
Derleme Makalesi / Review Article

Şarj Edilebilir Nikel-Metal Hidrür (Ni-MH) Pillerinde Kullanılan Hidrojen Depolama Alaşımındaki SonGelişmeler

Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ*

Nevşehir Hacı Bektaş Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Nevşehir

Öz

Hidrojen depolama alaşımları şarj edilebilir Ni-MH pillerinin pratik uygulamaları için son zamanların çok geniş araştırma konusunu oluşturmaktadır. Bu derleme çalışmasında şarj edilebilir Ni-MH pilleri için AB₅-tip, AB₂-tip, TiV esaslı, R-Mg-Ni esaslı ve Mg-Ni esaslı hidrojen depolama alaşımlarının son yıllardaki gelişmeleri detaylı olarak anlatılmıştır. Son yıllarda gerçekleşen gelişmelere bağlı olarak var olan problemler ve ilgili sonuçlar sistematik olarak değerlendirilmiştir. Hidrojen depolama alaşımlarının, alaşım kompozisyonları, kristal yapıları ve elektrokimyasal özellikleri arasındaki bağlantı her bir alaşım çeşidi için tanımlanmış ve güç pilleri üzerinden analiz edilmiştir. Gelişen elektrikli araçlarda kullanımları için Ni-MH pillerindeki zorluklar bu çalışmada tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojen Depolama, Ni-MH Piller, Elektrokimyasal Özellikler.

Recent Developments of Hydrogen Storage Alloys Used in Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Rechargeable Batteries

Abstract

Hydrogen storage alloys have been the subject of extensive research in recent years for practical applications of rechargeable Ni-MH batteries. In this review, the developments of AB₅-type, AB₂-type, TiV-based, R-Mg-Ni based and Mg-Ni based hydrogen storage alloys for rechargeable Ni-MH batteries have been explained in detail in the last few years. Depending on the developments in the last few years, existing problems and related results have been evaluated systematically. The relationship between alloying compositions, crystal structures and electrochemical properties for each alloy type are also defined and analyzed with the emphasis on power batteries. Challenges in Ni-MH batteries for use in developing electric vehicles have been discussed in this study.

Keywords: Hydrogen Storage, Ni-MH Batteries, Electrochemical Properties.

1. Giriş

İnsanoğlu, gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. İhtiyaç duyulan enerjinin büyük miktarı fosil yakıtlar ile sağlanmaktadır. Ancak fosil yakıtlar belirli bir rezerve sahiptir. Fosil yakıtların yanmasıyla açığa çıkan zararlı gazlar ozon tabakasına ve doğaya büyük zararlar vermektedir. Bununla birlikte sera gazı etkisi yaratan CO₂ gazı salınımı ile küresel ısınmaya da neden olmaktadır. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması ve zararları nedeniyle alternatif enerji kaynakları araştırmaları giderek artmaktadır. Rüzgâr, güneş, jeotermal ve hidrojen vb. birçok temiz alternatif enerji kaynakları bulunmaktadır. Hidrojen enerji; nakledilmede pratik, çok kullanışlı, etkili, güvenli, çevreyle uyum içinde olmasından dolayı diğer enerji kaynakları arasında en iyi yakıt kaynağı olarak tanımlanabilir [1]. Hidrojenin oldukça ilgi görmesinin nedenleri;

- 1) Hidrojen; Yandığında çevreyi kirletici bir şey üretmediğinden (yandığında su buharı oluşur) temiz bir enerjidir.
- 2) Hidrojen; Evrende en fazla bulunan elementtir

* Sorumlu Yazar: niluferkucukdeveci@nevsehir.edu.tr
Geliş Tarihi: 07.06.2018, Kabul Tarihi: 27.11.2018

- 3) Hidrojen; En hafif ve birim kütle başına en zengin yakıttır.
 - 4) Hidrojen; Kolaylıkla depolanabilir ve sudan üretilebilir.
 - 5) Hidrojenin yanmasıyla üretilen ısınma enerjisi (142,26 kJ/g), benzinin (43,10 - 35,15 kJ/g), parafinin (43,10 - 41,00 kJ/g), grafitin (32,64 kJ/g), hint yağının (39,33 kJ/g), kömürün (32,50 kJ/g), ve tahtanın (17,57 kJ/g) yanmasından elde edilen ısınma enerjilerinden daha yüksektir [1, 2].
 - 6) Hidrojen; Doğrudan termal, mekanik ve elektriksel enerjiye dönüştürülebilir [1, 3-6].
 - 7) Hidrojen; elektrik ile karşılaştırıldığında, nispeten uzun süreler depolanabilir [7].
- maddeler halinde açıklanabilir.

Hidrojenin enerji olarak kullanılabilmesi için hidrojenin üretilmesi ve depolanması en önemli iki problemidir. Bu makalede, hidrojenin depolama yöntemlerinden biri olan katı halde depolama konusu esas alınmıştır.

Hidrojenin enerji olarak kullanılması ile ilgili çoğu araştırma, hidrojen depolamanın mobil uygulamaları için yapılmaktadır. Hidrojen gaz, sıvı ve katı halde depolanabilmektedir. Hidrojenin depolanmasında klasik metotlar; doğal gaz formda basınçlı tanklarda ve kriyojenik sıcaklıklarda sıvı hale getirerek özel yalıtımlı tanklarda depolanmasıdır. Hidrojenin gaz formda depolanması en eski bilinen, ucuz ve basit bir yöntemdir. Hidrojen tanklarında hidrojen gazı 35 ve 70 MPa basınç altında depolanmaktadır. Bu metot düşük hacimsel yoğunluğa ve patlama riskine sahip olduğundan kullanımı sınırlıdır [1, 6, 8].

Sıvı halde hidrojen 21,2 K'de kriyojenik tanklarda depolanabilmektedir. Ancak soğutma ve basınç altında depolama işlemi enerji gerektirir. Bu nedenle hidrojenin sıvılaştırılması ve depolama sırasında depolanan enerjinin yaklaşık %30'unun kaybolmasına neden olur.

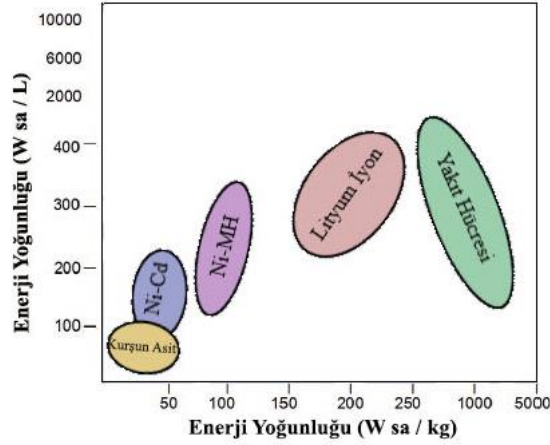
Bazı metaller hidrojenle birleşerek metal hidrür oluşturabilmektedir. Normal sıcaklık ve basınç değerlerinde hidrojen metal yüzeyine ilk adsorbe, daha sonra metal içerisine difüze olur ve en son metal hidrür oluşumu ile bir katı içerisine hidrojen depolanabilmektedir. Metal hidrürlerin hidrojen depolama yoğunluğu 6,5 hidrojen atom/cm³, gaz halde hidrojen depolama yoğunluğu 0,99 hidrojen atom/cm³ ve sıvı halde hidrojen depolama yoğunluğu 4,2 hidrojen atom/cm³'tür. Bu sonuçlara göre metal hidrürler yüksek hacimsel yoğunluk kadar mobil uygulamalar için güvenli ve hacim yönünden etkin depolama sağlamaktadır [9].

2. Nikel-Metal Hidrür Piller

Yapılan son çalışmalara göre hidrojenin metal hidrür formunda depolanması ve taşınabilir cihazlarda kullanılması büyük önem teşkil etmektedir. Özellikle geliştirilen elektrikli araçlarda artan temiz ve yenilenebilir yakıt ihtiyacı bu çalışmaların daha fazla yapılmasına neden olmaktadır [1-5, 8, 9]. Bu bağlamda şarj edilebilir piller örneğin kurşun-asit pilleri, nikel-kadmiyum pilleri, nikel-metal hidrür pilleri ve lityum-iyon pilleri elektrikli araçlarda enerji taşıyıcı olarak pratik uygulamalar için geliştirilmektedir. Şekil 1 ve Tablo 1'de gösterildiği gibi Lityum-iyon pilleri Ni-MH (Nikel Metal Hidrür) pillere göre nispeten daha fazla enerji taşımaya karşın, güvenlik açısından oldukça tehlikelidir. Ni-MH pilleri, taşınabilir el aletleri ve Hibrid elektrikli araçlar için yüksek güç kapasitesi, aşırı şarj/deşarj karşı toleransa, çevreye uyum ve güvenlik özelliklerine sahiptir [10].

Ni-MH pilleri aşağıda belirtilen bazı dezavantajlara sahiptir.

- 1) Tekrarlayandeşarj sonrasında özellikle yüksek yük yoğunluklarında, Ni-MH pillerinin performansları düşmeye başlayarak döngü ömürleri 200-300 çevrime kadar düşer.
- 2) Lityum iyon pilleri ile karşılaştırıldığında birim fiyat ağırlık oranına göre daha pahalıdırlar.
- 3) Yüksek sıcaklıklarda kapasitesi ve güç yoğunluğu düşer.
- 4) Kendiliğindendeşarj oranı yüksektir [11,12].



