

**KURŞUN ASİT AKÜLERİN  
PERFORMANSLARININ ARTIRILMASI**

Metin GENÇTEN  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Ocak-2013

**Bu tez çalışması SAN-TEZ programı kapsamında T.C. Bilim, Sanayi ve  
Teknoloji Bakanlığı, Anadolu Üniversitesi ve Ericsson Türkiye Tarafından  
Desteklenmiştir. Proje Kodu: 00897.STZ.2011-1**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Metin GENÇTEN**'in “**Kurşun Asit Akülerin Performanslarının Artırılması**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 10/12/2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN	.....
Üye	: Prof. Dr. KADİR PEKMEZ	.....
Üye	: Prof. Dr. ENDER SUVACI	.....

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

Enstitü Müdürü



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KURŞUN ASİT AKÜLERİN PERFORMANSLARININ ARTIRILMASI

Metin GENÇTEN

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
2013, 153 sayfa

Bu çalışmada kurşun asit aküler için fumed silika temelli jel elektrolit sistemleri oluşturulmuş ve elde edilen jel sistemleri için şarj-deşarj testleri yapılarak bu sistemlerin performansları incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle jel sistemleri için kullanılacak olan asidin derişimi (kütlece % 30) ve dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılacak olan tarama hızı ( $20 \text{ mVs}^{-1}$ ) olarak belirlenmiştir. Daha sonra jel hazırlanması için optimum fumed silika derişimi kütlece % 6 (hacimce % 66) olarak saptanmıştır. Optimum derişim belirlenerek hazırlanan jel elektrolit yapısı içerisinde farklı katkı maddeleri ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), farklı oranlarda eklenerek yeni jel formülasyonları oluşturulmuştur. Ayrıca fumed silika ve fumed silika ile  $\text{TiO}_2$  içeren jel elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal davranışının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

Hazırlanan jel elektrolit sistemleri için optimum derişimler, karıştırma hızları ve karıştırma sürelerinin saptanması elektrokimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda sistemleri elektrokimyasal olarak karakterize etmek amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır. Jel elektrolit sistemlerinin performanslarının ölçülmesi amacıyla da dönüşümlü şarj-deşarj tekniği kullanılmıştır. Dönüşümlü şarj-deşarj testi sonuçlarına göre sadece sülfürik asit içeren elektrolit sistemine oranla jel elektrolit sistemlerinde kapasitede artış görülmüş ve en iyi kapasite değerine kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren sistemde (3,5 mAh) ulaşılmıştır.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan elektrotların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Optik mikroskop kullanılarak ise jel elektrolit sistemlerinin yapıları incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kurşun asit akü, Dönüşümlü Voltametri (CV), Empedans Spektroskopisi (EIS), Dönüşümlü Şarj-Deşarj, Fumed Silika, Jel Elektrolit



## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### IMPROVING THE PERFORMANCE OF LEAD ACID BATTERIES

Metin GENÇTEN

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
2013, 153 pages

In this study, fumed silica-based gel electrolyte systems were prepared for lead-acid batteries and charge-discharge tests were performed to investigate the performance of these gel systems. In this context, primarily the concentration of acid used to prepare the gel systems and scanning rate for the cyclic voltammetry were determined as w/w % 30 and 20 mVs<sup>-1</sup>, respectively. Later, the optimum concentration of fumed silica was determined as w/w % 6 (v/v % 66) to prepare the gel systems. The novel gel formulations were obtained adding different amounts of some additives (TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>) into the gel system having optimum amount of fumed silica. Besides, the electrochemical behaviors of gel systems having fumed silica and TiO<sub>2</sub> were determined in different temperatures.

Electrochemical methods were used to determine the optimum concentrations, stirring time and stirring rate for the preparation of the electrolyte systems. In this perspective, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy methods (EIS) were performed to characterize the gel electrolyte systems as electrochemical. The performance of the gel systems was determined using the cyclic charge-discharge method. According the results of cyclic charge-discharge tests, the capacities of gel systems having fumed silica and other additives were better than the system having just sulfuric acid. The best capacity was determined the gel system having w/w % 6 fumed silica as 3,5 mAh.

Finally, the surface morphology of the electrode used for cyclic voltammetry was characterized by scanning electron microscope (SEM). The gel electrolyte systems were investigated using optical microscopy.

**Keywords:** Lead-Acid Battery, Cyclic Voltammetry (CV), Impedance Spectroscopy (EIS), Cyclic Charge-Discharge, Fumed Silica, Gel Electrolyte

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren tez danışmanım sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e,

Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e ve Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Çalışmalarım sırasında destek ve yardımını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma, laboratuvar grubumuza ve Koray Bahadır DÖNMEZ'e,

Çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum teknik ekipmanların kullanımını sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'ne,

Çalışmalarımızın yürütüldüğü 00897.STZ.2011-1 kodlu 'Baz İstasyonlarında Kullanılan Akülerin Performanslarının Artırılması' isimli SAN-TEZ projesine destek sağlayan T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, ERICSSON Türkiye ve T.C. Anadolu Üniversitesi'ne,

Yüksek lisans eğitimim süresince 2210-Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı desteğinden dolayı TÜBİTAK'a

Ve çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, ilgi, destek ve sevgilerini benden hiç esirgemeyen sevgili aileme,

Teşekkür ederim...

Metin GENÇTEN

Ocak-2013

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xviii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
1.1. Enerji ve Enerji Depolama Sistemleri .....	3
1.2. PİL Sistemleri .....	3
1.2.1. Birincil piller.....	3
1.2.1.1. Çinko-karbon piller.....	4
1.2.1.2. Alkalin çözeltiler içerisinde çinko elektrot içeren piller....	10
1.2.1.3. Alkalin mangan dioksit piller .....	11
1.2.1.4. Lityum piller .....	11
a. Aprotik çözücülerle hazırlanmış tek kullanımlık hücreler .....	12
b. Lityum tanyonil klorür tek kullanımlık piller.....	12
1.2.2. Yakıt hücreleri .....	13
1.2.3. İkincil piller.....	15
1.2.3.1. Alkalin nikel-kadmiyum (demir) piller .....	15
1.2.3.2. Gümüş-çinko pilleri .....	16
1.2.3.3. Şarj edilebilir lityum piller .....	17
1.2.3.4. Kurşun asit aküler .....	19
a. Sulu (bakımlı tip) aküler .....	22
b. Kuru (bakımsız tip) aküler .....	22
1.3. Emniyet Subaplı Kurşun Asit (VRLA) Akülerin Kullanım Alanları.....	28
1.3.1. Otomotiv endüstrisi.....	28
1.3.2. Telekomünikasyon sektörü ve UPS sistemleri .....	30

1.3.3. Uzak alan güç kaynağı sistemleri .....	32
---	----

## **2. DENEYSEL YÖNTEMLER 35**

2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) .....	35
2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) .....	37
2.2.1. Ohmik direnç (Rs) .....	38
2.2.2. Şarj transfer direnci (Rct) .....	38
2.2.3. Warburg empedansı (W) .....	38
2.2.4. Nyquist grafikleri.....	39
2.2.5. Eşdeğer devre .....	39
2.3. Dönüşümlü Şarj-Deşarj.....	40
2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	41
2.5. Işık Mikroskop .....	42

## **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 44**

3.1. Cihazlar .....	44
3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar.....	45
3.3. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması .....	46
3.4. Kullanılan Kimyasallar .....	48

## **4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 49**

4.1. Sülfürik Asit Derişim Optimizasyonu .....	49
4.2. SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Oranlarının Belirlenmesi .....	53
4.3. Tarama Hızı Optimizasyonu .....	57
4.4. Karıştırma Süresi ve Karıştırma Hızı Optimizasyonu .....	60
4.5. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi.....	67
4.6. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi .....	71
4.7. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> Oranlarının Belirlenmesi.....	74
4.8. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> Oranlarının Belirlenmesi.....	78

4.9. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi .....	82
4.10. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi....	86
4.11. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve MgSO <sub>4</sub> İlavelerinin Etkilerinin İncelenmesi .....	90
4.12. Sıcaklık Optimizasyonu .....	97
4.13. Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri .....	105

