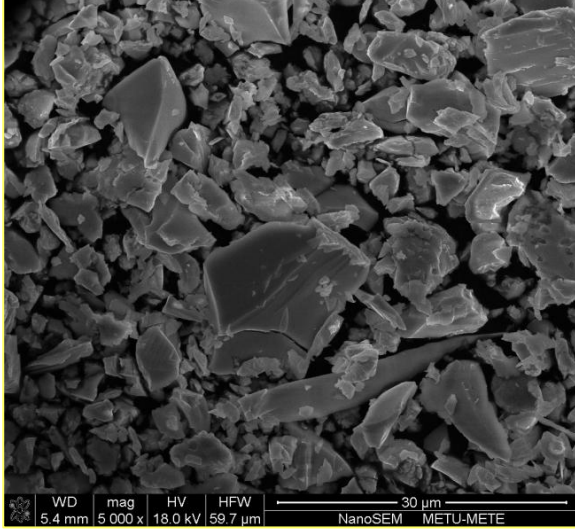


Şekil 35. Sm alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x30000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.

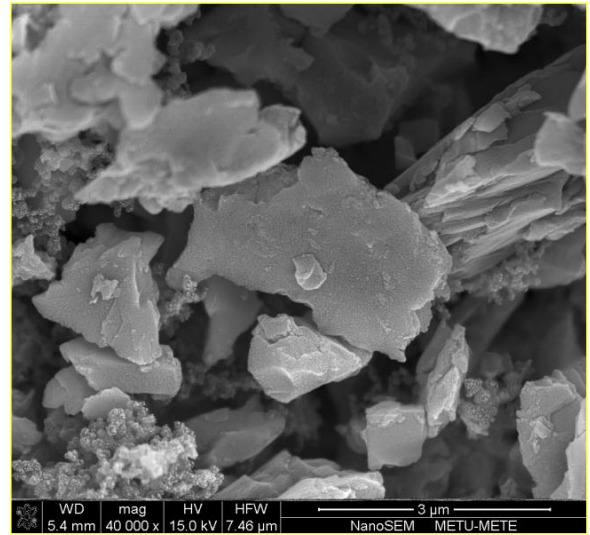
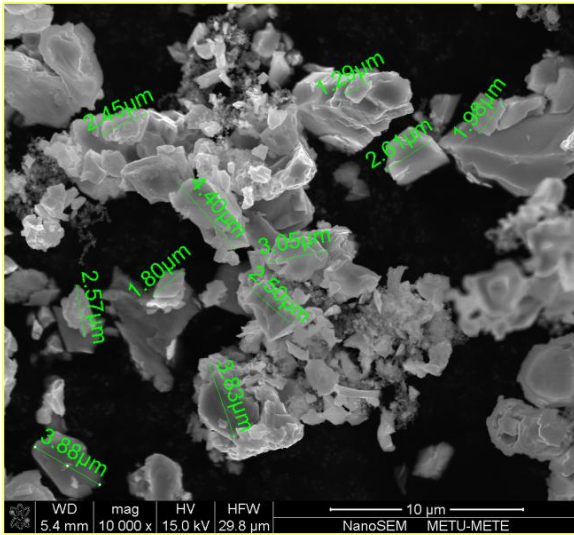
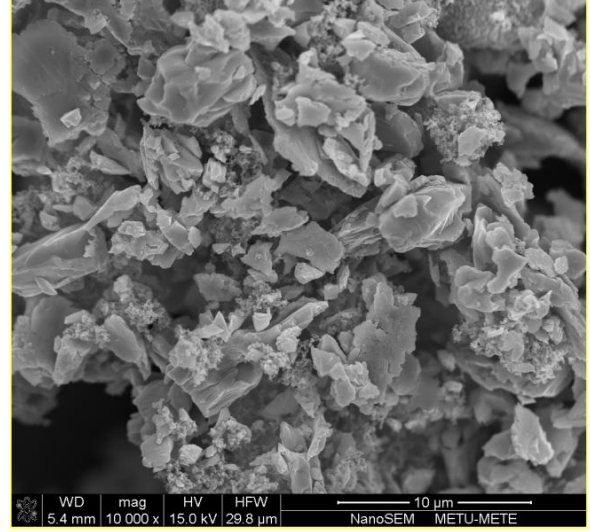
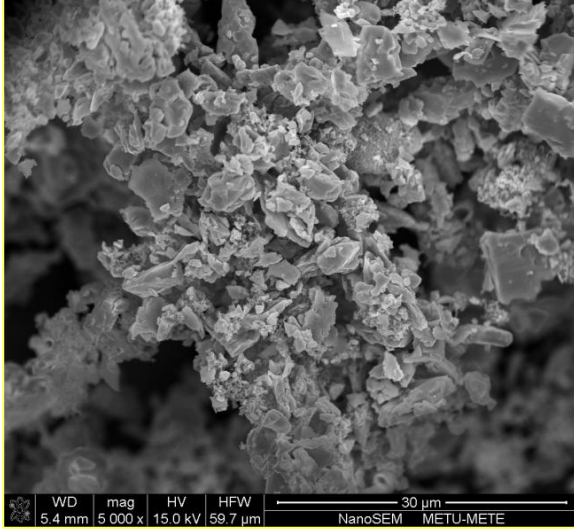
Diğer alaşım elementleri ile üretilen bileşiklerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 36-45 'da verilmektedir.



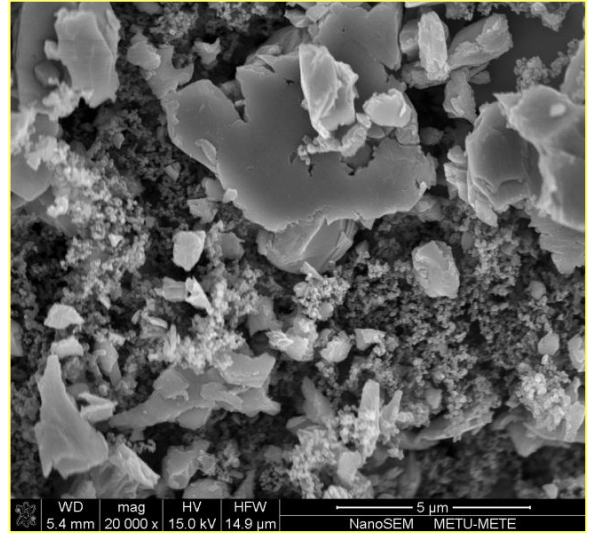
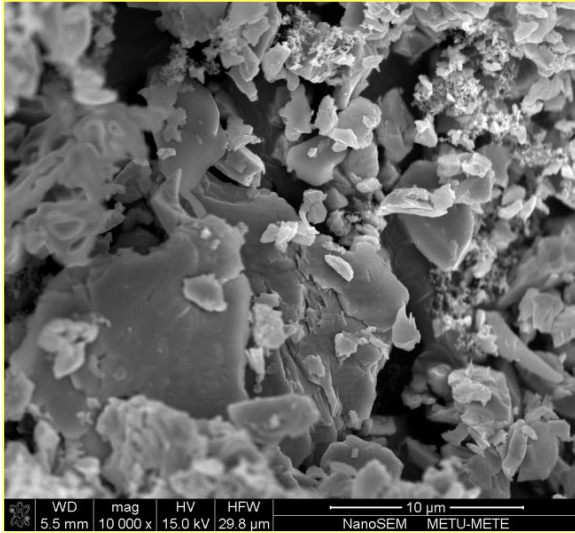
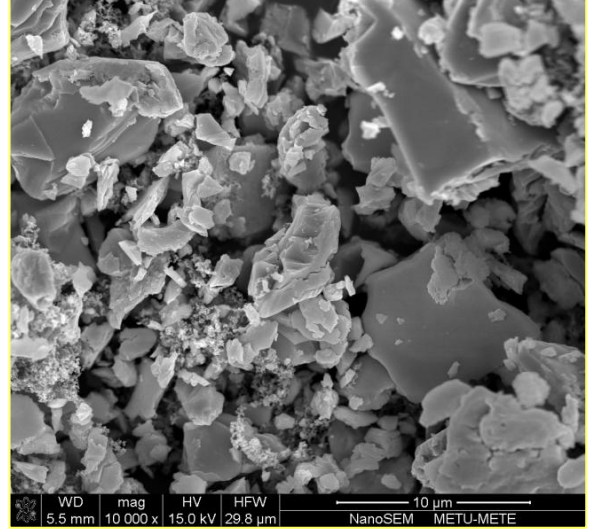
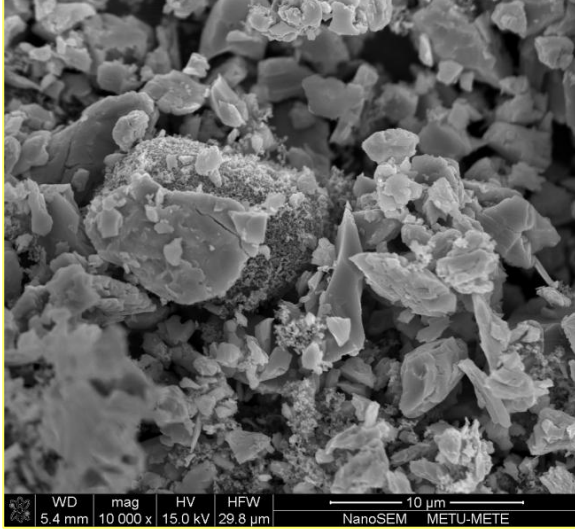
Şekil 36. Mn alaşımlı bileşiğinin x10000, x20000 ve x40000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