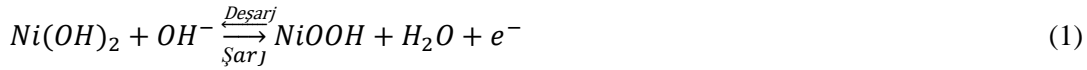
Şekil 1. Farklı pil teknolojilerinin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğu ve bazı hidrojen depolama malzemeleri açısından karşılaştırılması [10]

Tablo 1. Elektrikli araç uygulamaları için kullanılan şarj edilebilir piller [13]

Pil	Çevresel özelliği	Nominal gerilim (V)	Maliyet(\$/Wsa)	Spesifik enerji (Wsa/kg)	Çevrim ömrü
Kurşun-Asit	Toksik	2,0	0,1-0,3	20-35	100-500
Ni-Cd	Toksik	1,2	0,5-1,5	30-50	1000
Ni-MH	Düşük Toksik	1,2	1,0	60-120	500
Li-iyon	Tehlikeli	1,5-3,9	0,2-0,3	115-265	400-1200

Ni-MH pili, negatif elektrot metal hidrür, pozitif elektrot $Ni(OH)_2$ ve alkalın elektrolit (KOH)'ten oluşmaktadır. Elektrokimyasal hidrojen depolamada basitçe suyun ayrışması ile hidrojen element halinde elde edilmektedir (Reaksiyon 1). Hidrojen elementi ilk önce metal (negatif elektrot) yüzeyine adsorbe olur ve daha sonra metalin içine difüze olarak hidrojen absorpsiyonu ile hidrür oluşumu gerçekleşir. Elektrokimyasal hidrojen depolamada şarj/deşarj da gerçekleşen reaksiyonlar şematik olarak Şekil 2'de gösterilmektedir. Bir Ni/MH pilinde Şarj/deşarj sürecinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [10, 14-16]

Pozitif elektrotta şarj sürecinde; $Ni(OH)_2$, $NiOOH$ yükseltgenir (Reaksiyon 1).



Negatif elektrotta şarj sürecinde; M hidrojen depolama alaşımıdır. Suyun indirgenme reaksiyonu gerçekleşerek çözelti-katı ara yüzeyinde H_{ads} ve OH^- iyonu oluşur. Bu reaksiyon ile element halindeki Hidrojen Metal yüzeyine adsorbe olur (Reaksiyon 2).



Hidrojenin alaşım içerisine difüzyonu gerçekleşir. Adsorbe olan hidrojen absorbe olarak katı-çözelti fazı $M-H_{abs(\alpha)}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 3) (Şekil 2 b).

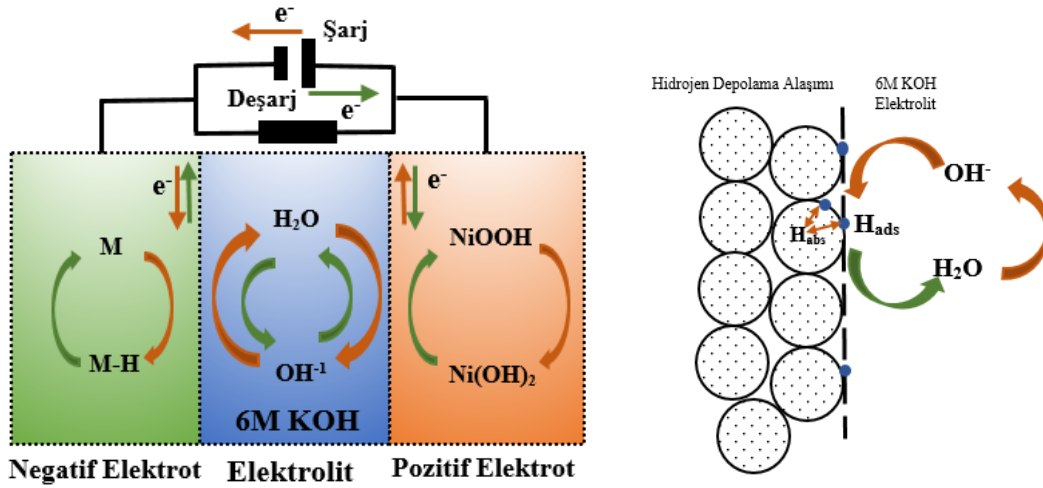


Artan hidrojen konsantrasyonu ile α fazı bir hidrür fazına dönüşmektedir (Reaksiyon 4, Şekil 2 b).

$$M - H_{abs(\alpha)} = M - H_{abs(\beta)} \quad (4)$$

Deşarj sürecinde, şarj sürecinde gerçekleşen reaksiyonların tam tersi gerçekleşir.

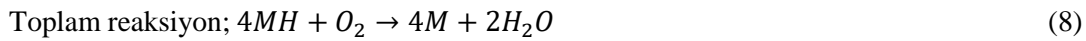
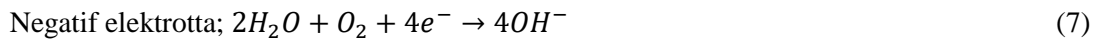
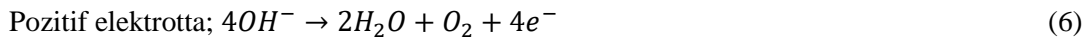
Toplam Reaksiyon;



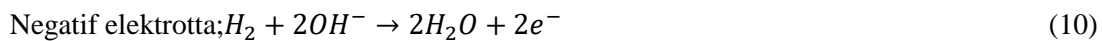
Şekil 2. a) Bir Ni-MH pilin deşarj/şarj reaksiyon süreçlerinin şematik görünümü ve b) Elektrokimyasal yük transfer reaksiyonu vasıtasıyla oluşan hidrür oluşumu / ayrışma sürecinin şematik gösterimi [14]

Ni-MH pilin aşırı şarj veya deşarj olduğunda pozitif ve negatif elektrotta gerçekleşen süreç aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir;

Aşırı şarj süresince;



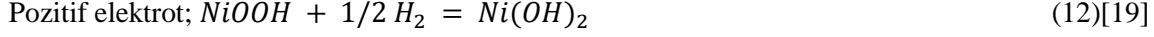
Aşırı deşarj sürecinde;



Genel olarak, negatif elektrotun kapasitesi pozitif elektrotun kapasitesinden daha yüksek ayarlanır. Pozitif elektrottan üretilen oksijen aşırı şarj boyunca metal hidrür (MH) elektrotun yüzeyinde indirgenebilir. Aşırı deşarj sürecinde indirgenme ürünü hidrojen MH tarafından absorbe edilmektedir.

Böylece aşırı şarj/deşarj boyunca Ni-MH pilleri mükemmel tolerans edebilme özelliği gösterirler [10,18].

Birçok çalışmada yüksek basınç koşullarında Nikel Metal hidrür pillerinde katodun (NiOOH) hidrojene karşı yüksek kimyasal reaktivitesi olduğundan, yüksek oranda kendiliğindendeşarj gösterdiği bulunmuştur. Aşağıda belirtilen reaksiyon pilin açık devre koşullarında katotta gerçekleşebilir.



Kendiliğindendeşarj, pozitif elektrotta yukarıda belirtilen reaksiyon gerçekleşmesi sonucunda her iki elektrotun yavaşça bozunmasına ve empürite iyonlarının çözelti içerisinde anot katot arasında mekik dokuması gibi etkilere neden olur [20].

Ni-MH pillerin prensiplerine ve çalışma koşullarına göre bir hidrojen depolama elektrot alaşımı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- 1) Yüksek enerji yoğunluğuna
- 2) Mükemmel güç yoğunluğuna
- 3) Hidrojen adsorbsiyon ve desorbsiyonu için iyi elektrokimyasal katalize
- 4) Elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinde kararlılığa
- 5) Uzun şarj/deşarj çevrim ömrüne
- 6) Geniş aralıkta çalışma sıcaklığına
- 7) Ucuz ve elektronik araçlar için taşınabilir ve kolay uygulanabilirliğe
- 8) Çevreye zararlı olmayan ve geri dönüştürülebilir malzemeler vb. gibi özelliklere sahip olmalıdır [10, 14, 18].

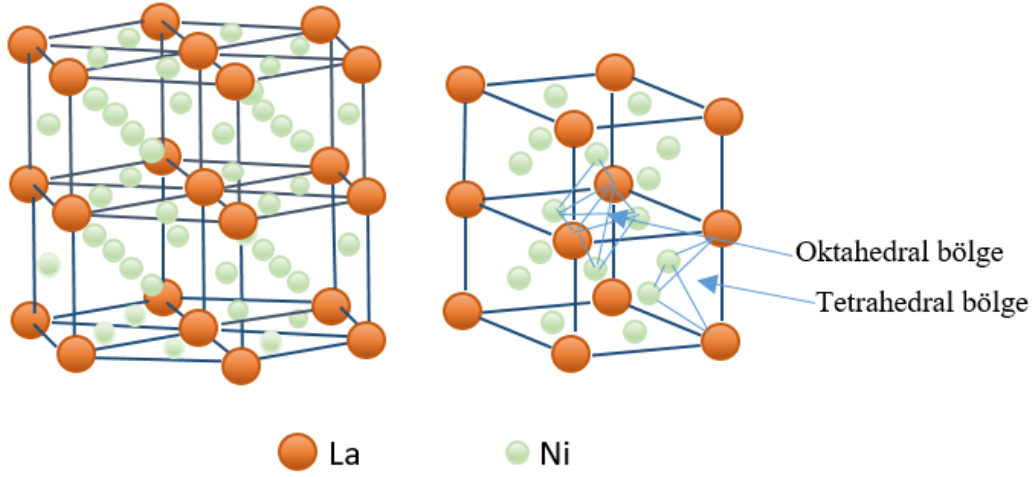
Ni-MH pillerinin elektrokimyasal performansları; spesifik kapasitelerine, aktivasyon özelliklerine, yüksek hızdeşarj kabiliyetlerine, çevrimsel kararlılıklarına ve elektrokimyasal kinetik parametrelerine göre farklılık gösterir [1]. Bu özellikler elektrotun iç özelliklerine (alaşım kompozisyonu ve yapısal özellikleri) bağlı olarak değişir. AB₅-tip, AB₂-tip, Mg-esaslı alaşımlar, Ti-V esaslı alaşımlar ve RE-Mg-Ni esaslı süperlatis alaşımları Ni-MH piller için anot malzemesi olarak elektrokimyasal özelliklerini (enerji yoğunluğu, yüksek hızdeşarj edilebilirliği ve çevrim ömrü vb.) geliştirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1-17].

3. Ni-MH Pilleri İçin Hidrojen Depolama Alaşımları

Farklı stokiometre ile birleşen iki farklı A ve B metal elementi hidrojen depolama elektrot alaşımları için kullanılmaktadır. Elektrot alaşımlarında A bileşeni (periyodik tabloda 3. veya 4. sütünde bulunan elementtir) kararlı hidrür oluşumu için gereklidir. B bileşeni (periyodik tabloda 5-10 sütunlarında bulunan geçiş elementidir) ise şarj/deşarj sırasında elektrotun kataliz olmasını böylece şarj/deşarj kinetik özelliklerini geliştirmesinde, hidrojen adsorbsiyon/desorpsiyon denge basıncını arzu edilen şekilde değiştirmede, elektrotun kimyasal kararlılığını geliştirmede rol oynamaktadır [13].