**5. ELEKTROTLARIN SEM GÖRÜNTÜLERİ** **117**

**6. JEL ELEKTROLİTLERİN OPTİK MİKROSKOP**

**GÖRÜNTÜLERİ** **119**

**7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER** **128**

**KAYNAKLAR** **130**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Çinko-manganez pillerin genel gösterimi .....	4
1.2. Çinkonun anodik çözünmesi .....	10
1.3. Çinkonun ikincil işlemden çözünmesi .....	10
1.4. Alkalin mangan dioksit pillerin genel gösterimi .....	11
1.5. Aprotik çözücülerle hazırlanmış Li pillerin deşarj reaksiyonu .....	12
1.6. Tiyonil klorür Li pillerin deşarj reaksiyonu .....	13
1.7. PECF (üst) ve SOFC (alt) yakıt hücrelerinin çalışma prensibi (Letcher, 2008) .....	14
1.8. Alkalin nikel kadmiyum pillerin genel gösterimi .....	15
1.9. Alkalin nikel kadmiyum pillerin şarj-deşarj reaksiyonu .....	16
1.10. Li-iyon pillerin şarj deşarj reaksiyonu-1 .....	18
1.11. Li-iyon pillerin şarj deşarj reaksiyonu-2 .....	19
1.12. Bir kurşun asit akünün genel şekli ve bileşenleri (Doe Handbook, 1995)....	20
1.13. Kurşun-asit hücrelerde gerçekleşen genel tepkimeler.....	21
1.14. Fumed silikanın jelleme öncesi, sol oluşturduğu durumda ve jel oluşturduğu durumda yapısı (Kamiya H. ve ark. 2000).....	24
1.15. VRLA akülerde iç oksijen döngüsü .....	25
1.16. Bir VRLA hücrenin şarjı sırasında negatif plakada hidrojen gazı oluşumu .	25
1.17. Bir VRLA hücrenin şarjı sırasında pozitif plakanın korozyonu reaksiyonu..	25
1.18. Avrupa standartlarına göre a) 12 V kurşun-asit otomobil aküsü b) 12 V kurşun-asit kamyon aküsü (Rand ve ark., 2004) .....	30
1.19. Telekomünikasyon sektöründe kullanılan 48 V - 1000 Ah'lık A600 tipi gel hücreler (Rand ve ark., 2004) .....	32
1.20. Peru'nun Padre Cocha şehrinde kurulu bulunan bir uzak alan enerji sağlama sisteminde bulunan a) dizel motoru, b) Güneş panelleri ve c) VRLA akü sistemi .....	34
2.1. (a) Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği (b) Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram .....	35

2.2. Kurşun plakanın sülfürik asit içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı .....	36
2.3. Kurşun asit aküler için yapılan bir jel elektrolit çalışmasında verilen elektrokimyasal empedans spektrumu (Nyquist diagramı) (Wu ve ark, 2002) .....	38
2.4. Ohmik direnç, şarj transfer direnci ve difüzyonun Nyquist grafiği üzerinde yorumlanması (Mauracher ve Karden, 1997) .....	39
2.5. Şekil 2.3.' de verilen empedans spektrumunun eşdeğer devresi (Wu ve ark,2002) .....	40
2.6. Farklı bileşimlerde elektrolit çözeltileri için elde edilen şarj-deşarj döngüsü verileri (Tantichanakul ve ark, 2011) .....	41
2.7. Bir SEM şeması (Skoog ve ark., 1998).....	42
3.1. CHI 660 D model potantiyostat/galvanostat cihazı .....	44
3.2. Referance 3000 model Potentiostat/Galvanostat ZRA cihazı.....	45
3.3. Jel elektrolit sistemlerinin hazırlanışı.....	46
3.4. CV ve EIS ölçümlerinin yapıldığı sıcaklık kontrollü deney düzeneği.....	47
3.5. Şarj-deşarj testleri için oluşturulmuş elektrokimyasal hücre .....	48
4.1. Farklı derişimlerdeki (kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50'lik) sülfürik asit çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları .....	49
4.2. Farklı derişimlerdeki (kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50'lik) sülfürik asit çözeltilerinin anodik pik akımı, pik redoks kapasiteleri grafikleri .....	50
4.3. Farklı derişimlerdeki (kütlece % 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 45'lik) sülfürik asit çözeltilerinin empedans spektrumları.....	52
4.4. Farklı derişimlerdeki (kütlece % 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ve 45'lik) sülfürik asit çözeltilerinin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerlerindeki değişim.....	53
4.5. Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramlar .....	54

4.6. Farklı derişimlerdeki (kütlege %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin anodik pik akımı, pik redoks kapasiteleri grafikleri .....	55
4.7. Farklı derişimlerdeki (kütlege %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin empedans spektrumları .....	56
4.8. Farklı derişimlerdeki (kütlege %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerlerindeki değişim .....	57
4.9. % 30 Sülfürük asit çözeltisinin 5, 10, 20, 40, 50 ve 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızlarındaki voltamogramları .....	58
4.10. % 30 Sülfürük asit çözeltisinin 5, 10, 20, 40, 50 ve 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızlarındaki anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasite değerleri .....	59
4.11. 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramları (karıştırma hızı: 500 rpm .....	60
4.12. 30,60,90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi grafikleri (karıştırma hızı: 500 rpm .....	61
4.13. 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin empedans spektrumları (karıştırma hızı: 500 rpm .....	62
4.14. 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri değişimi (karıştırma hızı: 500 rpm) .....	63
4.15. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin voltomogramları .....	64
4.16. 250, 500, 1000 ve 1400 karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi grafikleri .....	65
4.17. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin empedans spektrumları .....	66

4.18. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri değişimi .....	66
4.19. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3$ oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	68
4.20. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3$ oranlarında elde edilen pik akımı ve pik redoks kapasite değerleri.....	69
4.21. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3$ oranlarında elde edilen empedans spektrumları .....	70
4.22. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3$ oranlarında elde edilen $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri.....	70
4.23. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/B_2O_3$ oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. ....	72
4.24. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/B_2O_3$ oranlarında pik akımı, pik redoks kapasiteleri .....	72
4.25. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/B_2O_3$ oranlarında elde edilen empedans spektrumları .....	73
4.26. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/B_2O_3$ oranlarında elde edilen $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri.....	74
4.27. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/TiO_2$ oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. ....	75
4.28. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/TiO_2$ oranlarında pik akımı, pik redoks kapasiteleri .....	76
4.29. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/TiO_2$ oranlarında elde edilen empedans spektrumları .....	77
4.30. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/TiO_2$ oranlarında elde edilen $R_s$ ve $R_{ct}$ grafikleri .....	77
4.31. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	79
4.32. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ oranlarında elde edilen pik akımı, pik redoks kapasiteleri grafikleri .....	79
4.33. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ oranlarında elde edilen empedans spektrumları .....	81

4.34. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri.....	81
4.35. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	83
4.36. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen pik akımı, pik redoks kapasiteleri .....	83
4.37. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen empedans spektrumları .....	85
4.38. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	85
4.39. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	87
4.40. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen pik akımı, pik redoks kapasiteleri .....	87
4.41. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen empedans spektrumları.....	89
4.42. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	89
4.43. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	91
4.44. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri.....	91
4.45. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen empedans spektrumları.....	92
4.46. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerlerinin grafikleri.....	93
4.47. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen dönüşümlü voltomogramlar.....	94
4.48. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri.....	95

4.49. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen empedans spektrumları.....	96
4.50. %6 SiO <sub>2</sub> içeren H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO <sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	96
4.51. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	98
4.52. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen pik akımı, ve pik redoks kapasite değerleri .....	98
4.53. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen empedans spektrumları.....	100
4.54. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	100
4.55. %6'lık fumed silika+TiO <sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (-15, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	102
4.56. %6'lık fumed silika+TiO <sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (-15, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen pik akımı ve pik redoks kapasite değerleri .....	102
4.57. %6'lık fumed silika+TiO <sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen empedans spektrumları.....	104
4.58. %6'lık fumed silika+TiO <sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	104
4.59. %30'luk sülfürik asit çözeltisi ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	106
4.60. %6 Fumed silika elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	108
4.61. %6 Fumed silika+ TiO <sub>2</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	109
4.62. %6 Fumed silika+ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	110
4.63. %6 Fumed silika+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	111