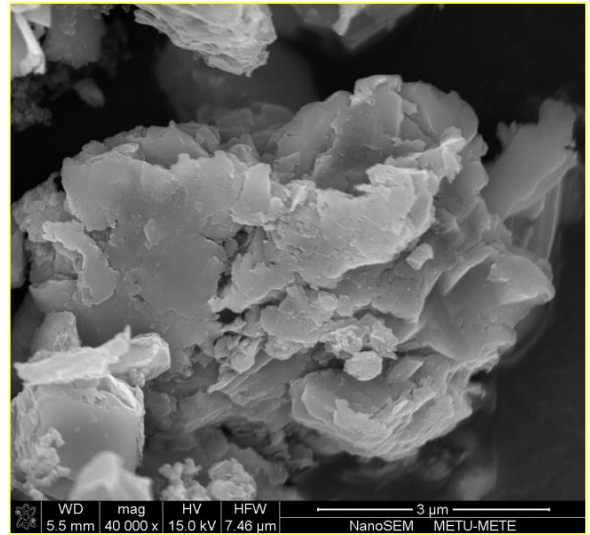
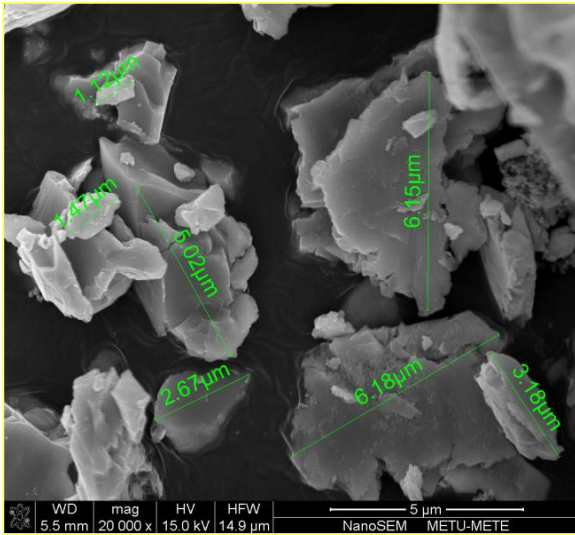
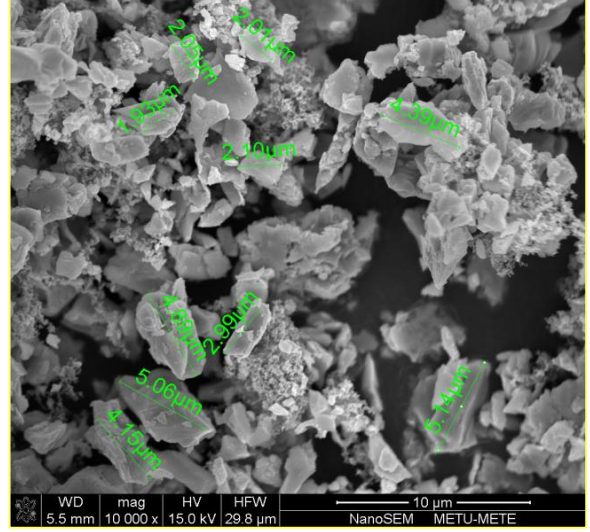
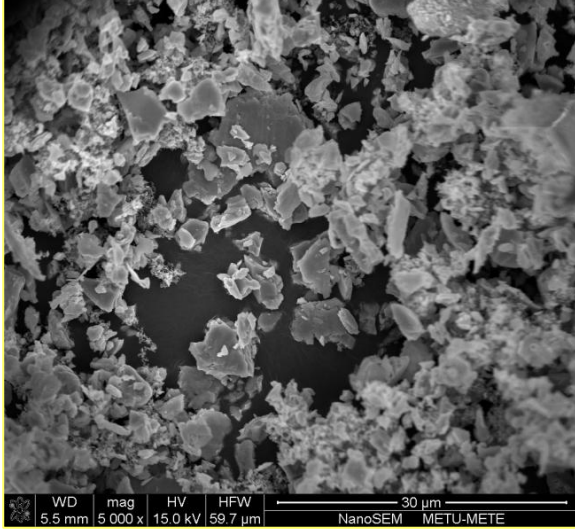
Şekil 37.Cu alaşımlı bileşiğinin x5000, x10000, x20000 ve x40000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



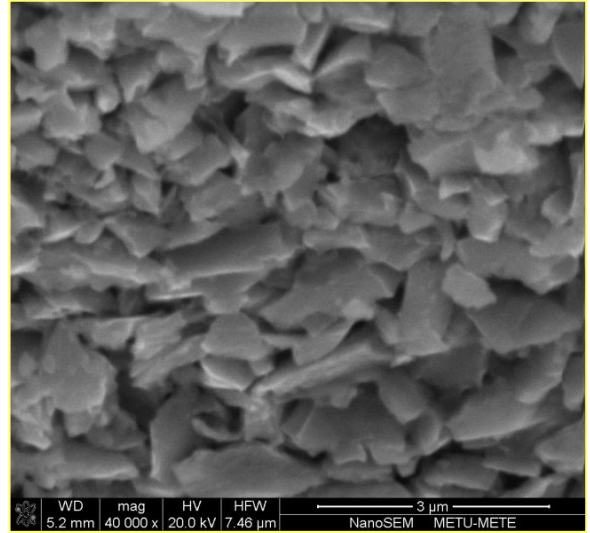
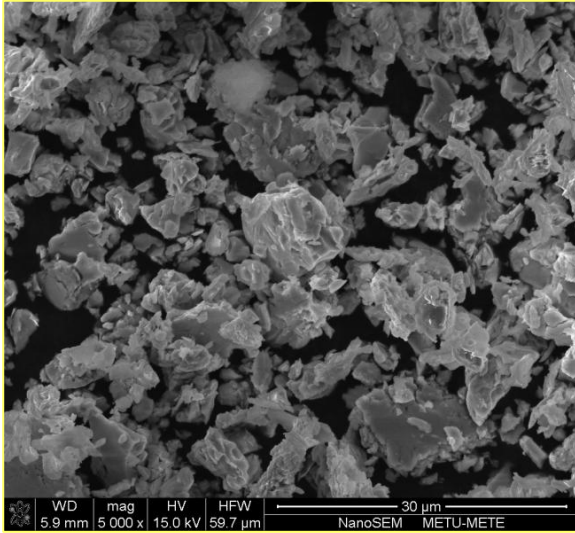
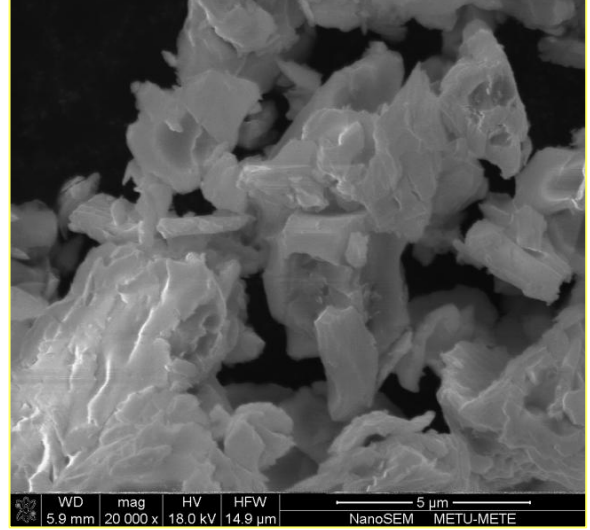
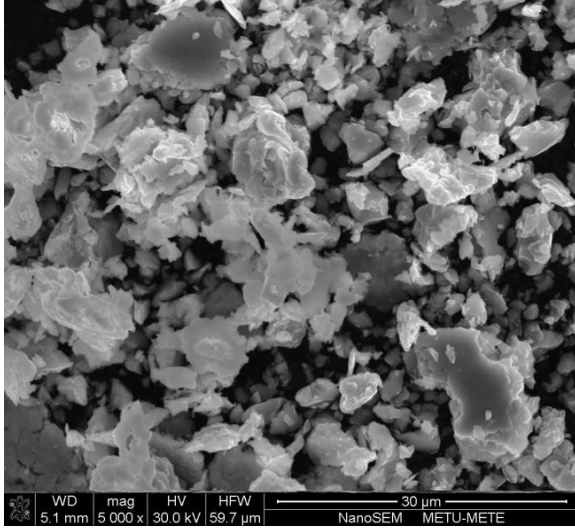
Şekil 38.Cr alaşımlı bileşiğinin x5000, x10000 ve x40000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



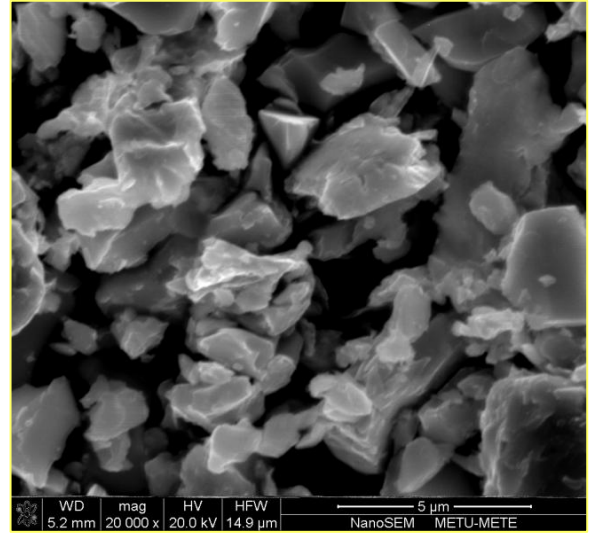
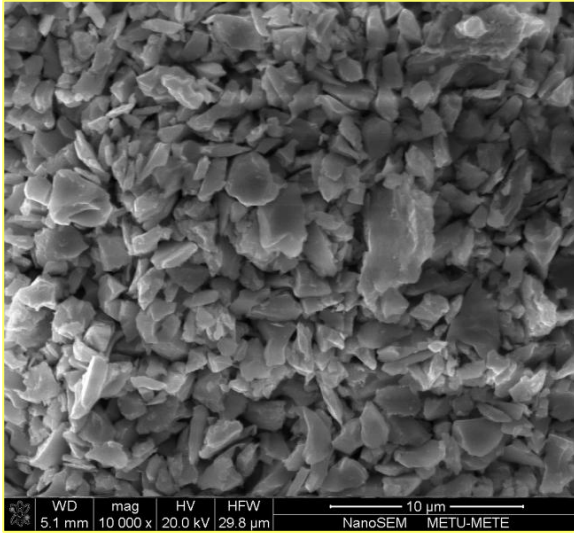
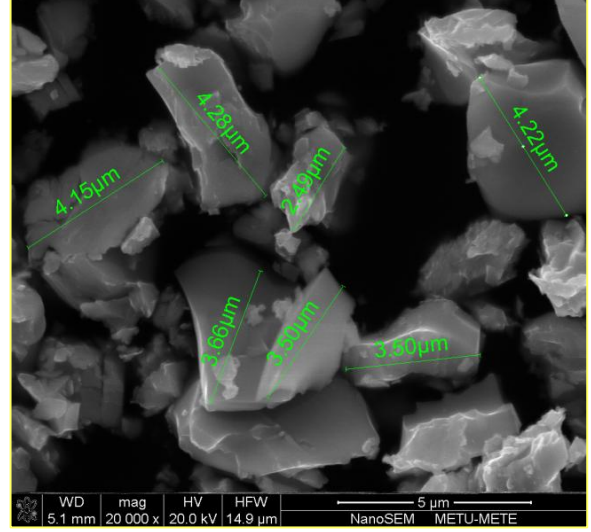
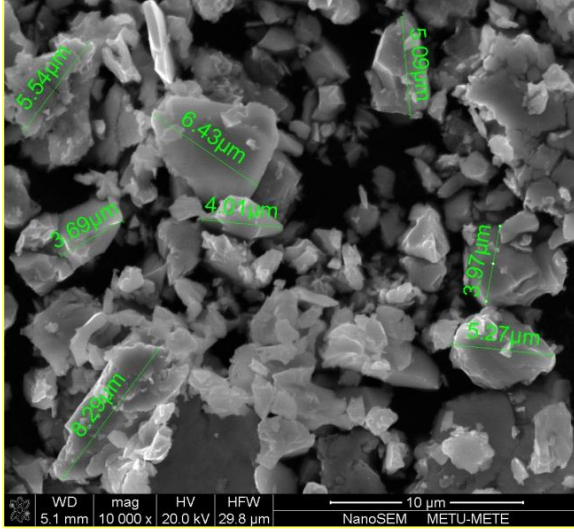
Şekil 39. Mg alaşımlı bileşiğinin x10000 ve x20000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