3.1. AB₅-tip Hidrojen Depolama Alaşımları

AB₅-tip hidrojen depolama alaşımları genellikle A nadir toprak elementi B ise Ni, Co, Mn vb. geçiş elementinden oluşmaktadır. AB₅-tip hidrojen depolama alaşımları, CaCu₅-tip hekzagonal kristal yapısına sahiptirler (Şekil 3).



Şekil 3. LaNi₅ hidrojen depolama alaşımının kristal yapısı [10]

Pratik uygulamalarında LaNi₅ alaşımları düşük çevrim kararlılığı gösterirler. Bunun nedeni elektrot-elektrolit ara yüzünde oluşan yüzey oksidasyonu (La₂O₃) ve tekrarlayan hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sırasında partikül boyutunun küçülerek ufalanmasıdır (Pulverisation) [21,22]. Nikel yerine kısmen Co elementinin ilavesinin gerçekleştirilmesiyle üretilen LaNi₅ hidrojen depolama alaşımının şarj/deşarj çevrim ömrü artmaktadır. Böylece Ni-MH pillerinin ticarileşmesinin kapıları açılmıştır [21]. AB₅-tip hidrojen depolama alaşımlarının elektrokimyasal depolama kapasitelerini artırmak için, A ve B elementi yerine kısmen başka elementler ilavesi ile modifiye edilmektedir. AB₅ tip hidrojen depolama alaşımlarının depolama kapasiteleri yaklaşık 250-320 mA sa g⁻¹'dir (Tablo 2) [10, 14, 21].

Tablo 2. Bazı AB₅ tip hidrojen depolama alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri [21]

Kompozisyon	Hidrojen depolama kapasitesi mA sa g ⁻¹
LaNi ₅	387
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	370
LaNi _{4,25} Co _{0,75}	386
LaNi ₃ Co ₂	334
LaNi ₄ Cu	334
LaNi ₄ Fe	327
LaNi _{4,6} Mn _{0,4}	386
LaNi ₄ Mn	364
LaNi _{4,5} Sn _{0,5}	304
LaNi _{3,55} Mn _{0,4} Al _{0,3} Co _{0,75}	334
MmNi _{3,55} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,3}	332

LaNi₅ alaşımlarında elektrokimyasal depolama özelliklerini geliştirmek için Ni yerine kısmi olarak Sn, Co, Al, Mn, Fe ve Si; La yerine ise kısmi olarak Ce, Pr, Nd elementleri ilave edilmektedir. Nikel yerine kısmi olarak ilave edilen elementlerle oluşturulan alaşımların çevrim ömrü, Mn < Ni < Cu < Cr < Al < Co elementlerin sıralamasına göre gelişmektedir [23]. Buradan anlaşılacağı üzere optimum

çevrim ömrünü geliştiren Co elementidir. LaNi₅ hidrojen depolama alaşımına kısmi olarak ilave edilen elementlerin hidrojen depolama alaşımının elektrokimyasal özelliklerine etkileri Tablo 3'te özetlenerek verilmiştir.

Tablo 3. Elementlerin AB₅ tip hidrojen depolama alaşımlarının üzerindeki etkileri

Element	AB ₅ tip hidrojen alaşımlarına elementlerin etkileri
Al[24-27]	Korozyon direncini artırır Daha az ufalanma(pulverization) Çevrim kararlılığını artırır. Aktivasyon özelliklerini artırır.
Co[28-31]	Hidrojen depolama sırasında hacimsel genişlemeyi azaltır (Pulverization azalır) Hidrülleme/dehidrülleme basıncını düşürür. Aktivasyonu artırır. Çevrim ömrü artar
Fe[10, 32-34]	Korozyon direncini artırır Elektrokimyasalreaksiyonun kinetik özelliklerini geliştirir. Yüzey aktivasyonunu artırır.
Mn[13, 35,36]	Elektrokimyasal reaksiyonun kinetik özelliklerini geliştirir. Hidrojen depolama kapasitesini artırır. Aktivasyonu artırır. Çevrim Kararlılığını artırır.
Sn[14, 37, 38]	Elektrokimyasalreaksiyonun kinetik özelliklerini geliştirir. Aktivasyonu artırır. Çevrim kararlılığı artar Çevrim ömrü artar.
Si [39]	Al, Mn göre elektrokimyasal kinetik özelliklerini daha iyi geliştirir. Aktivasyon özelliklerini artırır.
Ce[40,41]	Kafes kristal yapısını değiştirmez. Kafes parametresi artar. Korozyon direncini artırır. Çevrim ömrünü artırır. Hidrojen depolama kapasitesini artırır Yüksek hız deşarj edilebilirliği artırır.
Nd,Pr[10, 41]	Hidrojen depolama kapasitesini artırır Yüksek hız deşarj edilebilirliği artırır Aktivasyon özelliklerini artırır.

Kobalt, Pr, Nd elementleri çevrim kararlılığını ve hidrojen depolama kapasitesini artırdığından ticari Ni-MH pillerinde elektrot malzemelerinde kullanılmaktadır. Elektrot malzemelerin ticari şarj edilebilir pillerde rekabet edilebilmesi için üretim maliyetleri azaltılmalıdır. Maliyeti yüksek olan elementlerin kullanımının azaltılması veya yüksek maliyetli bu elementler yerine maliyeti düşük başka elementlerin kullanılması ile üretim maliyetini düşürmek mümkündür. Bunun sonucu olarak yüksek performanslı bir pil için Co/Pr/Nd elementlerini içermeyen ve/veya bu elementler bakımından düşük içerikli hidrojen depolama alaşımları geliştirilmesi son yıllarda yapılan çalışmalarda büyük önem arz etmektedir [42-48]. Nikel-Metal Hidrür pillerinde Lantan yerine hidrür oluşturabilen ve çevrim kararlılığını artıran La, Ce, Nd, Pr vb. elementlerden oluşan çok bileşenli maliyeti düşük Mm (misch – metal) alaşımı kullanılmaktadır. Lantanca zengin Mm ve seryumca zengin Mm hidrojen depolama alaşımları şeklinde iki grupta araştırmalar devam etmektedir [14, 49, 50]. Düşük Co içeriğine sahip MmNi_{3,55}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,3} (Mm=62% La, 27% Ce, 0,8% Nd, 0,3% Pr) hidrojen depolama alaşımı ticari pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [43, 51]. Yao ve arkadaşları düşük Co içeriğine sahip LaNi_{4,5}Co_{0,25}Al_{0,25} alaşımını ark ergitme yöntemi ile belirli hızlarda su vererek üretmişler ve maksimum deşarj kapasitesini 312,5 mA sa g⁻¹ olarak bulmuşlardır [49]. Ming ve arkadaşları LaNi₅ tip hidrojen depolama alaşımlarını Ni yerine kısmi olarak Mn ve Co ilavesiyle modifiye ederek LaNi_{3,2-x}Mn_{0,3}Co_x (x = 0,2 ~ 0,8) hidrojen depolama alaşımını üretmişler, x=0,2 olan alaşımın maksimum deşarj kapasitesini 320,5 mA sa g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Ancak alaşım içerisindeki Co miktarının artırılması ile döngü kararlılığının arttığı belirtilmiştir [52]. Hibrid elektrik araçları için çevrim yöntemi ve kısa D-boyutlu kapalı hücrenin güç verimi deneyleri ile Mm_{0,96}Mg_{0,04}Ni_{4,175}Co_{0,325}Mn_{0,4}Al_{0,3} alaşımının, 25000 çevrim sonra başlangıç güç ve deşarj kapasitesi değerlerinin %80'ini koruduğu bulunmuştur. Bu sonuç hibrid elektrikli aracın 100000 km yol almasına eşdeğerdir. Üretilen bu alaşım yüksek güç, uzun çevrim ömrü ve düşük maliyete sahip olduğundan Ni-MH pilleri için önemli bir gelişmedir. Düşük Co içeriğine sahip AB₅ esaslı hidrojen depolama alaşımlarına Mg ilavesi ile üretilen alaşımın düşük maliyete, uzun

çevrim ömrüne ve yüksek güce sahip olmasından dolayı Hibrid elektrikli araçlarında kullanılabileceğini göstermektedir [53]. Ancak literatürde çok sayıda yapılan araştırmalarda LaNi₅-tip hidrojen depolama alaşımlarının deşarj kapasiteleri yaklaşık 300-330 mA sa g⁻¹ arasında değişmektedir. Bu bağlamda LaNi₅ tip hidrojen depolama alaşımları, Ni-MH pillerinin artan enerji yoğunluğu ihtiyacı için yeterli değildir. Bu nedenle yüksek enerji-güç yoğunluğuna sahip yeni elektrot alaşımlarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