4.64. %6 Fumed silika+ $Al_2O_3 + B_2O_3$ elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi .....	112
4.65. %6 Fumed silika+ $Al_2O_3 + TiO_2$ elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi .....	112
4.66. %6 Fumed silika+ $Al_2O_3 + TiO_2 + B_2O_3$ elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi .....	113
4.67. %6 Fumed silika+ $Na_2SO_4$ elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	114
4.68. %6 Fumed silika+ $MgSO_4$ elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi.....	115
4.69. Hazırlanan elektrolit sistemlerinindeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrileri .....	116
5.1. Kurşun elektrodun a) CV öncesi 1000x ve b) CV sonrası görüntüleri .....	117
5.2. Kurşun elektrodun a) CV öncesi 20000x ve b) CV sonrası 20000x görüntüleri.....	118
6.1.Kütlece % 6 fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri.....	119
6.2. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1 oranında hazırlanan $SiO_2:Al_2O_3$ elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri.....	120
6.3. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:0,75 oranında hazırlanan $SiO_2:TiO_2$ elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri.....	121
6.4. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:0,75 oranında hazırlanan $SiO_2:B_2O_3$ elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri .....	122
6.5. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1:1 oranında hazırlanan $SiO_2:Al_2O_3:TiO_2$ elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri.....	123
6.6. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1:0,25 oranında hazırlanan $SiO_2:Al_2O_3:B_2O_3$ elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri.....	124

- 6.7. Kütlice % 6 fumed silika ile 1:1:1:0,5 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri .....125
- 6.8. Kütlice % 6 fumed silika karışımına 0,04 g  $\text{MgSO}_4$  eklenerek hazırlanan elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri .....126
- 6.9. Kütlice % 6 fumed silika karışımına 0,25 g  $\text{MgSO}_4$  eklenerek hazırlanan elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri .....127

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı pillerin türlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri (Linden ve Reddy, 2001) .....	5
1.2. Kurşun asit akülerin sınıflandırılması .....	22
4.1. Farklı derişimlerdeki (kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50'lik) sülfürik asit çözeltilerinin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri.....	51
4.2. Farklı derişimlerdeki (kütlece % 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ve 45'lik) sülfürik asit çözeltilerinin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri.....	53
4.3. Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	55
4.4. Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) sülfürik asit çözeltilerinin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri.....	57
4.5. % 30 Sülfürik asit çözeltisinin 5, 10, 20, 40, 50 ve 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızlarındaki anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	59
4.6. 30,60,90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	61
4.7. 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri .....	63
4.8. 250, 500, 1000 ve 1400 karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	65
4.9. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin $R_s$ ve $R_{ct}$ değerleri .....	67
4.10. $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı $SiO_2/Al_2O_3$ oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	69

4.11. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri.....	71
4.12. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	73
4.13. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	74
4.14. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri.....	76
4.15. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri.....	78
4.16. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	80
4.17. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri.....	82
4.18. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	84
4.19. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri.....	86
4.20. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	88
4.21. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranlarında elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	90
4.22. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı oranlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenerek elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	92
4.23. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı oranlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenerek elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	93

4.24. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı oranlarda MgSO <sub>4</sub> eklenerek elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri .....	95
4.25. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı oranlarda Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenerek elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	97
4.26. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen anodik pik gerilimi, pik akımı, ve pik redoks kapasite değerleri .....	99
4.27. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri .....	101
4.28. %6'lık fumed silika+TiO <sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (-15, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen anodik pik gerilimi, pik akımı, ve pik redoks kapasite değerleri .....	103
4.29. %6'lık fumed silika+TiO <sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen R <sub>s</sub> ve R <sub>ct</sub> değerleri.....	105
4.30. Dönüşümü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak belirlenen optimum değerler.....	107

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$Al_2O_3$	Alüminyum oksit
A	Amper
Ah	Amper-saat
$B_2O_3$	Boroksit
$C_{dl}$	Çift tabaka kapasitansı
$R_s$	Çözelti direnci
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
R	Direnç
CV	Dönüşümlü voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
VRLA	Emniyet subaplı kurşu asit akü (Valve regulated lead acid battery)
Z	Empedans
$Z_{re}$	Empedansın gerçek kısmı
$Z_{im}$	Empedansın sanal kısmı
Hz	Herz
C	Kapasite
kHz	Kiloherz
$MgSO_4$	Magnezyum sülfat
$I_p$	Pik akımı
$E_p$	Pik potansiyeli
mAh	Miliamper-saat
mHz	Miliherz
mL	Mililitre
mV	Milivolt
Nm	Nanometre
$cm^2$	Santimetrekare
$SiO_2$	Silisyum dioksit (Silika)
$Na_2SO_4$	Sodyum sülfat
$H_2SO_4$	Sülfürik asit

SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TiO <sub>2</sub>	Titanyum (IV) oksit
V	Volt
W	Warburg empedansı
Wh	Watt-saat
R <sub>ct</sub>	Yük Transfer Direnci

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerjinin korunumu yasasına göre; enerji yoktan var edilemez ve var olan enerji de yok edilemez. Sadece bir türden diğer bir türe dönüşür. Bu durumda enerji yoktan var edilemeyeceğine göre enerji elde etmek için çeşitli dönüşümlerin kullanılması gerekmektedir. Bu dönüşümler arasında yer alan önemli bir grup; kimyasal reaksiyonlar sonucu enerji elde edilebilen bataryalar veya pillerdir.

Piller çalışma prensipleri ve tek kullanımlık veya çok kullanımlık olmaları temeli üzerine birincil piller, ikincil piller ve yakıt hücreleri olmak üzere üç başlık altında toplanabilirler. Elde edilen elektrik enerjisinin depolanması söz konusu olduğunda ise en önemli pil sistemleri ikincil sistemlerdir. İkincil sistemdeki piller deşarjları sonrası şarj edilebilirler ve bu döngüleri sayesinde de uzunca bir süre tek bir pil ile enerjinin depolanmasını ve kullanımını sağlayabilirler.

İkincil bir pil sisteminde ideal olarak aranan özellikler sistemin verilen enerjinin tamamını depolayabilmesi ve temel olarak kendiliğinden deşarj olmaksızın uzunca bir süre saklayabilmesidir. Bu amaçla bilim insanları ikincil pil sistemleri üzerine yaptıkları çalışmalarını her geçen gün biraz daha artırarak devam ettirmektedirler.

İkincil pil sistemleri içerisinde yer alan kurşun-asit akülerde enerji depolamak amacıyla yaklaşık 100 yıldır kullanılan en eski sistemlerden biridir. Kurşun-asit bir akünün genel bileşenleri temel olarak bir değişime uğramamış olsa da akünün performansını artırmak amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmıştır ve günümüzde de bu araştırmalara yoğun bir şekilde devam edilmektedir.

Kurşun-asit akülerde kullanılan jel elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi de çalışma alanları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Jel elektrolit teknolojileri emniyet subaplı kurşun asit akülerde yüksek dayanıklılık, düşük kendiliğinden boşalım oranı, uzun kullanım süresi, iyi şarj kararlılığı ve elektrolit katmanlaşmaması gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan sistemler arasında yer almaktadır. Telekomünikasyon sistemleri için yüksek dayanıklılık ve uzun servis süresi önemli parametrelerdir. Bu nedenle telekomünikasyon uygulamalarında en uygun akü sistemleri jel-VRLA teknolojileridir (Kölbel,

1998; Kramm, 1998; May, 1993; May, 1996). Jel teknolojisinde jelleşme ajanı olarak silika bileşikleri kullanılır. Silika bileşikleri Su-cam, fumed silika veya kolloidal silikalar olmak üzere üç şekilde jel oluştururlar. Su-cam jeli genel olarak kurşun-asit hücrelerde kullanılmaz. Fumed silikadan jel üretimi en sık kullanılan yöntemdir. Katılaşmadan önce oluşan jel gözeneklerine elektrolitin girmesi gerekmektedir. Oluşan jelin maliyetinin düşük sülfürik asit miktarının da maksimum olması için minimum miktarda silika (silika yoğunluğu  $2,2 \text{ g/cm}^3$ ) kullanılmalıdır (Lambert ve ark., 2002).