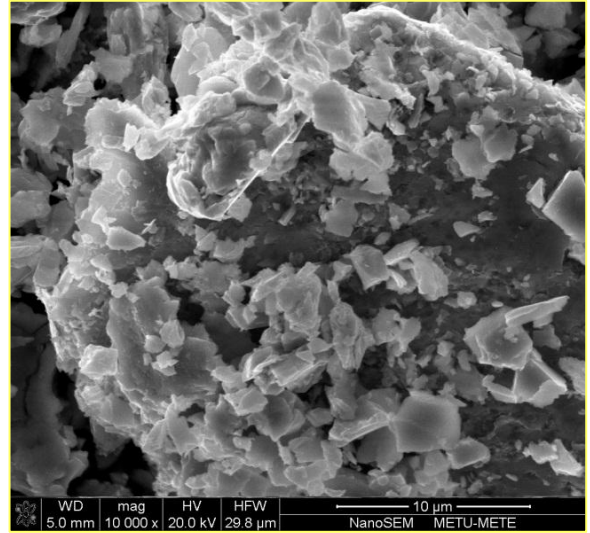
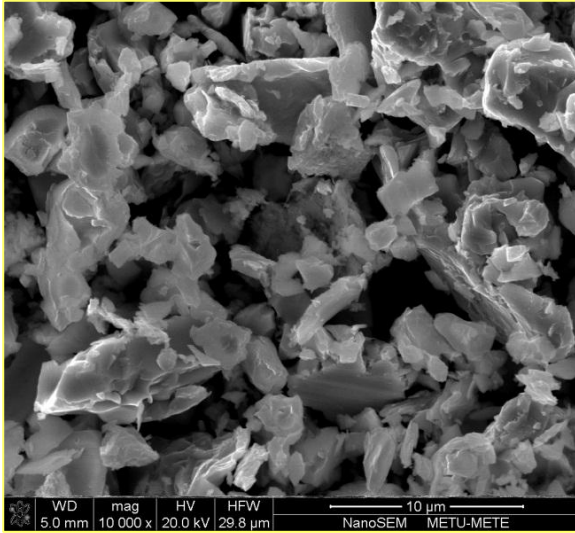
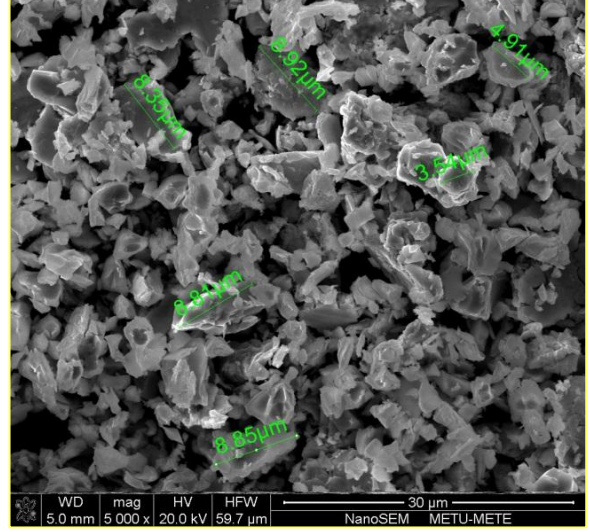
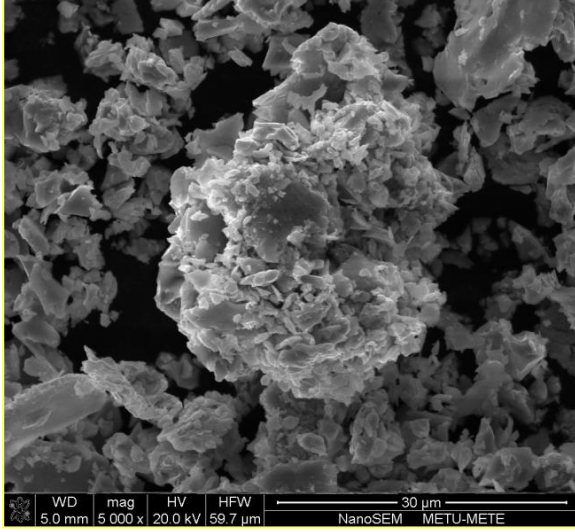
Şekil 40. Fe alaşımlı bileşiğinin x5000, x10000, x20000 ve x40000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



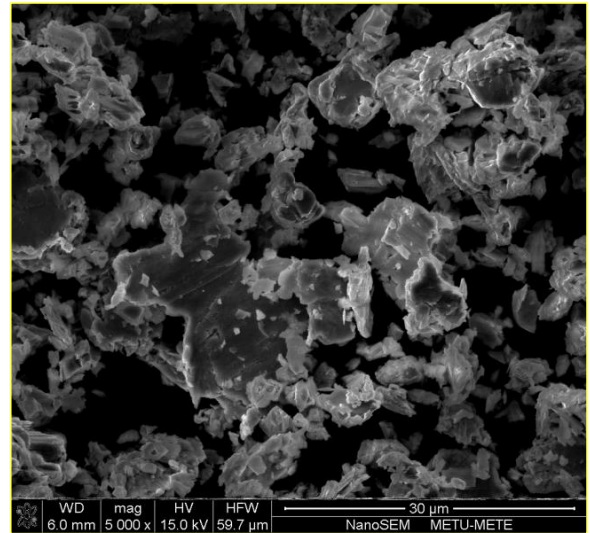
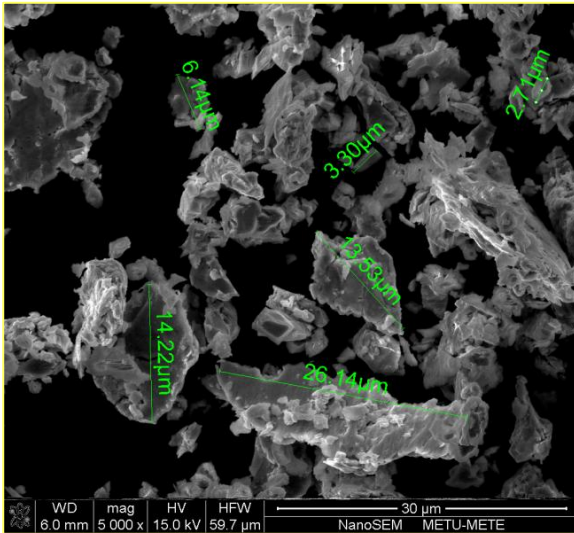
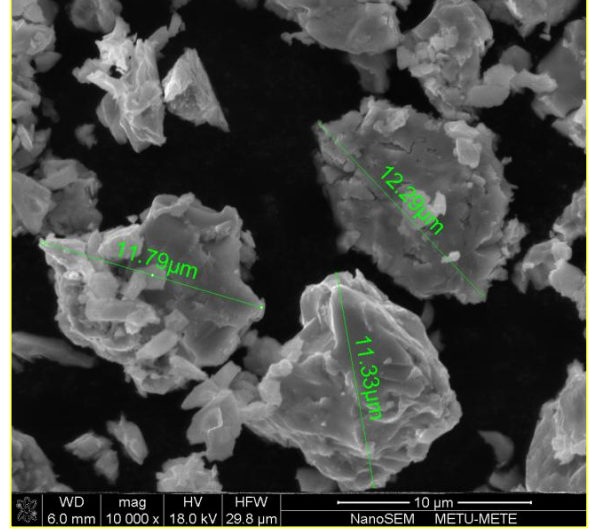
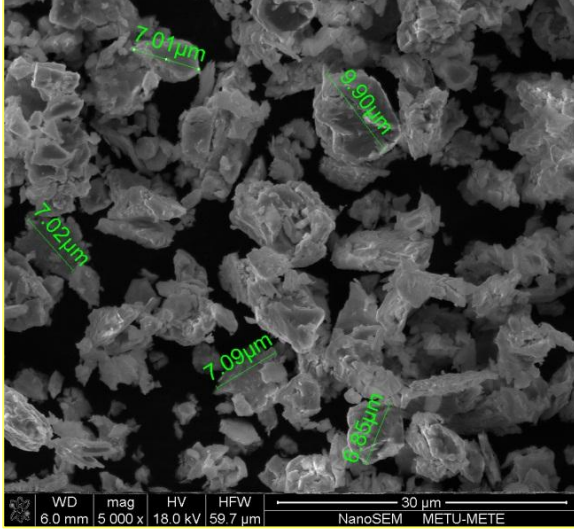
Şekil 41.Dy alaşımlı bileşiğinin x5000, x20000 ve x40000 büyütmelelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