3.2. AB₂-tip Hidrojen Depolama Alaşımları

AB₂ tip hidrojen depolama alaşımları daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduklarından Ni-MH pil uygulamaları için ikinci nesil alaşımlar olarak tanımlanabilirler. AB₂ tip alaşımlar A; Zr veya Ti, B; V, Cr veya Mn ikili bileşimlerinden oluşur. AB₂ tip alaşımlar hekzagonal C14 (MgZn₂), kübik C15 (MgCu₂) ve hekzagonal C36 (MgNi₂) fazlarından oluşurlar ve bunlar Lave faz yapılarıdır. Bu fazlar kafes içerisinde atomların dolun düzenlerine bağlıdır ve atom yarıçapları oranı R_A/R_B=1,225'dir. Lave fazlarından C14 ve C15 fazları iyi hidrojen absorbe etme özelliği gösterirken, C36 fazı zayıf hidrojen absorpsiyonu göstermektedir [18, 54]. AB₂ tip hidrojen depolama alaşımlarının elektrokimyasal performanslarını artırmak için A ve B yerine kısmen başka elementlerin ilavesi gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle AB₂-tip hidrojen depolama alaşımları çok bileşenli alaşımlardır ve Ti, Zr, V, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Fe vb. elementleri içermektedirler. Bu alaşımların deşarj kapasiteleri 370-440 mA sa g⁻¹ arasında değişmektedir [55]. AB₂ tip hidrojen depolama alaşımlarının hidrojen depolama kapasiteleri ve AB₅ tip hidrojen depolama alaşımlarına göre oldukça yüksektir. Tablo 4'te AB₂-tip hidrojen depolama alaşımlarına ilave edilen elementlerin elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerine etkileri özetlenerek verilmiştir [34]. Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5} alaşımı 2000 şarj/deşarj çevrimi sonrasında deşarj kapasitesinde % 5'den daha az azalma meydana geldiğinden, alaşım oldukça yüksek döngü kararlılığına sahiptir [56]. Ovonic pil şirketi tarafından anot elektrot alaşımı olarak geliştirilen V₅Ti₉Zr_{26,2}Ni₃₈Cr_{3,5}Co_{1,5}Mn_{15,6}Al_{0,4}Sn_{0,8} alaşımın enerji yoğunluğu 1057Wsa/kg'dır ve 1000 çevrimde mükemmel kararlılığa sahiptir [10]. Ancak AB₂ tip hidrojen alaşımlarının aktivasyonu için uzun süre gerekmektedir. Bu nedenle AB₂ tip alaşımlarının aktivasyonunu hızlandırmak için günümüzde çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Üretilen hidrojen alaşımlarını mekanik olarak öğütme [57], hidrojen depolama alaşımını belli bir süre, belli bir sıcaklıktaki KOH(Potasyum hidroksit) veya KOH çözeltisine farklı kimyasallar koyarak (KHB₄, HF vb.) [58, 59, 60] içerisinde daldırarak bekletmek gibi yöntemler aktivasyon hızını artırmak için günümüzde yapılan araştırmaları oluşturmaktadır. Tan ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmaya göre kaynayan KOH çözeltisi içerisinde 80 dakika bekletilen (Ti_{0,36}Zr_{0,64})(V_{0,15}Ni_{0,58}Mn_{0,20}Cr_{0,07})₂ hidrojen depolama alaşımının ikinci şarj/deşarj çevriminden sonra maksimum deşarj kapasitesine ulaştığı, yapılan ön işlem ile AB₂ tip hidrojen depolama alaşımının aktivasyon hızını artırdığını bulmuşlardır [60]. AB₂ tip hidrojen depolama alaşımlarına göre (LaNi₅ esaslı hidrojen depolama alaşımlarına göre maliyeti düşük olmasına rağmen) maliyeti daha düşük, ağırlıkça daha hafif olan, bu özelliklerin yanı sıra çevrim kararlılığı ve enerji güç yoğunluğu daha yüksek olan günümüzdeki elektrikli araçlarda kullanılmak üzere Ni-MH ticari pilleri için anot elektrot alaşımı geliştirilmesi gerekmektedir.

Tablo 4. Lave faz esaslı (C14 faz yapısına sahip) hidrojen depolama alaşımlarına kısmen ilave edilen elementlerin etkileri [34]

Element	AB ₂ tip hidrojen depolama alaşımlarına elementlerin etkileri
Al	Al difüzyonu ve yüzey reaktivitesini geliştirir. Co ile birlikte kullanıldığında elektrokimyasal performansını geliştirir.
B	B düşük-sıcaklık performansını ve hızlı deşarj edilebilirliği artırır. Ancak çevrim ömrünü, kapasiteyi ve şarj tutma özelliklerinin düşürür.
C	C şarj tutma özelliğini ve hızlı deşarj edilebilirliği artırır. Düşük sıcaklık performansını (kapasite ve çevrim ömrü) düşürür.
Co	Co kolay yüzey aktivasyonu sağlar. Deşarj kapasitesini düşürür. Şarj tutma özelliğini ve çevrim ömrünü geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği azaltır.
Cr	Cr şarj tutma özelliğini geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği azaltır.
Mo	Hızlı şarj edilebilirliği geliştirir. Şarj tutma özelliğini geliştirir. Düşük sıcaklık performansını geliştirir. Çevrim ömrünü geliştirir.
Cu	Cu aktivasyonu kolaylaştırır. Deşarj kapasitesini artırır. Ancak hızlı deşarj edilebilirliği düşürür.
Fe	Fe aktivasyonu kolaylaştırır. Toplam elektrokimyasal kapasiteyi artırır. Etkili yüzey reaksiyonu alanı sağlar. Ancak hızlı deşarj edilebilirliği düşürür. Düşük-sıcaklık performansı azaltır.
Gd	Gd düşük-sıcaklık performansını geliştirir. Ancak hızlı deşarj edilebilirliği düşürür. Deşarj kapasitesini düşürür. Şarj tutma özelliğini ve çevrim ömrünü düşürür.
La	La deşarj kapasitesini geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği geliştirir. Düşük sıcaklık performansını düşür.
Mg	Mg şarj tutma özelliğini geliştirir. Deşarj kapasitesini düşürür. Düşük sıcaklık performansını düşürür. Çevrim ömrünü düşürür.
Mn	Mn deşarj kapasitesini geliştirir. Aktivasyonu kolaylaştırır. Çevrim ömrünü düşürür.
Ni	Ni çevrim ömrünü geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği artırır. Kapasiteyi düşürür.
Pt	Pt kapasiteyi geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği geliştirir.
Si	Atomca %1 Si ilavesi hızlı deşarj edilebilirliği artırır. Düşük-sıcaklık performansını geliştirir.
Sn	Sn şarj tutma özelliğini geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği azaltır. Çevrim özelliği azaltır.
Ti	Ti aktivasyonu kolaylaştırır. Hızlı deşarj edilebilirliği artırır.
V	V kapasiteyi artırır. Şarj tutma özelliğini düşürür. Hızlı deşarj edilebilirliği düşürür.
Y	Y aktivasyonu geliştirir. Hızlı deşarj edilebilirliği geliştirir. Düşük sıcaklık performansını geliştirir.
Zr	Zr kapasiteyi artırır.

3.3. Ti-V Esaslı Çok Fazlı Alaşımlar

TiV esaslı hidrojen depolama alaşımlarının deşarj kapasiteleri oldukça yüksektir. Geleneksel metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri ağırlıkça %1,8, TiV esaslı hidrojen depolama alaşımlarının ise hidrojen depolama kapasiteleri ağırlıkça %4'tür ve bu nedenle hidrojen depolama uygulamaları için potansiyel malzemelerdir [57]. Ancak bu alaşımların hidrojen absorpsiyon sırasında yavaş aktivasyona ve kinetiğe sahip olmalarının yanı sıra, Ti-V esaslı hidrojen depolama alaşımları düşük çevrim kararlılığına ve yüksek üretim maliyetlerine sahiplerdir. Bu dezavantajları gidermek için Ti ve V elementleri yerine kısmen Zr, Cr, Fe ve Mn gibi başka elementlerin ilavesi ile alaşım kompozisyonu değiştirilmektedir. Bu elementlerin ilavesi ile vanadyum esaslı katı çözelti yanında C14 faz yapısı oluşmaktadır [62-66]. Vanadyum esaslı katı çözelti faz yapısı temel hidrojen absorbe eden faz yapısıdır. C14 faz yapısı hidrojen absorbe etmesinin yanında vanadyum esaslı fazın elektrokimyasal hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonu sürecinde bir katalizör görevi görmektedir [67, 68].

Tsukahara ve arkadaşları ark ergitme yöntemiyle ürettikleri $TiV_3Ni_{0,56}$ hidrojen depolama alaşımının maksimum deşarj kapasitesi 420 mA sa g^{-1} olarak bulmuşlar ancak çevrim kararlılığının olmadığını, yetmiş yedinci çevrimde deşarj kapasitesini tamamen kaybettiğini belirtmişlerdir [58]. Yu ve arkadaşları $Ti-30V-15Cr-15Mn$ alaşımını mekanik alaşımlama ile üretildiğinde maksimum deşarj kapasitesinin 710 mA sa g^{-1} olduğunu bulmuşlardır. Mekanik alaşımlamanın kapasitesini artırmasının yanı sıra çevrim kararlılığını da artırdığını belirtmişlerdir [69]. Bu sonuçlar Ni-MH ticari pilleri için umut vericidir. Ancak zayıf kinetikleri ve zayıf çevrim kararlılıkları pratikte kullanımlarını olanaksız kılmaktadır.

Ti-V esaslı hidrojen depolama alaşımlarının kapasitelerinin hızla düşmesinin iki nedeni vardır. Birincisi şarj/deşarj çevrimi sürecinde alaşım partiküllerinin ufalanması, ikincisi ise alaşımın yüzeyinin oksidasyonudur [14]. Hidrojen depolama performansını geliştirmek için en etkili yöntem daha önceden bahsedildiği gibi alaşımın kompozisyonunu değiştirmektir. Bu nedenle farklı elementler kullanılmaktadır. TiV esaslı hidrojen depolama alaşımlarının kompozisyonunu değiştirmek için ve optimum alaşım kompozisyonu elde etmek için kullanılan elementler Ti, Zr, Cr, Fe, Mn, Al, Co ve Ni'dir [70-74]. Ti-V esaslı hidrojen alaşımlarında Ti, Zr ve V hidrojen absorpsiyonunu gerçekleştiren elementlerdir. Bu alaşımlarda kullanılan nikel indirgenme reaksiyonu için katalitik aktivite sağlamaktadır, ayrıca Co ve Mn ise yüzey aktivitesini geliştirmektedir. Krom, alüminyum ve demir elementleri ilave edildiğinde ise Ti-V esaslı hidrojen depolama alaşımlarının korozyon direncini artırmaktadır [14]. Nadir toprak elementlerinin (La, Y, Ce, Pr, Nd vb.) TiV esaslı hidrojen depolama alaşımlarına ilavesinin hidrojen depolama performansı üzerindeki etkileri Gao ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Ti-V esaslı hidrojen depolama alaşımlarına kısmen ilave edilen Y elementi ile daha iyi bir performans ve deşarj kapasitesi (360 mA sa g^{-1}) elde etmişlerdir [75].