Kurşun asit akü sistemlerinde gerçekleşen reaksiyonlar göz önüne alındığında (Şekil 1.13), sistemin kapasite değerine etki eden direkt faktörün deşarj reaksiyonu olan  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun  $\text{PbSO}_4$  maddesine dönüşümü olduğu görülür. Deşarj sonucunda pozitif ve negatif elektrotların yüzeyinde oluşan  $\text{PbSO}_4$  maddesinin büyük kısmı şarj sırasında geri dönüşür ve elektrotlarda yeniden Pb ve  $\text{PbO}_2$  oluşur. Bu dönüşümün oranın düştüğü noktada aküdeki sülfatlaşma geri dönüşümsüz olarak gerçekleşmiştir ve akünün ömrü tükenmiştir (Catherino H. A. ve ark. 2004). Kurşun asit akülerin kullanım ömrünün uzatılması temel olarak bu sistemlerde kullanılan, elektrot (Osório W.R. ve ark. 2011), seperatör (Ferreira ve Lingscheidt, 1997, Toniazzo V., 2005) ve elektrolit (Herna'ndez ve ark, 2006) bileşenlerine bağlıdır. Kullanılan elektrolit sistemleri sayesinde elektrotlar ile elektrolit iyonlarının teması kontrollü bir şekilde sağlanmakta sülfatasyonun daha kontrollü bir şekilde oluşması gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda kullanılan jel elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi ve optimum oranlarda jel ajanı içeren sistemlerin oluşturulması kurşun-asit akülerin servis ömürlerinin geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında, ucuz, üretimi kolay, jelleşme zamanı uzun, viskozitesi ve iç direnci düşük, iletkenliği yüksek, gözenek hacmi büyük ve optimum gözenek boyutuna sahip jel sistemleri geliştirmek ve VRLA akü performansını artırmak amaçlanmaktadır.

## 1.1. Enerji ve Enerji Depolama Sistemleri

Enerji, bir cisim ya da sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanır. İnsanların enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün biraz daha artmaktadır. Tüketilen enerjinin büyük kısmı klasik enerji kaynakları olarak bildiğimiz kömür, petrol ve LPG gibi karbon bazlı yeraltı kaynaklarından karşılanır. Ancak günümüzde enerji üretimi amacıyla alternatif enerji kaynakları olarak bilinen güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, termal enerji, biyokütle, hidroelektrik enerjisi ve nükleer enerji kaynakları da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Anonim, 2011 ).

Değişik kaynaklardan elde edilen enerjinin büyük kısmı elektrik enerjisi olarak tüketilmektedir. Bu sebeple elektrik enerjisinin üretilmesi kadar depolanması da önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Elektrik enerjisinin depolanması amacıyla kullanılan elektrokimyasal sistemler piller ve yakıt hücreleridir.

## 1.2. Pil Sistemleri

Elektrokimyasal güç kaynakları bataryalar veya piller, kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır (Bagotsky, 2006). Bu tür reaksiyonlar, elektronların bir malzemenin diğerine elektrik devresi yardımıyla taşınması ile gerçekleşir (Linden D., 1984). Piller temel fonksiyonlarına göre üç gruba ayrılır; birincil (şarj edilemeyen) piller, ikincil (şarj edilebilen) piller ve yakıt hücreleri (Bagotsky, 2006).

### 1.2.1. Birincil Piller

Birincil (şarj edilemeyen) pillerde, elektrokimyasal reaksiyona giren reaktantlar tükendiğinde pil yeniden kullanılamaz, yani tek kullanımlıdır. Bu tür pillere örnek olarak çinko-karbon ve alkalın mangan dioksit pilleri verilebilir (Bagotsky, 2006).

Farklı özelliklere sahip olan bu piller kullanım amaçlarına değişik voltaj ve kapasite değerlerine sahiptirler. Farklı pil sistemlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

#### 1.2.1.1. Çinko-Karbon Piller

Çinko-manganez (veya çinko-karbon) birincil piller yüz yılı aşkın bir süredir üretilmekte ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu pillerin popülerliklerinin bu kadar yüksek olmasının başlıca sebepleri arasında diğer pillere göre nispeten ucuz olması, yeterli elektriksel parametrelere sahip olması, uygun depolama ömrü ve kullanım kolaylığı gelmektedir. Çinko-manganez pillerin genel gösterimi aşağıdaki gibidir;



Şekil 1.1. Çinko-manganez pillerin genel gösterimi

İlk çinko-karbon hücre 1876 yılında Fransız mühendis G.-L. Leclanché tarafından yapılmıştır. Leclanché amonyum klorür içeren bir cam kavanoz içerisine amalgam kaplanmış bir çinko çubuk (negatif elektrot) ve mangan dioksit ve toz kok ile poröz olarak çömlek haline getirilmiş merkezinde akım toplayıcı olarak işlev gören karbon çubuk (pozitif elektrot) daldırarak oluşturmuştur.

Çizelge 1.1. Bazı pil türlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri (Linden ve Reddy, 2001).

			Birincil Piller	Teorik Değerler				Pratik Pil Uygulamaları		
Pil Tipi	Anot	Katot	Reaksiyon Mekanizması	V	gAh <sup>-1</sup>	Ah. kg <sup>-1</sup>	Özgül Enerji Wh/kg	Nominal Voltaj V	Spesifik Enerji Whkg <sup>-1</sup>	Özgül Yoğunluğu WhL <sup>-1</sup>
Leclanch	Zn	MnO <sub>2</sub>	Zn + 2MnO <sub>2</sub> → ZnO + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	4.46	224	358	1.5	85	165
Magnezyum	Mg	MnO <sub>2</sub>	Mg + 2MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mg(OH) <sub>2</sub>	2.8	3.69	271	759	1.7	100	195
Alkalin MnO <sub>2</sub>	Zn	MnO <sub>2</sub>	Zn + 2MnO <sub>2</sub> → ZnO + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	4.46	224	358	1.5	145	400
Cıva	Zn	HgO	Zn + HgO → ZnO + Hg	1.34	5.27	190	255	1.35	100	470
Mercad	Cd	HgO	Cd + HgO + H <sub>2</sub> O → Cd(OH) <sub>2</sub> + Hg	0.91	6.15	163	148	0.9	55	230
Gümüş Oksit	Zn	Ag <sub>2</sub> O	Zn + Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O → Zn(OH) <sub>2</sub> + 2Ag	1.6	5.55	180	288	1.6	135	525
Çinko /O <sub>2</sub>	Zn	O <sub>2</sub>	Zn + 1/2O <sub>2</sub> → ZnO	1.65	1.52	658	1085	—	—	—

5

Çizelge 1.1. (devam) Bazı pil türlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri

			Birincil Piller	Teorik Değerler				Pratik Pil Uygulamaları		
Pil Tipi	Anot	Katod	Reaksiyon Mekanizması	V	gAh <sup>-1</sup>	Ah. kg <sup>-1</sup>	Özgül Enerji Wh/kg	Nominal Voltaj V	Spesifik Enerji Whkg <sup>-1</sup>	Özgül Yoğunluğu WhL <sup>-1</sup>
Çinko/hava	Zn	hava	$Zn + (1/2O_2) \rightarrow ZnO$	1.65	1.22	820	1353	1.5	370	1300
Li /SOCl <sub>2</sub>	Li	SOCl <sub>2</sub>	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + S + SO_2$	3.65	3.25	403	1471	3.6	590	1100
Li / SO <sub>2</sub>	Li	SO <sub>2</sub>	$2Li + 2SO_2 \rightarrow Li_2S_2O_4$	3.1	2.64	379	1175	3.0	260	415
LiMnO <sub>2</sub>	Li	MnO <sub>2</sub>	$Li + MnO_2 \rightarrow MnO_2(Li^+)$	3.5	3.50	286	1001	3.0	230	535
Li / FeS <sub>2</sub>	Li	FeS <sub>2</sub>	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$	1.8	1.38	726	1307	1.5	260	500
Li / (CF) <sub>n</sub>	Li	(CF) <sub>n</sub>	$nLi + (CF)_n \rightarrow nLiF + nC$	3.1	1.42	706	2189	3.0	250	635
Li / I <sub>2</sub>	Li	I <sub>2</sub> (P2VP)	$Li + 1/2I_2 \rightarrow LiI$	2.8	4.99	200	560	2.8	245	900
			<b>İkincil Piller</b>							
Kurşun-Asit	Pb	PbO <sub>2</sub>	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2.1	8.32	120	252	2.0	35	70