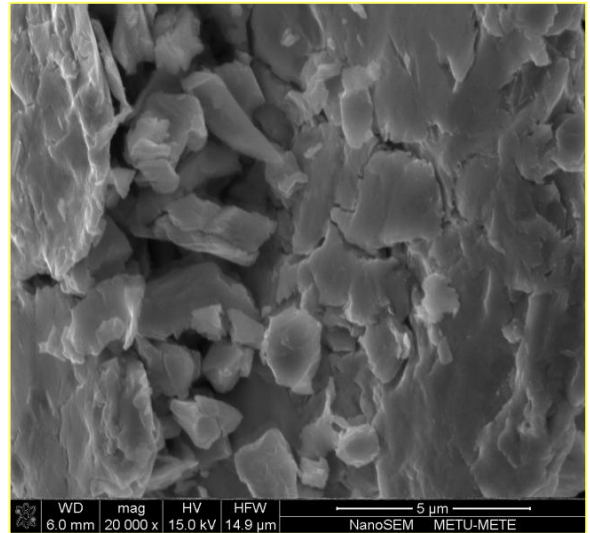
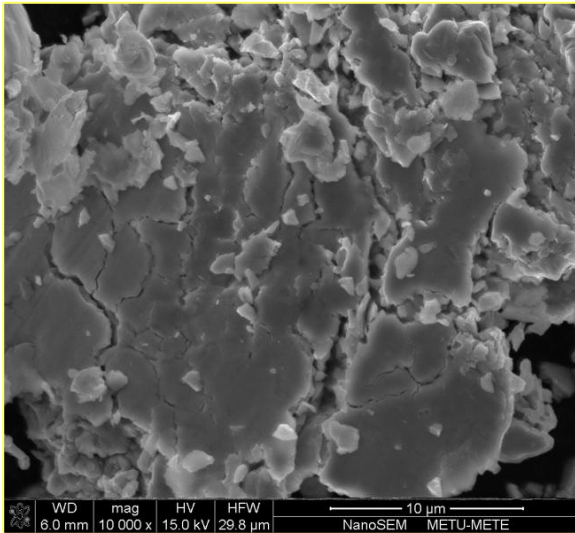
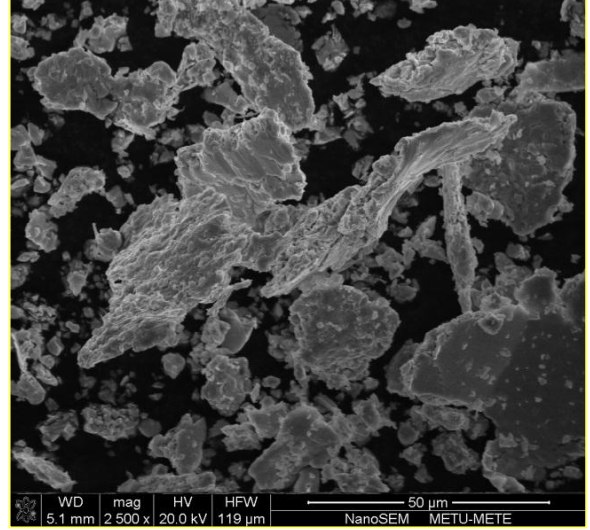
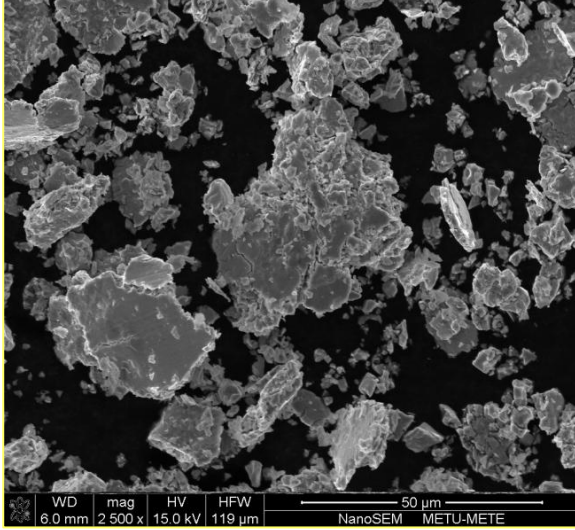
Şekil 42. V alaşım bileşiğinin x10000 ve x20000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



Şekil 43. Ti alaşımlı bileşiğinin x500, x5000 ve x10000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



Şekil 44. Hf alaşımlı bileşiğinin x5000 ve x10000 büyütmelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.



Şekil 45. Er alaşımlı bileşiğinin x2500, x10000 ve x20000 büyütmelelerdeki genel mikro yapı görüntüleri.

3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

CaNi₅ bileşiğinin elektrokimyasal özellikleri, şarj-deşarj karakteristiği, çevrimlideşarj kapasitesi ve açık devre potansiyelleri potansiyostat ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerin yapılabilmesi için üretilmiş olan aktif maddenin öncelikle bataryadaki anot plakasını oluşturacak şekilde hazırlanması gerekmektedir. Aynı şekilde karşı elektrot olarak küresel Ni(OH)₂ içeren katot plakasının da üretilmesi gerekmektedir.

Elektrokimyasal sistemlerde, elektrotları oluşturan bileşenlerin parçalarının kendi aralarında ve elektrolit ile olan ara yüzeyleri arasındaki yüklerin taşınımında ve hücre bileşenlerinin mekanik özelliklerini belirlemesi açısından, batarya hücresinin oluşturulması aşamasında belirli faktörler etkin rol oynamaktadır. Bu nedenle öncelikle hücre üretimi hususunda ön bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla;

1. Anot ve katot plakasında kullanılan kimyasal bağlayıcılar
2. Anot ve katot plakasında kullanılan iletkenlik artırıcı eklentiler
3. Katotata kobalt katkısı
4. Elektrolit bileşenleri
5. Separatör malzemesi

hem literatür çalışması hem de deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.3.1. Bağlayıcılar

Negatif elektrotların hazırlanmasında bağlayıcılar, pillerin kapasitesine, çevrim ömrüne ve iç direncine etki eden önemli faktörlerden birisidir. Bağlayıcıların farklı fiziksel özelliklerinden dolayı etki ettikleri özellikler ve oluşturdukları sonuçlar farklı olmaktadır. Bu yüzden kullanılacak olan bağlayıcının belirlenmesi elektrotların üretimi sırasında önemli hususlardan birisidir.

Yapılan çalışmalar sırasında 5 farklı bağlayıcı ürettiğimiz anot malzemesinin plaka haline getirilmesi aşamasında denenmiştir. Ayrıca katot malzemesinde de bir kaç deneme yapılmıştır. Bu bağlayıcılar sırasıyla; polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), poly(acrylic acid) (PAA), polyvinylalcohol (PVA), carboxymethylcellulose (CMC) ve Coathylene' dir.

Anot plakası üretiminin ilk aşamasında özellikle lityum bataryalarda yoğunlukla kullanılan PVDF kullanılmıştır. PVDF öncelikle N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)'de çözündürülmüş sonra aktif madde tozuyla karıştırılıp bir hamur oluşturulmuştur. Dolayısıyla PVDF toz parçalarının etrafında sürekli bir film oluşturmaktadır. Batarya plakasını oluşturmak amacıyla hamur DEXMET firmasından temin edilen 3Ni5-060 kod numaralı nikel genişletilmiş metale sıvanmış, vakum etüvde kurutulmuş ve mekanik ve elektriksel özelliklerine bakılmıştır. PVDF, sulu elektrolit kullanan Ni-MH pillerinde, aprotik elektrolitli lityum bataryalarda olduğu kadar iyi sonuç vermemiştir. Tozların etrafında oluşturduğu film ve van der Waals bağları ile batarya iç direncinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca plakanın mekanik mukavemeti de istenen ölçüde olmamıştır. Plakanın elle işlenmesi aşamalarında toz dökülmeleri yaşanmıştır.

Diğer bir yaygın bağlayıcı malzeme olan PTFE, Dupont'tan temin edilen PTFE TE 3875 kod numaralı içinde %60.4 katı parçacık içeren sulu dispersiyon halinde kullanılmıştır. Yapılan ilk çalışmalarda özgül ağırlığı 1,5 gr/ cm³ olan PTFE'den ağırlıkça %3 eklenmiştir. Aktif maddedeki tozlar ile sulu dispersiyondaki 50-500 nm arasında değişen PTFE tozlarının elle karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmesi pek mümkün olmamıştır. Bu nedenle saniyede 20 sallama yapan karıştırıcı mikserde 10-20 dakika süre ile karıştırma denenmiş ancak PTFE'nin koagülasyonu nedeniyle yine homojen bir karışım elde edilememiştir. Buna rağmen elde edilen karışım genişletilmiş metal üzerine uygulanmış ve cm² ye 4000 kg yük

uygulanarak preslenmiştir. Homojen olmayan karışım nedeniyle elle yapılan işlemlerde bölgesel dökülmeler olmuştur. Bu nedenle, PTFE ile beraber suda çözünen CMC birlikte kullanılmış ve mekanik olarak daha başarılı bir plaka elde edilmiştir. Ancak elektrot malzemesinde olması gerekenden daha fazla inaktif madde içeriği sonucuyla karşılaşılmıştır.

PVA ise daha sonraki çalışmalarda hem tek başına denenmiş, hem de CMC ile farklı oranlarda karıştırılarak anot üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Suda çözülerek kullanılan PVA diğer bağlayıcılardan farklı olmak üzere yüzeyde mükemmel bir film oluşturma eğiliminde olup, yapışkanlık özelliğine sahiptir. Ancak yeteri kadar mekanik mukavemet elde edilebilmesi ancak yüksek oranlarda PVA katkısıyla elde edilebilmiş dolayısıyla tercih edilmemiştir.

PAA ise bir anyonik polimer türüdür. Nötr pH su içerisinde buluna PAA, protonlarını kaybedip negatif şarjla yüklenir ve polielektrolit oluşturur. PAA suda ve aynı zamanda ekolojiye zararı olmayan etanol gibi çözücülerde çözülebildiği için farklı fonksiyonel gruplar elde etmede sağlayabileceği avantajlar ve yüksek elastikiyeti nedeniyle denenmiştir. Elastikiyet özelliği şarj-deşarj işlemleri sırasında gerçekleşen hacim değişimlerinden kaynaklanan mekanik bozunmayı azaltmak için faydalı bir durumdur. Ancak sulu çözelti kullanan bataryalarda PAA tekrar çözünerek bu özelliğini kısmen kaybetmektedir. Ayrıca yüksek yapışkanlığı nedeniyle plaka hazırlama aşamasında çeşitli zorluklarla da karşılaşılmıştır.