Bu alaşımların pratik uygulamalarının gerçekleştirilebilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

3.4. R(Rare earth, nadir toprak)-Mg-Ni-Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımlar

AB_5 tip nadir toprak elementi içeren alaşımları günümüzde başarıyla ticari pillerde kullanılmaktadır. Ancak artan enerji güç yoğunluğu ihtiyacını karşılayamamaktadır [10-21, 23-44]. AB_3 ve ya A_2B_7 tip nadir toprak-magnezyum esaslı hidrojen depolama alaşımları yeni geliştirilen alaşımlardır ve yüksek deşarj kapasiteye sahip olmasının yanında yüksek hızla deşarj edilebilirlik özelliğine sahiplerdir. Bu nedenle yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip Ni-MH pillerinin geliştirilmesinde gelecek nesil negatif elektrot malzemeleri olarak düşünülmektedir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen, yapısal kararlılıklarının olmaması bu alaşımların gelişimini sınırlamaktadır. Bu malzemelerin pratikte kullanılabilmelerini sağlamak için pek çok araştırma yapılmaktadır.

R-Mg-Ni tip hidrojen depolama alaşımlarının alaşım kompozisyonuna ve yapısal özelliklerine bağlı olan deşarj kapasitesi, aktivasyon, çevrim kararlılığı, yüksek hız deşarj edilebilirlik ve elektrokimyasal kinetik parametreler çok uzun süredir araştırılmaktadır. R-Mg-Ni esaslı hidrojen depolama alaşımlarının elektrokimyasal özelliklerine bu alaşımların modifikasyonu için kullanılan elementlerin bireysel etkileri detaylı olarak Tablo 5'te verilmektedir [17].

Tablo 5. R-Mg-Ni esaslı alaşımlarının elektrokimyasal özellikleri üzerinde elementlerin etkileri [17]

Element	Re-Mg-Ni-tip hidrojen depolama alaşımlarına elementlerin etkileri
La	Birim hücre hacmini artırır. Plato özelliklerini geliştirir. Deşarj kapasitesini, kolay aktivasyon olma �zellikliğini ve hızlı deşarj edilebilirliğini artırır. Birim hücrenin genişleme oranı fazla ve Lantan korozyona uğruduğundan zayıf çevrim kararlılığına sebep olur.
Mg	Hidrürlerin amorfizasyonunu engeller. Hidr�r�n kararlılığını ve birim hücre hacmini azaltır. Deşarj kapasitesini, hızlı deşarj edilebilirliğini ve çevrim kararlılığını artırır.
Ce	Birim hücre hacmini azaltır. Hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonunun plato basıncını d�ş�t�r. Hidrojen depolama kapasitesini d�ş�t�r. Deşarj kapasitesini azaltır. �evrim kararlılığını geliştirir ve hızlı deşarj edilebilirliği artırır.
Pr ve Nd	Fazların hücre hacimlerini ve kafes parametrelerini azaltır. Hidrojen desorpsiyonunun basınç platosunu artırır. Maksimumu deşarj kapasitesini d�ş�t�r. �evrim kararlılığını geliştirir ve hızlı deşarj edilebilirliği artırır.
Zr	Hücre hacimlerini d�ş�t�r. Maksimumu deşarj kapasitesini d�ş�t�r. Hızlı deşarj edilebilirliği artırır.
Co	Kafes parametrelerini ve birim hücre hacimlerini artırır. Hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonunu histerizisini ve plato basıncını d�ş�t�r. Hidrojen depolama kapasitesini d�ş�t�r. Birim hücre hacim değişimini azalttığından çevrim kararlılığını etkili bir Şekilde artırır ve yüzey pasivasyonunun artırır. Elektrokimyasal kinetiğini artırır.
Mn	Kafes parametrelerini ve birim hücre hacimlerini artırır. LaNi ₅ faz oluşumunu kolaylaştırır. Plato basıncını d�ş�t�r. Maksimumu deşarj kapasitesini ve çevrim kararlılığını artırır. Elektrokimyasal kinetiğini artırır.
Al	Kafes parametrelerini ve birim hücre hacimlerini artırır. Plato basıncını d�ş�t�r, plato eğimini artırır. Hidrojen kapasitesini d�ş�t�r. Kalın Oksit filmi oluşturmasından dolayı(La ve Mg korozyonunu önler) �evrim kararlılığı önemli derecede artırır. Maksimum deşarj kapasitesini ve yüksek hız deşarj edilebilirliği d�ş�t�r.
Fe ve Cu	Deşarj potansiyelini, yüksek hız deşarj edilebilirliği ve deşarj kapasitesini d�ş�t�r. �evrim kararlılığını geliştirir.
Cr	Birim hücre hacmini artırır. Deşarj kapasitesini d�ş�t�r. �evrim kararlılığını geliştirir. Yüksek hız deşarj edilebilirliği azaltır.
W ve Mo	Maksimum deşarjı d�ş�t�r. Yüksek hız deşarj edilebilirliği ve çevrim kararlılığını artırır. İyonik ve elektronik iletkenliği artırır.

R-Mg-Ni alaşımlarının üretilmesinde ark ergitme [76-78], hızlı katılaştırma [79-82], toz sinterleme [82,83], mekanik alaşımlama [84-86], elektrodeoksidasyon [87, 88] vb. gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Yapısal özellikleri kullanılan üretim tekniğine göre ve alaşımın yapısal özelliklerine bağlı olarak elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri değişmektedir.

Chen ve arkadaşları $\text{LaCaMg}(\text{NiM})_9$ ($\text{M} = \text{Al, Mn}$) alaşımlarının maksimum deşarj kapasitesinin 356 mA sa g^{-1} olduğunu bulmuşlardır. Ca ilavesi ile üretilen bu alaşımlar, deşarj kapasitelerini koruyamamaktadır [89]. Zhang ve arkadaşları $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{3,5-x}(\text{Al}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})_x$ ($x = 0,6$) ark ergitme yöntemi ile üretilen hidrojen depolama alaşımının maksimum deşarj kapasitesi ($397,6 \text{ mA sa g}^{-1}$) ticari AB_5 tip alaşımlarından oldukça yüksektir. Buna rağmen ticari pillere göre çevrim kararlılığını çok daha az koruyabilmektedir. Ancak Zhang ve arkadaşlarının sentezlediği $\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{5,2}\text{Co}_{1,8}$ elektrot alaşımının deşarj kapasitesi $405,69 \text{ mA sa g}^{-1}$ dir [90]. Pan ve arkadaşları $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,5}$ elektrot alaşımına 1123 K 'de 8 saat süre ısıtma işlemi uyguladıklarında, uygulanan ısıtma işleminin yapı ve kompozisyonu homojenleştirilmesi nedeniyle alaşımın deşarj kapasitesinin 414 mA sa g^{-1} yükseldiğini, daha uzun çevrim kararlılığına sahip olduğunu bulmuşlardır [91]. Yapılan aynı çalışmada daha uzun süreli ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işleminin faz miktarındaki önemli değişimlere neden olması nedeniyle deşarj kapasitesini kötüleştirdiği belirtilmiştir. R-Mg-Ni alaşımlarına Al ve Co elementlerinin ilavesi önemli gelişme sağlamasına rağmen bu alaşımların üretim maliyetleri endüstride kullanımlarına engel teşkil etmektedir. Bu yüzden endüstride kullanımı düşük maliyete sahip olarak üretilen optimize R-Mg-Ni tip alaşımlar (düşük kobalt içeriğine sahip ya da kobalt içermeyen) yüksek deşarj kapasiteye, uzun çevrim ömrüne ve iyi kinetik özelliklerine sahip olmalarına rağmen Ni-MH pillerinde kullanımları için yeterli özelliklere sahip değildir.

3.5. Mg Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımları

Son yıllarda yapılan çalışmalarda Nikel-Metal Hidrür pillerinde elektrot malzemelerinde kullanılmak üzere gravimetrik enerji yoğunluğu yüksek alaşımlar araştırılmaktadır. Hidrojeni adsorbe etme özelliğine sahip 48 element vardır, ancak kullanımları için gravimetrik enerji yoğunlukları yeterli değildir. Hidrojen depolama özelliğine sahip elementlerden biri olan magnezyumun gravimetrik depolama kapasitesi yaklaşık $2200 \text{ mA sa g}^{-1}$ (ağırlıkça %7,6 hidrojen)dir [92]. Ayrıca Mg_2Ni hidrojen depolama alaşımının teorik deşarj kapasitesi $1080 \text{ mA sa g}^{-1}$ 'dir [93]. Bu nedenle elektronik araçlarda Ni-MH pillerinin kullanılması için, anot malzemesi olarak Magnezyum esaslı hidrojen depolama alaşımları oldukça umut vaat etmektedir. Ancak Mg-esaslı hidrojen depolama alaşımları zayıf hidrojen adsorbsiyon/desorbsiyon kinetiğine sahip olduklarından ve alkaline çözelti içerisinde yapısal kararlılıklarını koruyamadıklarından dolayı pratik uygulamaları oldukça sınırlıdır [94,95]. Magnezyum'un ve Nikel'in yerine kısmi olarak başka elementlerin katılması ile alaşım kompozisyonun değiştirilmesi Mg-Ni alaşımlarının hidrojen depolama performansını geliştirmek için yapılan en yaygın yöntemdir.

MgNi esaslı alaşımların mekanik alaşımlamayla sentezlenerek üretilmesi ile hidrojen depolama kapasiteleri arttığı bilinmektedir. Ancak çevrim kararlılıkları ve hidrojen adsorbsiyon/desorbsiyon kinetikleri istenilen düzeyde değildir. MgNi alaşımlarının zayıf çevrim kararlılıklarına sahip olmasının nedeni alaşım yüzeyinde alkaline çözelti içerisinde şarj/deşarj çevrimi süresince $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakasının oluşması ve şarj/deşarj sürecinde bu tabakanın difüzyonu engellemesidir. Bu nedenle MgNi esaslı alaşımların hidrojen depolama performanslarını geliştirmek için dört veya beş elementle alaşım kompozisyonu değiştirilerek modifiye edilmektedir. Anık ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada MgNi esaslı alaşımlar Ti, Al, Zr, Pd ve Co elementleri ilave edilerek mekanik alaşımlama ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada üretilen $\text{Mg}_{0,80}\text{Ti}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{Zr}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}$ alaşımının deşarj kapasitesi 420 mA sa g^{-1} ve 20 şarj/deşarj çevrimi süresince kapasite koruma oranı %90 olarak bulunmuştur (Tablo 6). Bu çalışmaya göre alaşım yüzeyinde Alüminyum ve Alüminyum oksit, Titanyum ve Titanyum oksit, alaşım yüzeyinde oluşan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakasının kararlılığını azaltılmaktadır. Zirkonyum elementi ise atom boyutunun büyük olması nedeniyle alaşım yapısında hidrojen elementi için ekstra yer açmasına neden olmakta ve hidrojen depolama kapasitesini artırmaktadır. Ancak Pd ve Co elementlerinin MgNi esaslı alaşımlarının hidrojen depolama kapasitesi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir [96, 97].