**Çizelge 1.1.** (devam) Bazı pil türlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri

Pil Tipi	Anot	Katot	Reaksiyon Mekanizması	Teorik Değerler				Pratik Pil Uygulamaları		
				V	gAh <sup>-1</sup>	Ah. kg <sup>-1</sup>	Özgül Enerji Wh/kg	Nominal Voltaj V	Spesifik Enerji Whkg <sup>-1</sup>	Özgül Yoğunluğu WhL <sup>-1</sup>
Edison	Fe	Nikel oksit	$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$	1.4	4.46	224	314	1.2	30	55
Nikel-Kadmiyum	Cd	Nikel oksit	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1.35	5.52	181	244	1.2	35	100
Nikel-Çinko	Zn	Nikel oksit	$Zn + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2$	1.73	4.64	215	372	1.6	60	120
Nickel-Hidrojen	H <sub>2</sub>	Nikel oksit	$H_2 + 2NiOOH \rightarrow 2Ni(OH)_2$	1.5	3.46	289	434	1.2	55	60
Nikel-metal hidrür	MH	Nikel oksit	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	1.35	5.63	178	240	1.2	75	240
Gümüş-çinko	Zn	AgO	$Zn + AgO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Ag$	1.85	3.53	283	524	1.5	105	180

7

Çizelge 1.1. (devam) Bazı pil türlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri

Pil Tipi	Anot	Katot	Reaksiyon Mekanizması	Teorik Değerler				Pratik Pil Uygulamaları		
				V	gAh <sup>-1</sup>	Ah. kg <sup>-1</sup>	Özgül Enerji Wh/kg	Nominal Voltaj V	Spesifik Enerji Whkg <sup>-1</sup>	Özgül Yoğunluğu WhL <sup>-1</sup>
Gümüş- kadmiyum	Cd	AgO	$Cd + AgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Ag$	1.4	4.41	227	318	1.1	70	120
Çinko / klor	Zn	Cl <sub>2</sub>	$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$	2.12	2.54	394	835	-	-	-
Çinko / brom	Zn	Br <sub>2</sub>	$Zn + Br_2 \rightarrow ZnBr_2$	1.85	4.17	309	572	1.6	70	60
Lityum- demir	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>(i-x)</sub> CoO <sub>2</sub>	$Li_xC_6 + Li_{(i-x)}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$	4.1	9.98	100	410	4.1	150	400
Lityum / mangan dioksit	Li	MnO <sub>2</sub>	$Li + MnO_2 \rightarrow MnO_2(Li^+)$	3.5	3.50	286	1001	3.0	120	265
Lityum/ demir disülfür	Li(Al)	FeS <sub>2</sub>	$2Li(Al) + FeS_2 \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Al$	1.73	3.50	285	493	1.7	180	350

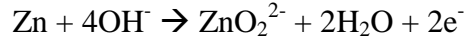
∞

Çizelge 1.1. (devam) Bazı pil türlerine ait voltaj, kapasite ve spesifik enerji değerleri

				Teorik Değerler				Pratik Pil Uygulamaları		
Pil Tipi	Anot	Katot	Reaksiyon Mekanizması	V	gAh <sup>-1</sup>	Ah. kg <sup>-1</sup>	Özgül Enerji Wh/kg	Nominal Voltaj V	Spesifik Enerji Whkg <sup>-1</sup>	Özgül Yoğunluğu WhL <sup>-1</sup>
Lityum / demir monosülfür	Li(Al)	FeS	2Li(Al)+FeS→Li <sub>2</sub> S + Fe + 2Al	1.33	2.90	345	459	1.3	130	220
Sodyum / sülfür	Na	S	2Na + 3S → Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.1	2.65	377	792	2.0	170	345
Sodyum / nikel klorür	Na	NiCl <sub>2</sub>	2Na+NiCl <sub>2</sub> → 2NaCl +Ni	2.58	3.28	305	787	2.6	115	190
			<b>Yakıt Hücreleri</b>	<b>Teorik Değerler</b>				<b>Pratik Pil Uygulamaları</b>		
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	1.23	0.336	2975	3660	-	-	-
H <sub>2</sub> / hava	H <sub>2</sub>	hava	H <sub>2</sub> + (1/2O <sub>2</sub> ) → H <sub>2</sub> O	1.23	0.037	26587	32702	-	-	-
Metanol /O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH+3/2O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1.24	0.50	2000	2480	-	-	-

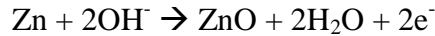
### 1.2.1.2. Alkalin Çözeltiler İçerisinde Çinko Elektrot İçeren Piller

Volta pili gibi ilk elektriksel hücrelerde metalik çinko negatif elektrot malzemesi olarak kullanılmış ve günümüzde de alkalin elektrolit içeren çeşitli pil tiplerinde yine elektrot olarak kullanılmaktadır. Çinko anodun alkalin çözeltisi (%20-40 KOH) içerisinde çalışması spesifik özellikler gösterir.



Şekil 1.2. Çinkonun anodik çözünmesi

Çinkonun anodik çözünmesi Şekil 1.2.'deki gibi gerçekleşir. Bu reaksiyonda alkali tüketimi oldukça yüksektir, bir elektronun serbest kalması için iki OH<sup>-</sup> iyonu gerekir ve ortamda suda çözünebilen zinkat iyonu oluşur (çinko elektrotun çözünmesinde birincil işlem). Reaksiyon ortamında doygunluğa ulaşıldığında çinko hidroksit çinko yüzeyinde çökmeye başlar. Çinko elektrotun kapasitesi çinko miktarından ziyade alkali çözeltisi hacmine bağlı olarak değişir ve her bir amper-saat için 10 mL çözeltiye ihtiyaç vardır. Akım yoğunluğu düşük olduğu zaman, çinko elektrot doymuş zinkat çözeltisi içinde fonksiyonuna devam eder ve bu sefer çözünmesi sonucu suda çözünmeyen çinko oksit oluşur (ikincil işlem).



Şekil 1.3. Çinkonun ikincil işlemde çözünmesi

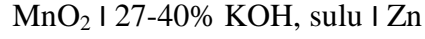
Bu şartlar altında, hücrenin deşarjı kural olarak bir OH<sup>-</sup> iyonuna karşılık pozitif elektrot için bir elektron oluşmasında gerçekleşir. İkinci süreç genel olarak alkali tüketimi olmadan oluşur ve 1-2 mL.Ah<sup>-1</sup>'lik bir çözelti hacmi hücrenin pratik olarak çalıştırılması için yeterlidir.

Böylece, çinko anodun alkalin çözeltilerde iki olası davranışının olduğu söylenebilir. Birinci ve eski olan davranışta, monolitik çinko anot ve büyük hacimde elektrolit çözeltisi ile sadece birincil işlem kullanılır. İkinci davranışta

ise, geçerli akım yoğunluğu pürüzsüz elektroda göre çok daha düşük olan toz çinko anot ile ikincil işlem kullanılır (Bagotsky, 2006).

### 1.2.1.3. Alkalın Mangan Dioksit Piller

Leclanche pilleri ile kıyaslandıklarında, alkalın mangan dioksit piller yüksek deşarj akımlarında ve düşük sıcaklıklarda daha iyi bir performans gösterirler ve raf ömürleri uzundur. Leclanche pillerine göre daha pahalıdırlar, fakat birim enerji başına maliyetleri düşüktür ve rekabete uygundur ayrıca seri üretim için hammadde yeterli miktarda bulunmaktadır.