CMC suda kolay çözünebilen bir hidrokolloittir ve pH değerine bağlı olarak farklı özelliklerde CMC çözelti elde edilebilmektedir. CMC ile yapılan çalışmalarda vizkosite değerleri 100 ila 100000 cps arasında değişen beş farklı CMC' nin her birinden %1, % 3 ve % 5 olmak üzere üçer farklı çözelti hazırlanmış ve her biri anot ve katot üretimi kısmında bağlayıcı olarak denenmiş ve aynı zamanda farklı bağlayıcılarla birlikte kullanılarak maksimum özellikler elde edilmesi denenmiştir. Bunlar içerisinde, özellikle katot plakası üretimi için, vizkositesi 1000-2500 cps aralığında olan CMC uygun bulunmuştur.

Batarya iç direncini etkileyen önemli etmenlerden biri olan film oluşturan bağlayıcılar yerine nano boyutlardaki plastik bağlayıcıların kullanımı uzun zamandır yapılmaktadır. Bunlar arasında PTFE en yaygın olanıdır. Ancak aktif madde ile karıştırılması özel karıştırıcılar gerektirmektedir. Dupont, özellikle alkali bataryalarda kullanılmak üzere aktif madde ile kuru karıştırılacak şekilde tasarlanmış mikro boyutlu ve polyolefin esaslı bir bağlayıcı geliştirmiştir. Coathylene ticari isimli bu bağlayıcının HA 2454 kod numaralı tipi temin edilmiş ve denenmiştir.

Coathylene iyi mekanik, termal ve elektiksel özelliklere sahip olan düşük yoğunluklu polietilen malzemedan üretilen bir termoplastiktir. Kırıldığı andaki çekme dayanımı 12 MPa, uzaması ise %470, elastiklik katsayısı 227 MPa olan Coathylene' nin 20 °C' deki termal iletkenliği 0,35 W/mK ve 20-90 °C' de arasındaki termal uzama katsayısı $2,5 \times 10^{-4} K^{-1}$ dir. Coathylene' nin hacimsel elektrik direnci 1017 Ωcm ' den büyük, yüzey elektrik direnci de 1014 Ω iken dielektrik sabiti ise 106 Hz' de 2,4' tür. Aktif madde ile ağırlıkça %3 oranında sallamalı karıştırıcıda kuru olarak karıştırılmıştır. Elde edilen karışımın çok homojen bir yapıda olduğu görülmüştür, bunun üzerine malzeme cm^2 de 4000 kg ile genişletilmiş metal üzerine preslenmiştir. Elle yapılan işlemlerde yeteri kadar iyi bir mekanik mukavemet elde edilmiştir.

3.3.2. İletkenlik Katkıları

Hem anot hem de katot karışımına bağlayıcılarla beraber parçalar arası elektrik iletkenliğini arttırmak üzere yüksek iletkenliğe sahip katkıların yapılması bütün batarya

sistemleri için geçerli olan bir durumdur. Bataryalarda genellikle karbon karası ve grafit esaslı malzemeler kullanılırken metal hidrür bataryalarda elektrolitle uyumlu metal tozlarının kullanılması da yaygındır. Yaptığımız çalışmalarda 325 mesh elek altı Nikel tozu katot elektrotuna iletkenlik artırıcı katkı olarak eklenmiştir. Anot tarafında ise Alfa Aesar'dan temin edilmiş % 50 sıkıştırılmış, %99,9 saflıkta carbonblack acetylene kullanılmıştır. Kullanılan karbonda önemli olan küresel ve eliptik olması, doğrusal bir yapıya ve dallanmış bir yapıya sahip olmasıdır. Bu özellikler sağlandığında elektriksel iletkenlik artmış olacaktır. Elektriksel iletkenlik ise bataryalar için önemli unsurlardan birisidir.

3.3.3. Kobalt Katkısı

Katot plakası üretiminde küresel nikel hidroksit haricinde, batarya özelliklerini iyileştirdiği için Co içeren bileşiklerin (metalik, oksit veya hidroksit) katkısı da yapılmaktadır. Kobalt bileşiği eklentisi şarj sırasında CoOOH' a dönüşerek nikel hidroksit üzerinde bir film oluşturmakta ve hem parçalar arası elektrik iletkenliğinin çok ciddi oranda artmasına hem de gaz çıkışının düşmesine neden olmaktadır. Bu özellikleriyle bataryanın rezerv kapasitesini arttırmaktadır. Aynı zamanda çevrim sırasında kontrollü bir şekilde elektrot genişlemesini ve elektrot verimini yüksek sıcaklıklarda bile arttırarak çevrim ömrü üzerine olumlu etkileri vardır.

3.3.4. Elektrolit

Kullanılan elektrolitin konsantrasyonu nikel-hidrojen pillerin kapasitesi ve performansı açısından büyük önem taşır. Yapılan çalışmalar sonrasında Ni-MH pillerde %26 ile %31 arasında değişen oranlarda potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanılmaktadır. % 35 - % 30 arasında KOH içeren elektrolitlerle yapılan çalışmalarda çevrim ömrünün azaldığı, % 20 KOH içeren elektrolitlerde yapılan çalışmalarda ise yüksek deşarj oranlarını sağlamada problemler yaşadığı görülmüştür. Ni-MH piller için performansı etkileyen önemli KOH elektrolit çözeltisi parametreleri; iyonik iletkenlik, aktiflik katsayısı ve viskozitedir. Lityum ise nikel esaslı batarya elektrolitlerine ağırlıkça % 2-3 lityum hidroksit (LiOH) olarak KOH çözeltilerine eklenen tipik katkı maddelerinden biridir. Lityumun iki önemli özelliğinden biri aşırı oksijen potansiyelini yükseltmekten, diğeri ise nikel elektrotu aşırı şarjlanmadan önce yeniden şarj olma voltunu düşürmektir. Bu iki özelliğin birleşmesi ile şarj verimi artarken aynı zamanda bataryanın kendi kendine boşalma oranı azalmaktadır.

Bu nedenle 6M KOH ve 1N LiOH içeren elektrolit hazırlanmış ve elektrokimyasal deneyler sırasında bu elektrolit kullanılmıştır.

3.3.5. Separatör

Separatör üretilen hücrede elektroliti bünyesinde barındıran ve elektrotlar arası iyonların iletilmesindeki önemli etkenlerden birisidir. Separatörün diğeri bir önemli işlevi de, hücredeki pozitif ve negatif elektrotların birbirine değerek hücre içinden kısa devre olup yüksek hızda deşarj olmasına engel olmaktır. Bu yüzden yüksek elektrik direncine sahip poliolefin veya polyamid içerikli polimerik malzemelerden imal edilmiş mikro gözenekli membran veya örülmemiş-dokunmamış (nonwoven) örtüler-kumaşlar kullanılır. Örülmemiş örtüler, farklı uzunluklardaki elyafların kimyasal, mekanik veya ısı yoluyla bir araya getirilmesiyle oluşturulmaktadır. Alkali bataryalarda örülmemiş örtü kullanılması oldukça yaygındır. Bu tip separatörlerde elektrolit örülmemiş yapıdaki fiberlerin yüzeyine absorbe olurlar ve yüksek gözeneklikleri sayesinde hızlı iyon iletkenliğine olanak sağlarlar.

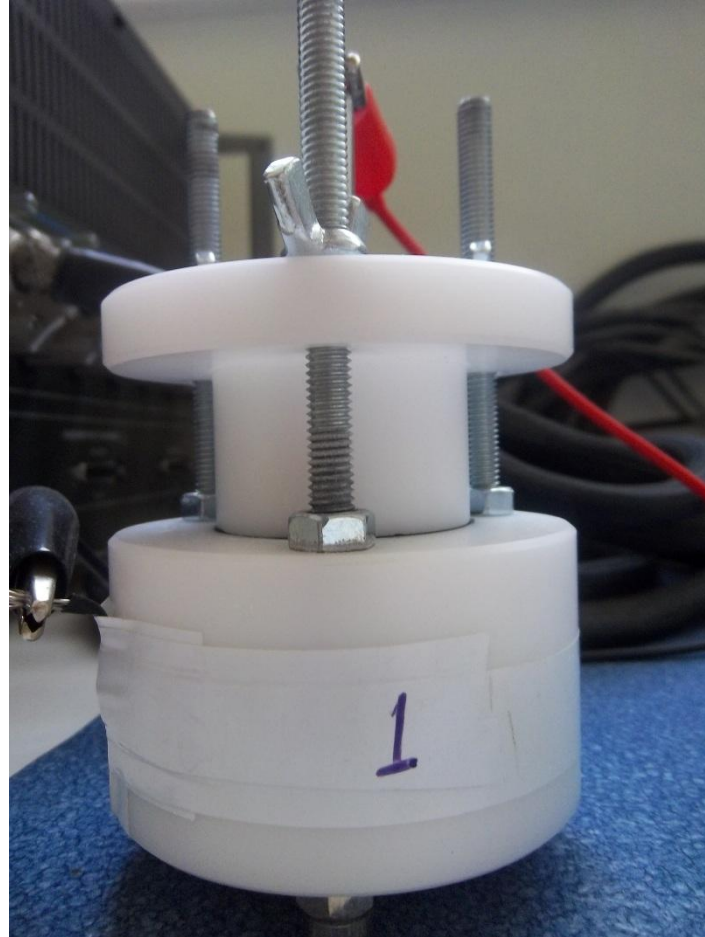
Yaptığımız elektrokimyasal çalışmalarda Freudenberg firmasından temin edilmiş FS 2213 E kodu ile isimlendirilen polyamide esaslı separatörü kullanılmıştır. Bu separatör 0,09 mm kalınlığına sahip olup metrekaresi 30 gr' dir ve %71 poroziteye sahip bir separatördür.

Maksimum çekme dayanımı makine yönü ve dik yönü olmak üzere sırasıyla, ≥ 50 N/5cm ve ≥ 25 N/5cm' dir. % 30' luk KOH çözeltisi içinde elektrolit emmesi 100 g/ cm² olan separatörün ıslanma hızı % 30' luk KOH çözeltisi içinde 40 mm/10 dk' dir.

Bununla beraber, Celgard firmasından temin edilmiş 3407 kod numaralı mikroporositeli alkali bataryalar için özel üretilmiş PP separatörler de kullanılmıştır.