Tablo 6.MgNi esaslı alaşımlara Ti, Al, Zr, Pd ve Co elementleri sistematik olarak ilave edilerek mekanik alaşımlama ile sentezlenen alaşımların hidrojen depolama kapasiteleri ve koruma oranları [97]

MgNi Esaslı Hidrojen Depolama Alaşımı	1. Şarj/Deşarj Kapasitesi(mAs/g)	20. Şarj/Deşarj Kapasitesi(mAsa/g)	% Kapasite Koruma Oranı
Mg _{0,80} Ti _{0,15} Al _{0,10} Ni _{0,95}	324	301	%93
Mg _{0,80} Ti _{0,15} Al _{0,05} Pd _{0,05} Ni _{0,95}	326	299	%92
Mg _{0,80} Ti _{0,15} Al _{0,05} Zr _{0,05} Ni _{0,95}	417	378	%91
Mg _{0,80} Ti _{0,15} Al _{0,05} Co _{0,05} Ni _{0,95}	376	322	%86
Mg _{0,85} Ti _{0,15} Al _{0,10} Ni _{0,90}	427	365	%86
Mg _{0,80} Ti _{0,20} Al _{0,05} Zr _{0,05} Ni _{0,90}	438	373	%85
Mg _{0,85} Ti _{0,15} Al _{0,05} Ni _{0,95}	397	323	%81
Mg _{0,85} Ti _{0,10} Al _{0,05} Ni	359	287	%80
Mg _{0,85} Ti _{0,20} Al _{0,05} Zr _{0,05} Ni _{0,85}	477	384	%80
Mg _{0,85} Ti _{0,25} Al _{0,05} Zr _{0,05} Ni _{0,80}	497	394	%79
Mg _{0,85} Ti _{0,15} Al _{0,05} Zr _{0,05} Ni _{0,90}	431	338	%78
Mg _{0,80} Ti _{0,30} Al _{0,05} Zr _{0,05} Ni _{0,80}	469	350	%75
Mg _{0,85} Ti _{0,15} Pd _{0,05} Ni _{0,95}	382	285	%75
Mg _{0,85} Ti _{0,15} Zr _{0,05} Ni _{0,95}	472	347	%74
Mg _{0,85} Ti _{0,15} Co _{0,05} Ni _{0,95}	437	321	%73
Mg _{0,85} Ti _{0,10} Zr _{0,05} Ni	387	276	%71
Mg _{0,85} Ti _{0,10} Pd _{0,05} Ni	376	262	%70
Mg _{0,85} Ti _{0,10} Co _{0,05} Ni	421	262	%62

Notten ve arkadaşları Mg₈₀X₂₀ (X=Sc, Ti, Cr ve V) ikili elektrot alaşımını elektron ışını ile biriktirme tekniği ile kuvars alt katman üzerine ince film olarak sentezlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda bu alaşımların deşarj kapasitelerinin 1270 ile 1790 mA sa g⁻¹ arasında değiştiğini bulmuşlardır [98,99]. Bu alaşımlar AB₅ tip hidrojen depolama alaşımlarına göre beş kat kadar daha fazla deşarj kapasitesine sahiptirler. Nanokristalin Mg_{1,95}Y_{0,05}Ni_{0,92}Al_{0,08} alaşımı bir dizi sinterleme, mekanik alaşımlama ve ardından Ni ilavesi yapıldıktan sonra yapılan mekanik alaşımlama ile üretilmiştir. Bu alaşım mükemmel çevrim ömrüne sahiptir ve 150 çevrim sonra başlangıç kapasitesinin (385 mA sa g⁻¹) %96'sını koruyabilmektedir [100]. MgNi-esaslı negatif elektrot alaşımlarındaki gelişmelere rağmen bu alaşımların kararlılıkları, Magnezyumun alkalın çözelti içerisinde hızlı çözünmesinden dolayı zayıftır. Şarj edilebilir Ni-MH piller için negatif elektrot olarak MgNi esaslı metal hidrürlerin geliştirilmesi için büyük çaba sarf edilmesi gerekmektedir.

4. Sonuç

Bu derleme çalışmasında Ni-MH şarj edilebilir pilleri için hidrojen depolama alaşımları çeşitlerine ve bu alaşımlardaki gelişmelere değinilmiştir. Hidrojen enerjisinin önemi bu çalışmanın başlangıcında bahsedilmiş, Ni-MH şarj edilebilir pillerinin temel mekanizması anlatılmış ve Ni-MH piller için negatif elektrot olarak üretilen metal hidrür alaşımlarının kompozisyonları, mikroyapıları ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir.

Ancak Metal Hidrürler çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bunlar;

- 1) İçeriğinde bulunan ağır metaller nedeniyle düşük kapasiteye sahiptirler.
- 2) Şarj/deşarj boyunca metal hidrür alaşımları şiddetli yapısal değişime uğrarlar.
- 3) Metal hidrürler sulu çözelti içerisinde kararlı bir yapıya sahip değildir ve yüzeyinde oluşan oksit veya hidroksit tabakası nedeniyle hidrojen depolama kapasitesi düşer.

Yapılan son çalışmalar hidrojen depolama için kullanılan alaşımların hafif metal esaslı hidrürler olması üzerine yoğunlaşmaktadır. Ancak bu alaşımların dehidrürleme termodinamik ve/veya kinetik özellikleri zayıftır. Bu nedenle çalışma sıcaklıklarında kolaylıkla bozunurlar ve çevrim kararlılıkları düşüktür. Uygulanan alaşımlama stratejileri, nano boyutlara inilmesi, katalizörler veya kompozit olarak üretim gibi hafif metal esaslı hidrür alaşımlarındaki kapsamlı gelişmeler, bu alaşımların çevrim kararlılıklarında ve şarj/deşarj kapasitelerinde istenilen düzeyde olmasını sağlayamamıştır. Bu yüzden hidrürlerin kinetik ve termodinamik özelliklerini geliştirmek için daha etkili kombinasyonel yaklaşımla gelişmeler beklenmektedir.

Her alaşım dizaynı stratejisi metal hidrürlerin termodinamik ve kinetik özelliklerinin gelişmesinde önemli katkı sağlamaktadır. Uygun katkı maddelerinin homojen dağılımlı bir şekilde katılması, partikül boyut kontrolü ve umut verici reaktanların katılarak deneysel olarak elde edilen verilerle metal hidrürlerin termodinamik reaksiyonları için değerlendirilmesi metal hidrür alaşımlarının dizaynı için iyi bir strateji olacaktır.

Literatürde son yıllarda yapılan çalışmalarında Ti-V, R-Mg-Ni ve Mg-Ni esaslı hidrojen depolama alaşımları yüksek deşarj kapasiteleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Ancak bu alaşımların zayıf yapısal ve çevrimsel kararlılıkları, ticari pillere göre negatif elektrot olarak üretim maliyetlerinin yüksek olması bu alaşımların Ni-MH şarj edilebilir pillerinde kullanımlarını imkansız kılmaktadır. Bu nedenle Ni-MH şarj edilebilir pilleri için negatif elektrot olarak hidrojen depolama alaşımlarının araştırılmasına ve geliştirilmesine devam edilmektedir.

Kaynaklar

- [1] Zhang Y.H., Jia Z.C., Yuan Z.M., Yang T., Qi Y., Zhao D.L. 2015. Development and Application of Hydrogen Storage, *International Journal of Iron and Steel*, 22 (9):757-770.
- [2] Lim K.L., Kazemian H., Yaakob Z., Daud W.R.W. 2010. Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review, *Chemical Engineering Technology*, 33 (2): 213-226,
- [3] Jain I.P. 2009. Hydrogen the Fuel for 21st Century, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 7368-7378.
- [4] Aardahl C.L., Rassat S.D. 2009. Overview of Systems Considerations for On-board Chemical Hydrogen Storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6676-6683.
- [5] Corgnale C., Motyka T., Greenway S. 2013. Metal Hydride Bed System Model for Renewable Source Driven Regenerative Fuel Cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 580: 406-409.
- [6] Wang H., Lin H.J., Cai W.T., Ouayang L.Z., Zhu M. 2016. Tuning Kinetics and Thermodynamics of Hydrogen Storage in Light Metal Element Based Systems – A review of Recent progress, *Journal of Alloys and Compounds*, 658: 280-300.
- [7] Zacharia R., Rather S.U. 2015. Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials, *Journal of Nanomaterials*, 18.
- [8] Chlev C., Darkrim L. F. 2016. Hydrogen Storage at Low Temperature and High Pressure for Application in Automobile Manufacturing , *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 1744-1758.
- [9] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. 2007. Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1121-1140.
- [10] Ouyang L., Huang J., Wang H., Liu J., Zhu M. 2017. Progress of Hydrogen Storage Alloys for Ni-MH Rechargeable Power Batteries in Electric Vehicles: A Review, *Journal of Materials Chemistry*, 200: 164-178.
- [11] Aditya J.P., Ferdowsi M. 2008. Comparison of NiMH and Li-ion Batteries in Automotive Applications, *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 3-5 September, Harbin, China.
- [12] Viswanathan B. 2017. Chapter 12- Batteries, in *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications Book*, Elsevier, 263-313.
- [13] Kleperis J., Wojcik G., Czerwinski A., Skowronski J., Kopczyk M. 2001. Beltowska-Brzezinska M., Electrochemical Behavior of Metal Hydrides, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5: 229-249.
- [14] Liu Y., Cao Y., Hongge P., Gao M., Wang Q. 2011. Advanced Hydrogen Storage Alloys for Ni/MH Rechargeable Batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 21: 4743-4755.
- [15] Feng F., Geng M., Northwood D.O. 2001. Electrochemical Behaviour of Intermetallic-based Metal Hydrides Used in Ni-Metal Hydride (MH) Batteries: A Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 725-734.
- [16] Cuevas F., Joubert J.M., Latroche M. 2001. Intermetallic Compounds as Negative Electrodes of Ni/MH batteries, *Applied Physics A Materials*, 72: 225-238.