Şekil 1.4. Alkalın mangan dioksit pillerin genel gösterimi

Leclanche pillerindeki gibi doğal cevherlerin aksine,  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının grafit elektrot üzerinde sulu mangan çözeltileri içerisinde anodik oksidasyonu ile oluşan elektrolitik mangan dioksit, pozitif elektrot için aktif materyal olarak kullanılır. Alkalın çözeltileri daha yüksek iletkenliği sayesinde ve katı  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  olmaması, Leclanche pillerinin gözenekli yapısı için gereken aktif materyalden daha az elektrolit hacmi gerektirir. Böylece, alkalın hücreler Leclanche pillerine göre daha fazla  $\text{MnO}_2$  içerirler ve kapasiteleri düşük akım yoğunluklarında % 50 daha fazladır. Yine yüksek akım yoğunluklarında da Leclanche pilleri alkalın pillere göre daha düşük kapasiteye sahiptir (Bagotsky, 2006).

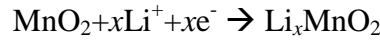
### 1.2.1.4. Lityum Piller

Lityum veya diğer alkali metallerin negatif elektrot olarak pillerde kullanılmaları uzun zaman önce dile getirilen bir fikirdir. Bu metallerin termodinamik açıdan elektrot potansiyelleri diğer metallere kıyasla daha negatif bir değere sahiptir ve bu sayede daha açık bir devre oluşur ve deşarj voltajı daha büyük olur ve bu duruma bağlı olarak da bu tarz pillerde spesifik enerji daha yüksek olur. Yüksek kimyasal aktivitesi ve proton içeren su gibi protonik

çözücülerle kuvvetli etkileşimi olduğu için alkali metallerin pillerde kullanılması zordur ve alkali metaller ile sulu çözeltilerden pil tasarımının nafiye olduğu kanıtlanmıştır. Fakat 1960 yılların başlarında lityum metali kullanılarak aprotik çözücülerle hazırlanan piller ile tanışılmıştır (Bagotsky, 2006).

#### a. Aprotik Çözücülerle Hazırlanmış Tek Kullanımlık Hücreler

Tek kullanımlık Li pillerin oluşturulduğu aprotik çözücülerden bazıları şunlardır; propilen karbonat, tetrahidrofur, dimetil formamit,  $\gamma$ -butirolaktan. Lityum kaynağı olarak kullanılan tuzlara ise kullanılan çözücülerde çözünürlükleri iyi olan lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) ve lityum tetrakloro alüminat ( $\text{LiAlCl}_4$ ) örnek olarak verilebilir. Bu tuzların aprotik çözücülerde çözünmeleri sonucu elde edilen çözeltiler pillerde kullanılacak derecede yeterli iletkenliğe sahiptirler. Bu tarz pillerde katot materyali olarak mangan dioksit ( $\text{MnO}_2$ ), florlanmış karbon ( $\text{CF}_x$ ), demir sülfür ( $\text{FeS}_2$ ) ve diğer birkaç inorganik bileşik kullanılabilir. Deşarj boyunca iyonları katoda giderken metalik lityum anodik olarak çözünür;



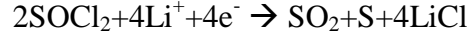
Şekil 1.5. Aprotik çözücülerle hazırlanmış Li pillerin deşarj reaksiyonu.

Bu tip bataryaların güvenilirlikleri iyi olmakla beraber spesifik enerji yoğunlukları oldukça yüksektir ( $600 \text{ Wh.kg}^{-1}$ 'a kadar) ve kendiliğinden deşarj olayı olmaksızın uzun bir süre raf ömrüne sahiptirler. Önemli bir dezavantajı ise deşarj sırasındaki göreceli düşük akım yoğunluğudur bu değer  $2 - 3 \text{ mA.cm}^{-2}$ 'den yüksek değildir (Bagotsky, 2006).

#### b. Lityum Tiyonil Klorür Tek Kullanımlık Piller

Lityum tiyonil klorür tek kullanımlık pillerde ise lityum tuzlarının tiyonil klorür içerisinde çözülmesi ile elde edilmiş çözelti elektrolit olarak kullanılır. Özellikle kuvvetli okside edici çözücü katodik reaksiyon için aktif materyal

işlevide görür. Böylece, deşarj boyunca tiyonil klorür elektrokimyasal olarak karbondan yapılmış karbon materyalde azalır.



**Şekil 1.6.** Tiyonil klorür Li pillerin deşarj reaksiyonu.

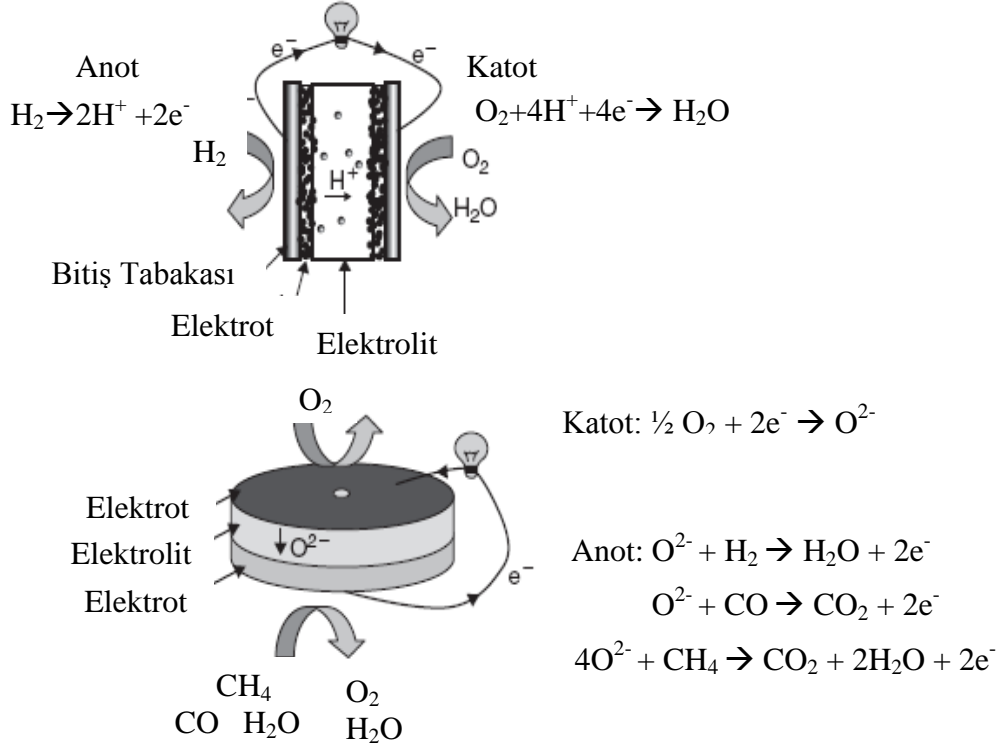
Lityum iyonunun katı inorganik bileşiklere ardalanması işlemi Şekil 1.6'da yazılı reaksiyonda daha hızlıdır ve 50 mAcm<sup>-2</sup>'ye kadar yüksek akım yoğunluğu sağlar (Bagotsky, 2006).

### 1.2.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi, kullanılan yakıtın sahip olduğu enerjisi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir hücredir. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlere hidrojen yakıt hücresi adı verilir. Hidrojenin dışında metanol veya etanol de yakıt olarak kullanılırlar. Yakıt hücrelerinde yanıcı (hidrojen) ve yakıcı (oksijen) maddeler elektrot ve elektrolit bulunan ortamlarda tepkimeye girdiğinde elektrik, ısı ve su açığa çıkar. Yakıt hücreleri ve piller kimyasal enerjisi elektrik enerjisine dönüştürdükleri için sıklıkla birbirleri ile karşılaştırılır. Yakıt hücrelerinde, reaksiyona girecek olan hammaddelerin miktarı üretilen elektrik miktarını belirler. Sürekli olarak bir hammadde beslemesi olduğunda enerji üretimi de sürekli olur. Piller ise kapalı bir sistem içinde elektrik enerjisi üretirler. Birincil pil içinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkime sonlandığında tekrar şarj edilemez ve yenisi ile değiştirilir. Örneğin cep telefonlarında, diz üstü bilgisayarlarda ve birçok alette kullanılan Li-iyon pilinin performansı, hiç kullanılmasa bile, belirli bir süre sonra düşer (Şahin, 2010).

Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması incelenirse kullanılan yakıt-oksitleyici türlerine, yakıtın sistemin içinde veya dışında işlenmesine, elektrolitin tipine ve işletme sıcaklığına göre çeşitli yakıt hücrelerinin bulunduğu görülür. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitlerin türüne göre sınıflandırılır. Bunların başlıcaları; Polimer elektrolit yakıt hücresi (polymer electrolyte fuel cell,

PEFC), alkalın yakıt hücresi (alkaline fuel cell, AFC), fosforik asit yakıt hücresi (phosphoric acid fuel cell, PAFC), erimiş karbonat yakıt hücresi (molten carbonate fuel cell, MCFC), katı oksit yakıt hücreleri (solid oxide fuel cell, SOFC), doğrudan metanol yakıt hücresidir.



Şekil 1.7. PEFC (üst) ve SOFC (alt) yakıt hücrelerinin çalışma prensibi (Letcher, 2008)

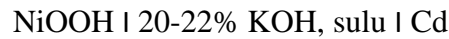
Hidrojen yakıt hücrelerine alternatif olarak üzerinde en çok çalışılan konu doğrudan metanol yakıt hücreleridir. Doğrudan metanol (CH<sub>3</sub>OH) yakıt hücresi, proton değişim membranlı yakıt hücresinin alt kategorisidir. Burada metanol doğrudan yakıt hücresine beslenir. Metanolün depolanması ve taşınması hidrojene göre daha kolay ve daha güvenlidir. Metanolü önemli bir yakıt haline getiren özelliklerinden bir tanesi de çevre kirliliğine ve sera etkinse neden olan karbondioksit gazından elde edilebiliyor olmasıdır. Karbondioksit gazı elektrokimyasal olarak indirgenğinde metanole dönüşür. Şu anki teknolojiye bu sistem maliyetinden dolayı yeterince kullanılmıyor olsa da geleceğin enerji kaynağı gözü ile bakılmaktadır.

### 1.2.3. İkincil Piller

İkincil piller şarj edilebilen piller olarak da adlandırılırlar. Deşarj sonrasında pile karşı yönde bir akım uygulanarak başlangıç reaktantlarının yeniden oluşması sağlanır. Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir. Bu tür pillerde harici bir güç kaynağından elde edilen elektrik enerjisi pil içerisinde depo edilir. Deşarj boyunca bu enerji bağımsız bir alıcıya boşaltılır. Bir pilde birbirini izleyen bir şarj ve deşarj tek döngü olarak tanımlanır ve iyi bir şarj edilebilen pilde dönüşümlü şarj-deşarj sayısı yüzleri hatta binleri bulmalıdır (Bagotsky, 2006). Şarj-deşarj sayısı pilin ömrünü belirler. Genel olarak ikincil pillerin şarj-deşarj veriminin yüksek ve pil ömrünün uzun olması istenir. Şarj edilen pillere alkalın nikel-kadmiyum (demir), gümüş-çinko piller, Li-iyon piller ve kurşun asit aküler örnek olarak verilebilir.

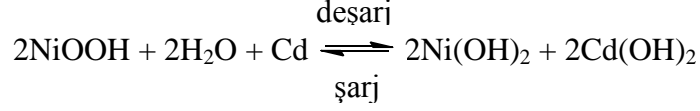
#### 1.2.3.1. Alkalın Nikel-Kadmiyum (Demir) Piller

Kullanımları kolay ve yapıları sıkı olan Ni-Cd piller birkaç bin şarj-deşarj döngüsü gibi uzun bir döngü yaşamına sahiptirler. İlk Ni-Cd pil patenti İsveçli bir bilim adamı olan Waldemar Jungner tarafından alınmıştır ve paket tarzı pozitif elektrotlar ilk kez alkalın pillerde kullanılmıştır. 1928'de, ilk deneyler yeni bir elektrot türü olan sinterlenmiş poröz nikel elektrot ile yapılmıştır. 1930'lu yılların başlarında sulu alkalın pillerde hoş olmayan ve potansiyel olarak tehlike arz eden sızdırma durumları açısından önemli gelişmeler kaydedilmiştir. II. Dünya Savaşından sonra ise bu tarz pillerin büyük miktarlarda üretimine başlanmıştır.



Şekil 1.8. Alkalın nikel kadmiyum pillerin genel gösterimi

Bu tarz pillerde pozitif elektrot olarak nikel oksit hidroksit olarak bilinen NiOOH, negatif elektrot olarak metalik kadmiyum veya demir, elektrolit olarak ise potasyum hidroksit kullanılır.



**Şekil 1.9.** Alkalin nikel kadmiyum pillerin şarj-deşarj reaksiyonu

Nikel-kadmiyum(demir) pillerde pozitif elektrotun yapısı önemlidir ve bu malzemenin yapısına bağlı olarak pil performansı değişir. Nikelin iki bağlı hali olan Ni(OH)<sub>2</sub> maddesinin elektrot içeriğinde fazla miktarda bulunması veya β-NiOOH yerine yapıda γ-NiOOH bulunması durumlarında pil ve elektrot performansını olumsuz etkilenir.

İlk alkalin nikel-demir piller 1901 yılında Thomas Alva Edison tarafından keşfedilmiştir. Bazı parametreleri farklı olmakla beraber dizaynları ve temel özellikleri açısından nikel-kadmiyum pillerle benzer özellikler gösterirler. İlk temel farklılık negatif elektrotta gözlenir ve kadmiyum elektrodun denge potansiyeli hidrojenin denge potansiyeline göre 20 mV daha pozitif iken demirin denge potansiyeli 50 mV daha negatiftir. Bu farklılık küçük olmasına karşın önemlidir. Demir hidrojen dönüşümü sırasında korozyona uğramaya daha isteklidir dolayısıyla kendiliğindendeşarja daha yatkındır. Buna göre Ni-Cd piller kendiliğindendeşarja daha dirençlidir denilebilir ve bu farklılık da pil ömrü açısından önemlidir (Bagotsky, 2006).

### 1.2.3.2. Gümüş-Çinko Piller

Çinkonun negatif elektrot olarak kullanıldığı yeniden şarj edilebilir piller ile ilgili çalışmalar 1890'lı yıllardan itibaren yapılmaya başlansa da ilk başarılı gümüş-çinko pil 1941 yılında Fransız bilim adamı H. André tarafından yapılmıştır. H. André'nin dizayn ettiği hücre sisteminde ayırıcılar için şişme selefionlu-tipi malzemenin kullanımı ve elektrolit hacminin sıkı bir şekilde

sınırlandırılması olmak üzere iki önemli yenilik mevcuttur. Yüksek maliyetlerine rağmen, spesifik enerjileri ve performansları nedeniyle büyük ilgi görmüşlerdir.

Şarj edilebilir çinko elektrotlarda iki önemli problem vardır. Bunlardan birincisi pilin şarj edilmesi sırasında çinkonun kristallenerek çökmesidir. Oluşan çinko kristalleri gelişir ve bir süre sonra karşıt elektrota ulaşır bu durumda sistemde kısa devre oluşur ve pil ömrü sonlanır. Bir diğer problem ise döngü sırasında çinko aktif materyalin göç etmesi durumudur. Bu sebepler nedeniyle gümüş-çinko pillerin ömrü döngü parametrelerine bağlı olmakla beraber 30-100 arasındaki sayılar ile sınırlıdır (Bagotsky, 2006).

### 1.2.3.3. Şarj Edilebilir Li Piller

Geleneksel sulu teknolojiler ile kıyaslandıklarında şarj edilebilir Li piller oda sıcaklığında bazı önemli avantajlara sahiptirler;

1. Yüksek enerji yoğunluğu ( $150 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ,  $400 \text{ Wh.L}^{-1}$ )
2. Yüksek hücre voltajı ( her hücre için 4 V)
3. Uzun şarj tutma veya raf ömrü ( 5-10 yıl)

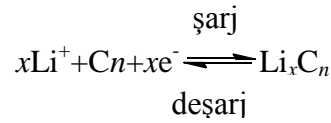
Bu avantajlı özellikler lityum metalinin yüksek standart potansiyeli ve düşük elektrokimyasal eşdeğer kütesinin sonucudur (Linden ve Reddy, 2001).