3.3.6. Hücre Yapımı

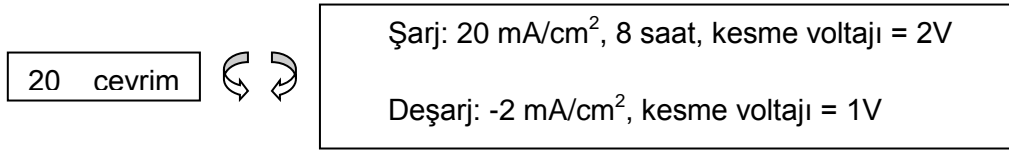
Yukarıda belirtildiği şekilde, anot ve katot plakalarının üretiminde özetle aşağıdaki prosedür izlenmiştir. Anot plakası için ürettiğimiz bileşikten 0,5 gr malzeme ağırlıkça %3 Coathylene ve %2 karbon karası ile 20 dakika boyunca saniyede 20 sallama yapan karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım nikel genişletilmiş metal üzerine cm² de 4000 kg basınç uygulanarak preslenmiş ve 15 mm çapında diskler elde edilmiştir. Katot plakası için 0.85 gr Ni(OH)₂, 0,1 gr Ni tozu, 0,5 gr kobalt içeren Co(OH)₂ tozu ve 0,03 gr CMC tozu eklenerek yine 20 dakika boyunca saniyede 20 sallama yapan karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım çok az miktarda su ile hamur kıvamına getirilmiş ve genişletilmiş nikel metal üzerine sıvanarak 19 mm çapında diskler elde edilmiş ve sonrasında vakum etüvde kurutulmuştur. Bu şekilde hazırlanmış diskler özel yaptırdığımız delrin malzemedan yapılmış hücrelerde bir araya getirilmiştir. Katot-separatör-anot üçlüsü elektrolit ilavesiyle beraber iki nikel levha arasına yerleştirilmiş ve elektrotların üzerine bir yay tarafından basınç uygulanacak şekilde hücre kapatılmıştır, Şekil 46.



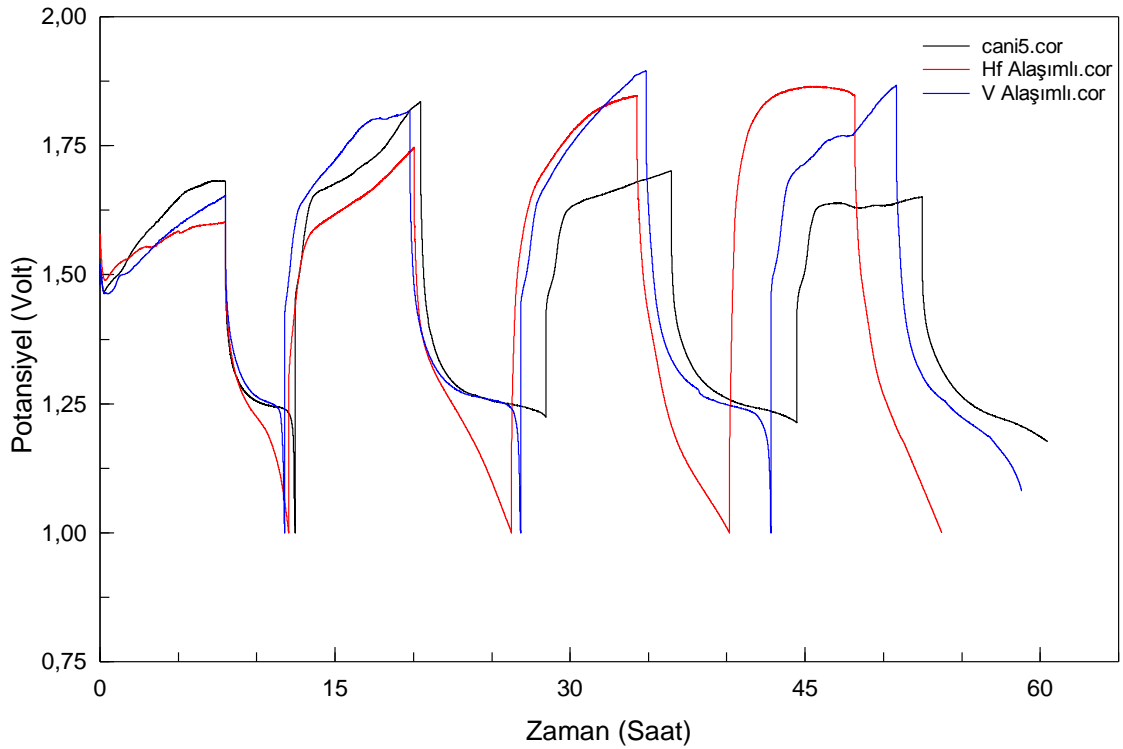
Şekil 46. Hücrenin tamamlanmış hali.

3.3.7. Elektrokimyasal Ölçümler

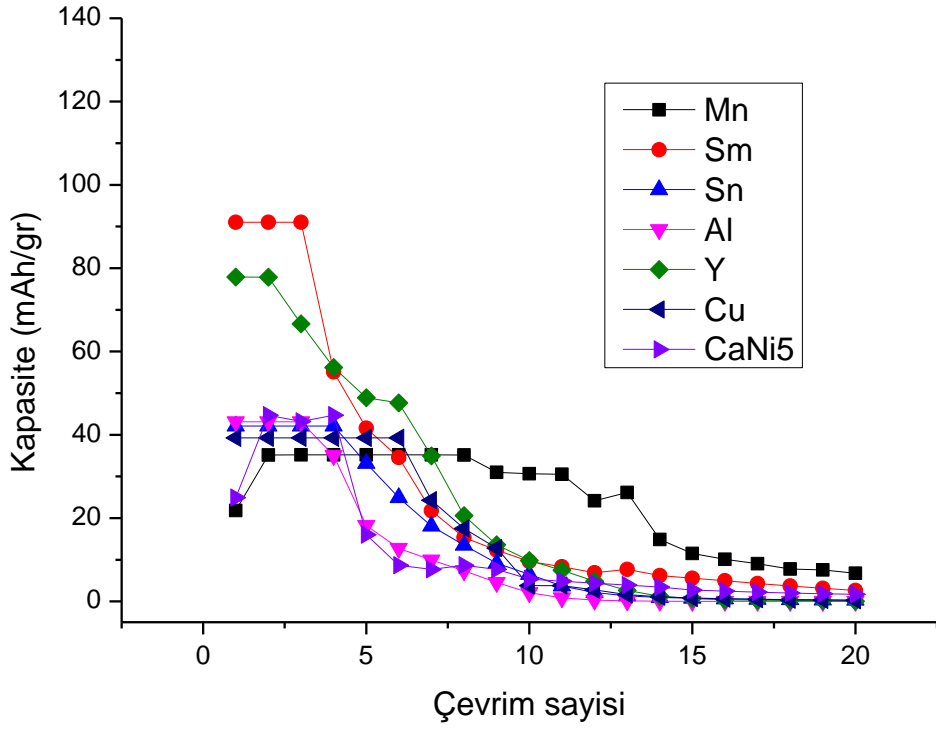
Ürettiğimiz anot aktif maddeleriyle bu şekilde oluşturulan hücrelerin elektrokimyasal karakterizasyonu için potansiyostat kullanarak galvanostatik şarj ve deşarj çevrimleri gerçekleştirilmiştir. Batarya üretildiği haliyle tam deşarj olmuş bir haldedir. Dolayısıyla önce şarj edilmesi gerekmektedir. Nikel metal hidrür bataryaların genel bir karakteristiği, hidrojenin depolandığı anot malzemesinin aktivasyon gerektirmesi durumudur. Bu nedenle ilk şarj-deşarj çevrimlerinde kapasitenin artması beklenmektedir. Üretilen bütün sistemlerde aşağıdaki şarj deşarj parametreleri uygulanmıştır.



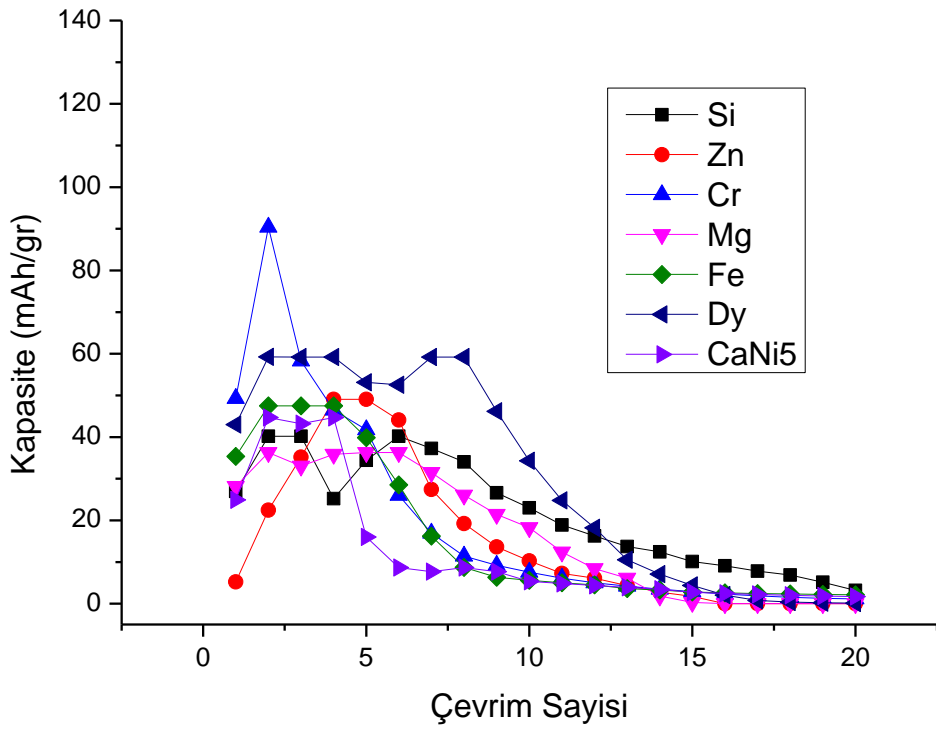
Şarj-deşarj çevrimlerinde elde edilen potansiyel-zaman grafiği bir kaç alaşım sistemi için Şekil 47'de verilmektedir. Bataryaların deşarj rejiminde akım-zaman integrasyonu ile hesaplanan kapasiteler çevrim sayısına göre Şekil 48-50' de verilmektedir.