- [17] Liu Y., Cao Y., Huang L., Gao M., Hongge P. 2011. Rareearth–Mg–Ni-based Hydrogen Storage Alloys as Negative Electrode Materials for Ni/MH Batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 675- 686.
- [18] Hong K. 2001. The Development of Hydrogen Storage Alloys and the Progress of Nickel Hydride Batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 321: 307–313.
- [19] Iwakura C., Kajiya Y., Yoneyama H., Sakai T., Oguro K., Ishikawa H. 1989. Self-discharge Mechanism of Nickel Hydrogen Batteries Using Metal Hydride Anodes, *The Electrochemical Society*, 136 (5): 1351-1355.
- [20] Fenga F., Northwood O. 2005. Self-discharge Characteristics of A Metal Hydride Electrode for Ni-MH Rechargeable Batteries, 30 (12):1367-1370.
- [21] Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N., El-Kedim O., Mathlouthi H., Lamloumi J. 2014. Kinetic and Thermodynamic Studies of Hydrogen Storage Alloys as Negative Electrode Materials for Ni/MH Batteries: A Review, 18: 577-593.
- [22] Notten P.H.L., Latroche M. 2009. Secondary Batteries: Nickel–Metal Hydride: Metal Hydrides, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Source*, Amsterdam: Elsevier, 4: 502-521.
- [23] Ratnakumart B.V., Witbam C., Bowman R.C., Hightower Jr., A., Fultz B. 1996. Electrochemical Studies on $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ Metal Hydride Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (8): 2578-2583.
- [24] Han J.I., Lee J.-Y. 1989. Hydriding Kinetics of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 (3):181-186.
- [25] Balogun M.-S., Wang Z.-M., Chen H.-X, Deng J.-Q, Yao Q.-R., Zhou H.-Y. 2013. Effect of Al Content on Structure and Electrochemical Properties of $\text{LaNi}_{4.4-x}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_x$ Hydrogen Storage Alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 10926-10931.
- [26] Liu J., Yang Y., Yu P., Li Y., Shao H. 2006. Electrochemical Characterization of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.1-0.5$) in the Absence of Additives, *Journal of Power Sources*, 161:1435-1442.
- [27] Zhang W. 1993. Cimato J., Goudy A.J., The Hydriding and Dehydriding Kinetics of Some $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 201: 175-179.
- [28] Willems J.J.G., Buchow K.H.J. 1987. From Permanent Magnets to Rechargeable Hydride Electrodes, *Journal of the Less-Common Metals*, 129: 13-30.
- [29] Sakai T., Oguro K., Miyamura H., Kuriyama N., Kato A., Ishikawa H. 1990. Some Factors Affecting the Cycle Lives of LaNi_5 -based Alloy Electrodes of Hydrogen Batteries, *Journal of the Less-Common Metals*, 161: 193-202.
- [30] Asano K., Yamazaki Y., Iijima Y. 2003. Hydriding and Dehydriding Processes of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x=0-2$) Alloys Under Hydrogen Pressure of 1–5 MPa, *Intermetallics* 11: 911–916.
- [31] Ming Q., Shuhui L., Peilin Q., Zhiqiang L., Jin G. 2011. The Influence of Co Content on $\text{LaNi}_{3.2-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_x$ ($x=0.2-0.8$) Alloy Hydrogen Storage and Electrochemical Properties, 2011 International Conference on Physics Science and Technology (ICPST 2011), *Physics Procedia* 22: 577-583.
- [32] Pandey S.K., Srivastava A., Srivastava O.N. 2007. Improvement in Hydrogen Storage Capacity in LaNi_5 Through Substitution of Ni by Fe, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 2461-2465.
- [33] Young K., Ouchi T., Reichman B., Koch J., Fetcenko M.A. 2011. Improvement in the Low-Temperature Performance of AB5 Metal Hydride Alloys by Fe-addition, *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 7611–7617.
- [34] Young K.-H., Nei J. 2013. The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications, *Materials*, 6: 4574-4608.
- [35] Liu J., Yang Y., Li Y., Yu P., He Y., Shao H. 2007. Comparative Study of $\text{LaNi}_{4.7}\text{M}_{0.3}$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$) by Powder Micro Electrode Technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1905-1910.
- [36] Li S.L., Wang P., Chen W., Luo G., Han X.B., Chen D.M., Yang K. 2010. Study on Hydrogen Storage Properties of $\text{LaNi}_{3.8}\text{Al}_{1.2-x}\text{Mn}_x$ alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 12391-12397.
- [37] Borzone E.M., Blanco M.V., Baruj A., Meyer G.O. 2014. Stability of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ Cycled in Hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 8791-8796.

- [38] Ratnakumar B.V., Witbam C., Bowman R.C., Hightower Jr.-A., Fultz B. 1996. Electrochemical Studies on $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ Metal Hydride Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (8): 2578-2584.
- [39] Srivastava S., Srivastava O.N. 1998. Investigations on Synthesis, Characterization and Hydrogenation Behaviour of the Spin- and Thermal-melted Versions of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) Hydrogen Storage Materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 267: 240–245.
- [40] Adzic G.D., Johnson J.R., Reilly J.J., McBreen J., Mukerjee S., Kumar M.P.S., Zhang W., Srinivasan S. 1995. Cerium Content and Cycle Life of Multi Component AB_5 Hydride Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (10): 3429-3433.
- [41] Chen J., Dou S.X., Liu H.K. 1996. Effect of Partial Substitution of La with Ce, Pr and Nd on the Properties of LaNi_5 -based Alloy Electrodes', *Journal of Power Sources*, 63: 267-270.
- [42] Adzic G.D., Johnson J.R., Mukerjee S., McBreen J., Reilly J.J. 1997. Function of Cobalt in AB_5H_x Electrodes, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254: 579–582.
- [43] Hu W.K. 1998. Effect of Microstructure, Composition and Non-stoichiometry on Electrochemical Properties of Low-Co Rare-earth Nickel Hydrogen Storage Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 279: 295-300.
- [44] Zhang X., Chai Y., Yin W., Zhao M. 2004. Crystal Structure and Electrochemical Properties of Rare Earth Non-stoichiometric AB_5 -type Alloy as Negative Electrode Material in Ni-MH Battery, *Journal of Solid State Chemistry*, 177: 2373-2377.
- [45] Zhang Y.-H., Chen M.-Y., Wang X.-L., Wang G.-Q., Lin Y.-F., Qi Y. 2004. Effect of Boron Additive on the Cycle Life of Low-Co AB_5 -type Electrode Consisting of Alloy Prepared by Cast and Rapid Quenching, *Journal of Power Sources*, 125, 273-279.
- [46] Tang R., Zhang Z., Liu L., Liu Y., Zhu J., Yu G. 2004. Study on a Low-cobalt $\text{Ml}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ Alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 851-858.
- [47] Young K., Chao B., Huang B., Nei J. 2014. Studies on the Hydrogen Storage Characteristic of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSiZr})_{5.7}$ with a B_2 Secondary Phase, *Journal of Alloys and Compounds*, 585: 760-770.
- [48] Yao Q., Tang Y., Zhou H., Deng J., Wang Z., Pan S., Rao G., Zhu Q. 2014. Effect of Rapid Solidification Treatment on Structure and Electrochemical Performance of Low-Co AB_5 -type Hydrogen Storage Alloy, *Journal of Rare Earths*, 32 (6): 526-531.
- [49] Wei G., Han S., Danyang X., Yuan L., Ming L., Lirong M., Lin H. 2006. Phase Structure and Electrochemical Characteristics of $\text{Ml}(\text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30})_{5x}$ ($x = 0.88, 0.92, 0.96, 1.00$) Hydrogen Storage Alloys, *Journal of Rare Earths* 24: 227-231.
- [50] Jiang L., Zhan F., Bao D., Qing G., Li Y., Wei X. 1995. Low cost AB_5 -type Hydrogen Storage Alloys for a Nickel-Metal Hydride Battery, *Journal of Alloys and Compounds* 231: 635-638.
- [51] Iwakura C., Ikoma K., Nohara S., Furukawa N., Inoue H. 2005. Capacity Retention Characteristics of Nickel-Metal Hydride Batteries with Polymer Hydrogel Electrolyte, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (1): A45-A47.
- [52] Ming Q., Shuhui L., Peilin Q., Zhiqiang L., Jin G. 2011. The Influence of Co content on $\text{LaNi}_{3.2-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_x$ ($x=0.2\sim 0.8$) Alloy Hydrogen Storage and Electrochemical Properties, *Physics Procedia*, 22: 577-583.
- [53] Ozaki T., Yang H.-B., Iwaki T., Tanase S., Sakai T., Fukunaga H., Matsumoto N., Katayama Y., Tanaka T., Kishimoto T., Kuzuhara M. 2006. Development of Mg-containing MmNi_5 -based Alloys for Low-cost and High-power Ni–MH Battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412: 294-300.
- [54] Reilly J.J., Adzic G.D., Johnson J.R., Vogt T., Mukerjee S., McBreen J. 1990. The Correlation between Composition and Electrochemical Properties of Metal Hydride Electrodes, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295 (20): 569-582.
- [55] Nakano H., Wakao S. 1995. Substitution Effect of Elements in Zr-based Alloys with Laves Phase for Nickel-Hydride Battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 231: 587-593.
- [56] Ulmer U., Dieterich M., Pohl A., Dittmeyer R., Linder M., Fichtner M., 2017. Study of the Structural, Thermodynamic and Cyclic Effects of Vanadium and Titanium Substitution in Laves-phase AB_2 Hydrogen Storage Alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (31): 20103-20110.