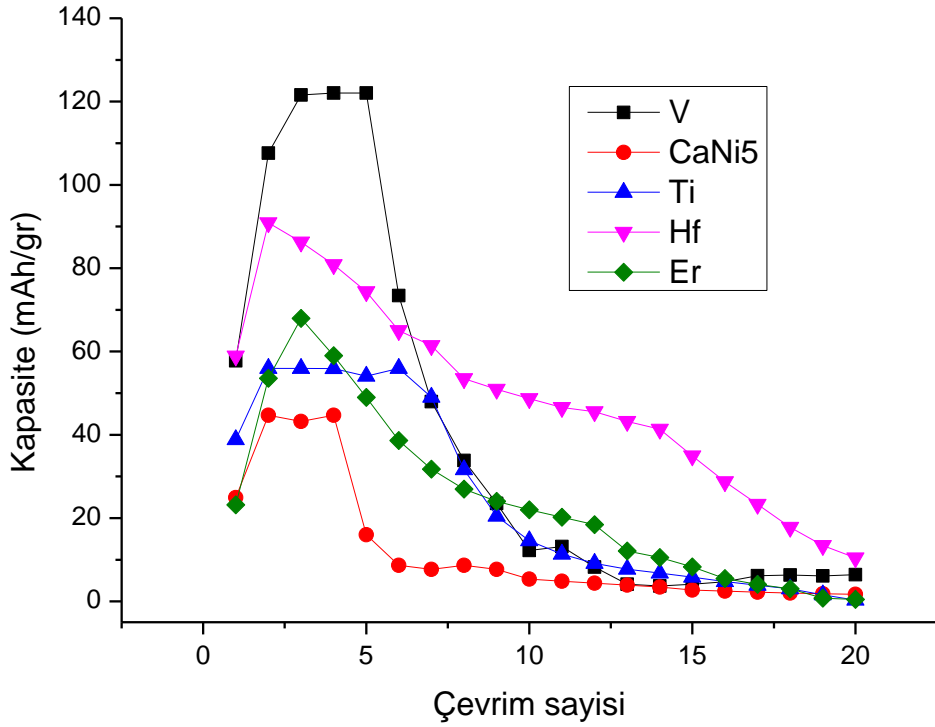
Şekil 47. Seçilmiş bileşiklerin (Alaşımsız, V ve Hf alaşımlı) dört çevrim için potansiyel-zaman grafiği.



Şekil 48. Mn, Sm, Sn, Al, Y ve Cu alaşımlı bileşiklerin çevrimli deşarj kapasitesi.



Şekil 49. Si, Zn, Cr, Mg, Fe ve Dy alaşımlı bileşiklerin çevrimli deşarj kapasitesi.



Şekil 50. V, Ti, Hf, ve Er alaşımlı bileşiklerin çevrimli deşarj kapasitesi.

Deşarj kapasitelerine bakıldığında, üç önemli husus göze çarpmaktadır. Bunlar; ilk çevrimlerde gerçekleşen bileşiğin aktivasyonu, takiben ulaşılabilir maksimum kapasite ve çevrim sayısına göre kapasitede görülen düşüş. Bunlardan ilk ikisi birbiriyle yakından ilgili görünmektedir. Kullanılan aktif madde ilk çevrimlerde aktive oldukça bataryanın maksimum kapasitesi artmaktadır. Üçüncü husus ise bataryanın deşarj kapasitesini devam eden şa-deşarj çevrimlerinde koruyabilmesi (deşarj sürekliliği) ile ilgilidir. Alaşım elementlerinin etkisine bakıldığında aktivasyon ve deşarj sürekliliği üzerinde farklı etkiler yaptıkları görünmektedir.

Sonuçlara bakıldığında, öncelikle maksimum deşarj kapasitelerinin beklenenden düşük olduğu görülmektedir. Bu durum ya bataryanın yeteri kadar aktive olamadığını ya da aktive olana kadar geçen süre içinde korozyon ve kendinden boşalma mekanizmaları nedeniyle geri dönüşü olmayan kapasite kayıpları yaşandığını göstermektedir. Burada özellikle ikinci unsurun etkili olduğu düşünülmektedir. Batarya henüz oluşturulurken aktif madde elektrolit ile temas edince korozyona maruz kalmış ve batarya şarj edilemeden aktif madde kaybı yaşanmıştır. LaNi₅' in ticari uygulamalarında da bu durum görülmektedir (Deng, Shi et al. 2006; Zhu, Wang et al. 2011). Toz olarak üretilmiş aktif madde, henüz bataryaya entegre edilmeden ve henüz elektrokimyasal aktivasyon tamamlanmadan, çeşitli elementlerle kaplanarak korozyondan korunma sağlanmaktadır. Bu yüzey modifikasyonu bataryanın deşarj sürekliliğinde de etkili olabilmektedir. Proje çerçevesinde yapılan alaşımlandırma sonucunda eklenen elementler alaşımın üretilmesi aşamasında yani eritme sırasında yapılmaktadır. Dolayısıyla sonradan yüzey modifikasyonu söz konusu değildir. Ancak, buna rağmen alaşım elementi yüzeyde de tane içinde olduğu kadar var olacak ve bir miktar yüzey

kimyasını değiştirecektir. Dolayısıyla eklenen alaşım elementlerinin aktivasyon aşamasında farklılıklar göstermesi beklenen bir durumdur. Bu bağlamda, alaşım elementlerinin aktivasyon ve maksimum kapasite üzerine olan etkilerine bakıldığında şu hususlar göze çarpmaktadır. Alaşımsız bileşik, aktivasyon aşamasında önemli kapasite kaybına uğramasa da yeterli kapasiteye ulaşamamaktadır. Bu da bileşiğin korozyona ve kendinden boşalmaya maruz kaldığını göstermektedir. Aynı problemler Mn, Cu, Al, Sn, Si, Zn, Mg ve Fe alaşımlı sistemlerde de görülmektedir. Buna rağmen Sm, Y, Cr, Dy, V, Ti, Hf ve Er ile alaşımlandırma yapıldığında bileşiğin kısmen korunduğu görülmekte ve özellikle V, Hf ve Cr elementlerinin önemli oranda etkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Çevrimli deşarj sürekliliği ise sadece bileşiğin korozyona karşı korunmasına değil ayrıca şarjlı durumda oluşan hidrür fazının kararlılığına da bağlıdır. Deşarj sırasında bileşik depoladığı bütün hidrojeni geri vermeyebilir. Bu durumda daha düşük bir kapasite beklemek doğaldır. Deşarj sürekliliği açısından etkili elementler arasında Mn, Y, Cu, Si, Mg, Dy, Ti, Hf ve Er sayılabilir. Yüksek ilk kapasite ile beraber değerlendirildiğinde Y ve Hf' nin oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Sonuçlardan açıkça görülen bir gerçek alaşımsız bileşiğin hem kendinden deşarj hemde çevrimli deşarj sürekliliği açısından oldukça problemliliğindedir.

4. Sonuçlar

Proje alışmaları sonucu elde edilen teorik ve deneysel bulgulardan, alaşımsız CaNi_5 bileşiğinin Ni-MH batarya uygulamasında kullanılması mümkün olmadığı anlaşılmaktadır. İki temel problem; bileşiğin korozyona karşı direncinin olmayışı ve çevrim kapasite sürekliliğinin oldukça düşük olmasıdır. Bileşiğin her iki probemini çözmek amacıyla yapılması gereken alaşım elementi katkılarının belirlenmesi açısından öngörülen teorik çalışmalarda alaşımlı bileşiklerin formasyon enerjileri hesap edilmiş ve kararlılığı arttırıcı elementler tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra bozunma mekanizması olarak ngrlen Ca atomunun yapı içindeki yayılım aktivasyon enerjisi de hesaplanarak yayılımı zorlaştırıcı alaşım elementleri de belirlenmiştir. Yapılan alaşım elementlerinin çevrimli kapasiteyi hidrür kararlılığına neden olarak azaltması ihtimaline karşı, alaşımlı bileşiklerde hidrür fazı formasyon enerjileri de hesap edilmiştir. Teorik yollarla elde edilen bu bilgiler, deneysel çalışmalarla irdelenmiş ve üretilen alaşımlı bileşiklerin çevrimli deşarj kapasiteleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır. Öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan alaşım elementlerinin teorik yöntemlerle elde edilen bilgileri Tablo 22' de yeniden derlenmiştir. Tabloda, Ca atomu yayılım aktivasyon enerjisi, Nikel yerine yapılan alaşımlandırmalar için en kararlı Ni yerine yapılan (Ni-2 pozisyonu en kararlı olarak bulunmaktadır) alaşımlandırma için verilmiştir. Bunun yanı sıra deneysel çalışmalar sonucu elde edilen maksimum kapasite ve kapasitenin yarısının sönümlendiği çevrim sayısı Tablo 23' te verilmektedir.

Öncelikle alaşımsız bileşiğe göre daha uzun süre kapasitesini koruyan alaşımlı bileşiklere bakıldığında etkili olan alaşım elementleri olarak; Y, Dy, Ti, Hf ve Er elementleri (Ca yerine alaşımlandırıldığında) görülmektedir. Burada Sm'nin çok etkili olmadığı belirlenmiştir. BU alaşımlarda hesap edilen Ca atomu yayılım aktivasyon enerjilerine bakıldığında Sm' nin aktivasyon enerjisinde çok az artışa neden olduğu, diğer elementlerin ise daha fazla artış yarattığı görülmektedir. Özellikle Hf ve Ti yayılım aktivasyon enerjisini ciddi oranda arttırmaktadır. Deneysel sonuçlara bakıldığında da yarı kapasite sönüm çevrim sayısının bu elementlerle alaşımlandırma yapılan bileşiklerde de oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Bu bileşiklerin hidrürlerinin formasyon enerjilerine bakıldığında hiçbirinin hidrürü daha kararlı hale gelmemektedir. Dolayısıyla deşarj sırasında hidrojeni geri vermede zorlukla karşılaşılacaktır. Çevrim ömründeki artışta, Ca yayınının mı yoksa bileşik kararlılığının mı daha etkili olduğuna bakıldığında yukarıda verilen bütün elementlerin bileşiğin kararlılığını arttırdığı, ancak Hf' in diğerlerine göre daha az etkili olduğu görülmektedir. Oysa deneysel olarak Hf çok etkili görünmektedir. Dolayısıyla, çevrim ömründe Ca yayınına mekanizmasının daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Ni yerine yapılan alaşımlandırmalarda, bileşiğin kararlılığını arttırmasına rağmen, çevrim ömrüne etkisi olmayan elementler Al, Sn ve Zn olarak görülmektedir. Bu elementlerin Ca atomu yayınına aktivasyon enerjisini düşürdüğü dolayısıyla yayınına kolaylaştırdığı söylenebilir. Diğer elementler arasında Si ve Mn' de etkili görünmektedir. Si alaşımlı bileşik diğer bütün alaşım elementlerine göre sistemi çok kararlı hale getirmektedir. Dolayısıyla kararlı bileşik yapısının da etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 22. Alaşım elementlerinin bileşiklerin formasyon ve Ca yayınının aktivasyon enerjisi üzerine etkileri.

Alaşım Elementi	Alaşımlı bileşiğin kararlılığı (%)		Ca atomu yayınına aktivasyonu (%)		Alaşımlı hidrür bileşiğin kararlılığı (%)	
	Ca yerine	Ni yerine	Ca yerine	Ni yerine	Ca yerine	Ni yerine
CaNi₅	0	0	0	0	0	0
Mn	27,82	1,42	-	-	10,02	-0,98
Sm	-19,42	12,76	0,8	-	2,51	-15,739
Sn	15,04	-10,76	-	-16,10	8,73	-7,73
Al	10,54	-22,35	-	-15,51	10,94	4,72
Y	-21,71	8,56	2,65	-	4,57	-16,03
Cu	42,33	-1,42	-	-	5,49	-0,37
Si	26,60	-30,24	-	-8,75	9,10	9,02
Zn	26,09	-10,24	-	-10,57	5,40	3,67
Cr	55,50	12,21	-	-	-1,99	-4,24
Mg	10,44	-0,68	-	-	5,21	-5,40
Fe	38,44	3,25	-	-8,67	13,86	1,38
Dy	-22,80	5,85	3,77	-	5,00	-14,35
V	27,41	0,73	-	-20,42	10,74	-4,03
Ti	1,09	-10,51	22,41	-	13,61	-4,82
Hf	-17,54	-8,11	15,71	-	16,85	-7,78
Er	-23,38	3,07	4,52	-	6,18	-13,85

Bunların dışında bileşiğin aktivasyonu ve öncesi aşamasında kendinden deşarj problemi ciddi bir kapasite kaybı sorunu olarak kendini göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda bu anlamda etkili bir kaç element tespit edilmiştir. Bu elementler arasında, çevrim ömrünü de iyileştiren olan Hf ve Y sayılabilir. Ayrıca çevrim ömrünü arttırmaya da Sm' de iyi bir etki göstermektedir. Bunlar dışında V ve Cr elementleri de oldukça çarpıcı sonuçlar vermiştir. Bu

iki elementin özellikle bileşik toz parçacıklarınınintrafında koruyucu bir tabaka oluşturmuş olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 23. Alaşım elementlerinin bileşiğin maksimum kapasite ve çevrim ömrüne olan etkileri.

Alaşım Elementi	Max. kapasite (mAh/g)	Yarı kapasite sönümü çevrim sayısı
CaNi ₅	44	5
Mn	35	14
Sm	91	5
Sn	42	7
Al	43	5
Y	77	8
Cu	39	8
Si	40	10
Zn	49	7
Cr	90	5
Mg	36	10
Fe	47	6
Dy	59	10
V	122	7
Ti	56	8
Hf	91	14
Er	67	7

Sonuç olarak CaNi₅ bileşiğinin, batarya uygulamalarında çevrim ömrünü arttırmak açısından, Ca yerine Hf, Ti, Y, Dy ve Er, Ni yerine Si ve Mn gibi elementlerle alaşımlandırılmasının etkili olacağı, ayrıca kendinden deşarjı azaltması açısından V ve Cr gibi elementlerin kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

Boonstra, A. H., G. J. M. Lippits, et al. (1989). "Degradation Processes in a LaNi₅ Electrode." Journal of the Less-Common Metals **155**(1): 119-131.

Chartouni, D., F. Meli, et al. (1996). "The influence of cobalt on the electrochemical cycling stability of LaNi₅-based hydride forming alloys." Journal of Alloys and Compounds **241**(1-2): 160-166.

Chen, J., S. X. Dou, et al. (1996). "Effect of partial substitution of La with Ce, Pr and Nd on the properties of LaNi₅-based alloy electrodes." Journal of Power Sources **63**(2): 267-270.

Deng, C., P. Shi, et al. (2006). "Effect of surface modification on the electrochemical performances of LaNi₅ hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries." Materials Chemistry and Physics **98**(2-3): 514-518.

- Deng, H., Y. Zhuang, et al. (2004). "Electrochemical performance of LaNi₅-xSn_x alloys." Journal of Alloys and Compounds **376**(1-2): 211-214.
- Fischer, P., A. Furrer, et al. (1977). Helv. Phys. Acta **50**: 421-430.
- Hong, K. (2001). "The development of hydrogen storage electrode alloys for nickel hydride batteries." Journal of Power Sources **96**(1): 85-89.
- Jensen, J. O. and N. J. Bjerrum (1999). "Systematic B-metal substitution in CaNi₅." Journal of Alloys and Compounds **293-295**(0): 185-189.
- Li, Z. P., T. Matsuoka, et al. (1996). "An investigation of Ca-based hydride electrode materials." Vacuum **47**(6-8): 893-897.
- Li, Z. P. and S. Suda (1995a). "Electrochemical durability of Ca-based alloys." Electrochimica Acta **40**(4): 467-471.
- Li, Z. P. and S. Suda (1995b). "A new family of hydride electrode materials based on CaNi₅-type alloys." Journal of Alloys and Compounds **231**(1-2): 751-754.
- Liang, G., J. Huot, et al. (2001). "Mechanical alloying and hydrogen storage properties of CaNi₅-based alloys." Journal of Alloys and Compounds **321**(1): 146-150.
- Liu, J., Y. Yang, et al. (2007). "Comparative study of LaNi₄7M_{0.3} (M=Ni, Co, Mn, Al) by powder microelectrode technique." International Journal of Hydrogen Energy **32**(12): 1905-1910.
- Meli, F., A. Züttel, et al. (1995). "Electrochemical and surface properties of iron-containing AB₅-type alloys." Journal of Alloys and Compounds **231**(1-2): 639-644.
- Ovshinsky, S. R. and R. T. Young (2003). Electrochemically stabilized CaNi₅ alloys and electrodes. US Patent No: 6524745, Energy Conversion Devices, Inc. (Rochester Hills, MI).
- Sakai, T., T. Hazama, et al. (1991). "Rare-earth-based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery." Journal of the Less Common Metals **172-174**, Part 3(0): 1175-1184.
- Sakai, T., K. Oguro, et al. (1990). "Some Factors Affecting the Cycle Lives of Lani₅-Based Alloy Electrodes of Hydrogen Batteries." Journal of the Less-Common Metals **161**(2): 193-202.
- Seo, C.-Y., S.-J. Choi, et al. (2003). "Effect of Ti and Zr additions on the characteristics of AB₅-type hydride electrode for Ni-MH secondary battery." International Journal of Hydrogen Energy **28**(3): 317-327.
- Wang, X., R. Chen, et al. (2007). "Hydrogen storage properties of (La-Ce-Ca)Ni₅ alloys and application for hydrogen compression." Materials Letters **61**(4-5): 1101-1104.
- Willems, J. J. G. and K. H. J. Buschow (1987). "From Permanent-Magnets to Rechargeable Hydride Electrodes." Journal of the Less-Common Metals **129**: 13-30.
- Witham, C., A. Hightower, et al. (1997). "Electrochemical Properties of LaNi₅ - xGex Alloys in Ni-MH Batteries." Journal of The Electrochemical Society **144**(11): 3758-3764.

Yoshikawa, A. and T. Matsumoto (1982). "Study of the crystal structure of CaNi₅ hydrides by in situ X-ray diffractometry." Journal of the Less Common Metals **84**(0): 263-271.

Young, K., T. Ouchi, et al. (2011). "Effects of Mo additive on the structure and electrochemical properties of low-temperature AB₅ metal hydride alloys." Journal of Alloys and Compounds **509**(9): 3995-4001.

Zhu, J., N. Wang, et al. (2011). "Analysis of influencing factors on properties of rare-earth hydrogen storage alloys." Xiyou Jinshu/Chinese Journal of Rare Metals **35**(5): 770-775.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 109M692
Proje Başlığı: Metal Hidrür Piller İçin CaNi_5 Esaslı Bileşiklerin Tasarımı Üretimi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. M. Kadri Aydınol, Doç. Dr. Caner Durucan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1/5/2010-1/5/2012
Öz (en çok 70 kelime) Bu projede, nikel metal hidrür bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılan CaNi_5 bileşiğinin düşük çevrim ömrüne sahip olmasının altındaki fiziksel ve kimyasal nedenleri anlamaya yönelik teorik bir çalışma ve elde edilen bilgileri kullanarak deneysel bir çalışma yürütülmüştür. Teorik çalışmalarda alaşımli bileşiklerin ve hidrürlerinin formasyon enerjileri temel prensipler yöntemiyle hesap edilmiştir. Buna ek olarak NEB (nugged elastic band) yöntemiyle Ca atomunun yapı içindeki yayın aktivasyon enerjileri hesap edilmiştir. Elde edilen bilgiler ışığında on altı farklı alaşım elementi kullanılarak bileşikler vakumlu döküm yöntemiyle üretilmiş, arkasından ısıl işlem ve bilyalı değirmen ile toz haline getirilmiştir. Elde edilen aktif madde bir batarya hücrelerine anot olarak yerleştirilmiştir. Hücre elektrokimyasal olarak şarj-deşar çevrimine tabi tutulmuş ve özellikleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, Ca yerine Hf, Ti, Y, Dy ve Er, Ni yerine Si ve Mn gibi elementlerin kullanılması CaNi_5 bileşiğinin çevrim ömrünü yükselten bir etki gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca kendindendeşarjı azaltması açısından V ve Cr gibi elementlerin kullanılabileceği sonucuna da varılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Ni-MH bataryalar, hidrojen depolama bileşikleri, CaNi_5
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. O. Muğan, B. Öksüz, M.K. Aydınol, "Ab – Initio Development of Ca-Ni Based Alloys for Metal Hydride Batteries", ICH2P, The International Conference on Hydrogen Production – 2011, Greece. 2. B. Öksüz, O.Muğan, M.K. Aydınol, "Production and Characterization of CaNi_5 Compounds for Metal Hydride Batteries", Materials Research Society Fall Meeting – 2011, USA.