- [57] Matsuoka M., Tamura K. 2007. Effects of Mechanical Grinding on Initial Activation and Rate Capability of Zr-Ti Based Laves Phase Alloy Electrode, *Journal Applied Electrochemistry*, 37:759-764.
- [58] Iwakura C., Kim I., Matsui N., Inoue H., Matsuoka M. 1995. Surface Modification of Laves-phase $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$ Alloy Electrodes with An Alkaline Solution Containing Potassium Borohydride as A Reducing Agent, *Electrochimica Acta*, 40 (5): 561-566.
- [59] Gao X.P., Zhang W., Yang H.B., Song D.Y., Zhang Y.S., Zhou Z.X. 1996. Electrochemical Properties of the $Zr(V_{0.4}Ni_{0.6})_{2.4}$ Hydrogen Storage Alloy Electrode, *Journal of Alloys and Compounds*, 235: 225-231.
- [60] Tan S., Shen Y., Onur Şahin E., Noreus D., Öztürk T. 2016. Activation Behavior of An AB_2 type Metal Hydride Alloy for NiMH Batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 9948-9953.
- [61] Balcerzak M. 2017. Structure and Hydrogen Storage Properties of Mechanically Alloyed Ti-V Alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (37): 23698-23707.
- [62] Liu W., Kawabe Y., Liang F., Okuyama R., Lin J., Wang L. 2013. A Composite Based on Fe Substituted TiVNi Alloy: Synthesis, Structure and Electrochemical Hydrogen Storage Property, *Intermetallics*, 34: 18-22.
- [63] Liu Y.F. , Zhang S.S., Li R., Gao M.X., Zhong K., Miao H. 2008. Electrochemical Performances of the Pd-added Ti-V-based Hydrogen Storage Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 728-734.
- [64] Miao H., Gao M.X., Liu Y.F., Lin Y., Wang J.H., Pan H.G. 2007. Microstructure and Electrochemical Properties of Ti-V-based Multi Phase Hydrogen Storage Electrode Alloys $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.7}Mn_{0.5}Cr_{0.8-x}Ni_{1.25}Fe_x$ ($x = 0.0-0.8$), *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 3947-3953.
- [65] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Isomura A., Sakai T. 2008. Vanadium-based Solid Solution Alloys with Three Dimensional Network Structure for High Capacity Metal Hydride Electrodes, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254: 583-586.
- [66] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Isomura A., Sakai T. 1996. V-based Solid Solution Alloys with Laves Phase Network: Hydrogen Absorption Properties and Microstructure, *Journal of Alloys and Compounds*, 236: 151-155.
- [67] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Sakai T., Miyamura H., Kuriyama N. 1995. Metal Hydride Electrodes Based on Solid Solution Type Alloy TiV_3Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$), *Journal of Alloys and Compounds*, 226: 203-207.
- [68] Pan H.G., Zhu Y.F., Gao M.X., Wang Q.D. 2002. Investigation of the Structural and Electrochemical Properties of Superstoichiometric Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni Hydrogen Storage Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7): A829-833.
- [69] Yu X.B., Wu Z., Xia B.J., Xu N.X. 2005. Electrochemical Performance of Ball-milled Ti-V-Based Electrode Alloy, *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 273-277.
- [70] Pan H., Li R., Gao M., Liu Y., Lei Y., Wang Q. 2006. Effects of Ni on The Structural and Electrochemical Properties of Ti-V-based Hydrogen Storage Alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 1188-1195.
- [71] Challet S., Latroche M., Heurtaux F. 2007. Hydrogenation Properties and Crystal Structure of the Single BCC($Ti_{0.355}V_{0.645}$) $_{100-x}M_x$ Alloys with M = Mn, Fe, Co, Ni ($x = 7, 14$ and 21), *Journal of Alloys and Compounds*, 439: 294-301.
- [72] Ma P., Wu E., Li W. 2014. Hydrogen Storage Properties and Microstructures of $Ti_{0.7}Zr_{0.3}(Mn_{1-x}V_x)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) Alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (25): 13569-13575.
- [73] Mazzolai G. 2008. Some Physical Aspects of Hydrogen Behaviour in the H-Storage BCC Alloys $Ti_{35}V_xCr_{65-x}$, $Ti_{40}V_xMn_{50-x}Cr_{10}$ and $Ti_xCr_{97.5-x}Mo_{2.5}$, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23): 7116-7121.
- [74] Kumara S., Singh P.K., Kojima Y., Kain V. 2018. Cyclic Hydrogen Storage Properties of V-Ti-Cr-Al alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (14): 7069-7101.
- [75] Gao M., Miao H., Zhao Y., Liu Y., Pan H. 2009. Effects of Rare Earth Elements Substitution for Ti on the Structure and Electrochemical Properties of a Fe-doped Ti-V-based Hydrogen Storage Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (1-2): 249-255.

- [76] Zhang X., Sun D., Yin W., Chai Y., Zhao M. 2006. Crystallographic and Electrochemical Characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_x$ ($x = 0-0.8$) Hydrogen Storage Alloys, *Journal of Power Sources*, 154: 290-297.
- [77] Xiao L., Wang Y., Liu Y., Song D., Jiao L., Yuan H. 2008. Influence of Surface Treatments on Microstructure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ Hydrogen Storage Alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 3925-3929.
- [78] Shi S., Li C., Tang W. 2009. Crystallographic and Electrochemical Performances of La-Mg-Ni-Al-Mo-based Alloys as Anode Materials for Nickel-Metal Hydride Batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 476: 874-877.
- [79] Zhang Y.H., Dong X.-P., Wang G.-Q., Guo S.-H., Ren J.-Y., Wang X.-L. 2007. Effect of Boron Additive on Electrochemical Cycling Life of La-Mg-Ni Alloys Prepared by Casting and Rapid Quenching, *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 594-599.
- [80] Wang X.L., Zhang Y.H., Zhao D.L., Dong X.P., Guo S.H., Wang G.-Q. 2007. Effects of Cr Addition on the Microstructures and Electrochemical Performances of La-Mg-Ni system (PuNi₃-type) Hydrogen Storage Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447: 625-629.
- [81] Zhang Y.H., Li B. W., Ren H.P., Cai Y., Dong X.-P., Wang X.-L. 2007. Effects of Substituting Ni with Cu on the Microstructures and Electrochemical Characteristics of the As-cast and Quenched $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_x$ ($x = 0.0-0.4$) Electrode Alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 3420-3426.
- [82] Kadir K., Sakai T., Uehara I. 1997. Synthesis and Structure Determination of A New Series of Hydrogen Storage Alloys; RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) Built from MgNi_2 Laves-type Layers Alternating with AB_5 Layer, *Journal of Alloys and Compounds*, 257: 115-121.
- [83] Kadir K., Sakai T., Uehara I. 1999. Structural Investigation and Hydrogen Capacity of YMg_2Ni_9 and $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{MgCa})\text{Ni}_9$: New Phases in the AB_2C_9 System Isostructural with LaMg_2Ni_9 , *Journal of Alloys and Compounds*, 287: 264-270.
- [84] Chu H.L., Qiu S.J., Sun L.X., Zhang Y., Xu F., Jiang T., Li W.X., Zhu M., Hu W.-Y. 2007. The Improved Electrochemical Properties of Novel La-Mg-Ni-based Hydrogen Storage Composites, *Electrochimica Acta*, 52: 6700-6706.
- [85] Zhu M., Peng C.H., Ouyang L.Z., Tong Y.Q. 2006. The Effect of Nanocrystalline Formation on the Hydrogen Storage Properties of AB_3 -base Ml-Mg-Ni Multi-Phase Alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 426: 316-321.
- [86] Qi Y.-N., Xu F., Chu H.-L., Sun L.-X., Jiang T., Zhu M. 2007. The Electrochemical Properties of AB_3 /polyaniline Composites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 4894 - 4899.
- [87] Binal Aybar A., Anik M. 2017. Direct Synthesis of La-Mg-Ni-Co type Hydrogen Storage Alloys from Oxide Mixtures, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (4): 719-723.
- [88] Anik M., Binal Aybar A., Küçükdeveci N., Erken H., Baksan B., Gaşan H., Hatirmaz N.B., Lökçü E. 2015. Synthesis of La_2Ni_7 Hydrogen Storage Alloy by the Electro-deoxidation Technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (5): 2248-2254.
- [89] Chen J., Kuriyama N., Takeshita H. T., Tanaka H., Sakai T., Haruta M. 2000. Hydrogen Storage Alloys with PuNi₃-Type Structure as Metal Hydride Electrodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (6): 249-252.
- [90] Zhang, F.L. Luo Y.C., Sun K., Wang D.H., Yan R.X., Kang L., Chen J.H. 2006. Structure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$ ($x = 0.3-0.6$) Hydrogen Storage Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 424: 218-224.
- [91] Pan H.G., Liu Y.F., Gao M.X., Zhu Y.F., Lei Y.Q., Wang Q.D. 2003. A study on the Effect of Annealing Treatment on the Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ Alloy Electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (1): 113-117.
- [92] Vermeulen P., Niessen R.A.H, Nottena P.H.L. 2006. Hydrogen Storage in Metastable $\text{Mg}_y\text{Ti}_{(1-y)}$ Thin Films, *Electrochemistry Communications*, 8 (1): 27-32.
- [93] Huang H.X., Huang K.L., Liu S.Q., Chen D.Y. 2010. Microstructures and Electrochemical Properties of $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ (M = Co, Mn; $x = 0, 0.1, 0.2$) Hydrogen Storage Alloys, *Powder Technology*, 198 (1): 144-148.
- [94] Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V. 1986. Magnesium and Magnesium Alloy Hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 11 (3): 169-192.

- [95] Cui N., Luan B., Liu H.K., Zhao H.J., Dou S.X. 1995. Characteristics of Magnesium-based Hydrogen-Storage Alloy Electrodes, *Journal of Power Sources*, 55 (2): 263-267.
- [96] Anık M. 2010. Electrochemical Hydrogen Storage Capacities of Mg₂Ni and MgNi Alloys Synthesized by Mechanical Alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 491 (1-2): 565-570.
- [97] Anık M., Karanfil F., Küçükdeveci N. 2012. Development of the High Performance Magnesium Based Hydrogen Storage Alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (1): 299-308.
- [98] NiessenaR. A. H. and Nottena P. H. L. 2005. Electrochemical Hydrogen Storage Characteristics of Thin Film MgX, X = Sc, Ti, V, Cr... Compounds, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (10): A534-A538.
- [99] Kalisvaart W.P., Niessen R.A.H., Notten P.H.L. 2006. Electrochemical Hydrogen Storage in MgSc Alloys: A Comparative Study between Thin Films and Bulk Materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 417 (1-2): 280-291.
- [100] Luo J.L., Cui N., He P. 1999. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Magnesium-based Hydrogen Storage Alloy Electrode Materials, *Electrochimica Acta*, 44: 3549-3558.