Tek kullanımlık Li piller küçük hacim ve kütlelerine rağmen sahip oldukları yüksek spesifik enerjileri nedeniyle geçen on yıllar boyunca küçük enstrümanların (saat, dijital kamera, mobil telefonlar, hesap makinaları v.b.) enerji kaynağı olarak büyük ilgi görmüştür ve bu pillerin bir çok ülkede üretimi milyonlarca adeti geçmiştir. Günümüzde ise tek kullanımlık bu tarz Li piller pil çeşitleri arasında lityum pillerin toplam üretimin küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu durumun sebepleri arasında bu tarz pillerin yüksek maliyeti, saf kimyasalları bulmanın zorluğu ve göreceli laboratuvar maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Bagotsky, 2006).

Tek kullanımlık pillerin kullanımının yukarıda belirtilen sebeplerden dolayı azalması sebebiyle şarj edilebilir Li piller yeniden ilgi alanı olmaya başlamıştır. Bu pillerde ise en büyük sorun Li elektrodun geri dönüştürülebilirliğinin zor olmasıdır. Pilin şarjı süresince, süngerimsi Li

çözeltiden birikir. Çeşitli sebeplerle, hızlı oksidasyon ile oluşan bu çökeltme lityum elektrot ile iletişimi kaybeder. Böylece, bu pilin her şarj ve deşarjında elektrottaki reaksiyonda lityum miktarı azalır ve pilin deşarj kapasitesi düşer (Bagotsky, 2006).

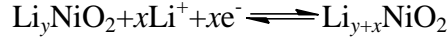
Li-iyon pillerin tasarımı ile beraber bu etkilerin aşılmasına yönelik büyük bir başarı sağlanmıştır. Bu şarj edilebilir pillerde, negatif elektrot olarak lityum yerine karbon bir matriks kullanılır ve bu matrkis şarj boyunca katodik araldanma ile lityum iyonlarını alır.



Şekil 1.10. Li-iyon pilin şarj deşarj reaksiyonu-1

Ardalanmış  $\text{Li}_x\text{C}_6$  yeterli negatif elektrot potansiyeline sahiptir; burada  $x$  değeri bire yakındır ve elektrot potansiyeli değeri metalik lityumun potansiyelinden sadece 0.5 V daha pozitifdir. Bu durum şunu gösterir ki karbon içerisine araldanmış olan lityumun aktivitesi oldukça yüksektir ve metalik lityuma yakındır. Deşarj boyunca, lityum iyonları anodik dışarı çıkmaya uğrar ve durum şarj sırasında araldanmalı lityum iyon kaynağı tükenene kadar devam eder. Li-iyon elektrotun önemli bir avantajı ise şarj sırasında gevşek, süngerimsi lityum iyonu oluşumu eksikliğidir. Bu sebeple elektrotlar 1000 döngüye kadar önemli bir performans kaybına uğramaksızın uzun bir döngü yaşamına sahip olurlar.

Pozitif elektrot materyali olarak karbonun aksine, potansiyelinin yeterince yüksek pozitif değerini koruyarak anodik yüklenme (deşarj) sırasında lityum iyonlarının araya girmesini sağlayan materyaller seçilir. Bu elektrotların şarjı süresince, lityum iyonları aralardan çıkarlar. Bu materyaller için önerilen ilk maddeler çalışma potansiyelleri metalik lityum elektrotun potansiyeline göre 3 V civarında olan titanyum dissülfür ( $\text{TiS}_2$ ) ve çeşitli vanadyum oksit bileşikleridir. Daha sonra ise, daha pozitif değerlere sahip olan (4 V civarı) lityumlanmış nikel, kobalt ve manganın oksit türevleri kullanılmıştır. Bu elektrotların dönüşüm reaksiyonları Şekil 1.11'deki gibidir.



Şekil 1.11. Li-iyon pilin şarj deşarj reaksiyonu-2

Sonuç olarak, lityum iyon pillerin döngüsü şarjda lityum iyonunun elektrolit üzerinde pozitif elektrota geçişine dayanır ve deşarjda işlemin tam tersi gerçekleşir (Bagotsky, 2006).

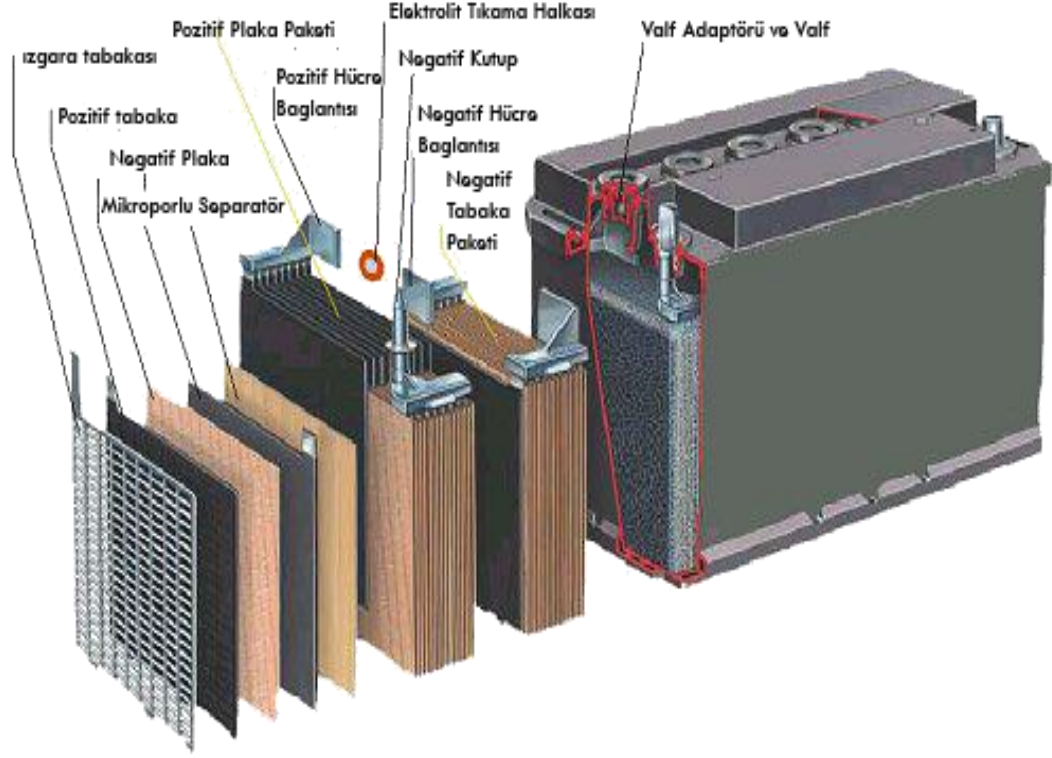
#### 1.2.3.4. Kurşun Asit Aküler

Kurşun-asit aküler (piller) şarj edilebilen piller arasında en yaygın ve en eski olan türdür. Kurşun-asit aküler ilk kez 1860 yılında Gaston Plante tarafından kullanılmıştır (Plante', 1860). Elektrokimyasal temelli enerji kaynakları başlıca temiz ve alternatif enerji kaynaklarındandır. Genel olarak kurşun-asit aküler birbirine benzer ve birçok hücreden oluşur. Bir hücre negatif elektrotlar, pozitif elektrotlar ve bunları birbirlerinden ayıran bir seperatörden oluşmaktadır. Negatif plakada genellikle kurşun veya kurşun alaşımları kullanılırken, pozitif plakada kurşun oksit kullanılır. Elektrolit olarak ise kütlece %30-40 aralığında sülfürik asit çözeltisi akü içerisine eklenmektedir.

Keşfedildiğinden bu güne kadar akü teknolojisinde önemli değişiklikler olmakla birlikte temel kimyasal süreç değişmemiştir. Seperatör teknolojisi odundan doğal ve sentetik kauçuğa, camsı fiberlere ve diğer sentetik fiberlere kadar ciddi bir gelişme göstermiştir. Plakaları (elektrotları) korozyondan korumak ve yüzeyinde hidrojen ve oksijen gaz oluşumunun aşırı gerilimi yükseltmek için saf kurşundan (McClelland ve Devitt, 1975) kurşun-antimon (Mao ve ark., 1979), kurşun-kalsiyum (Rand ve ark., 2004), kurşun-gümüş (Albert ve ark., 1997) ve kurşun-kalay (Bui ve ark., 1997) alaşımlar kullanılmıştır. Eski açık tank ve cam akü kavanozları yerini farklı plastik kaplarda (polipropilen, PVC, ABS, vb.) akülere bırakmıştır.

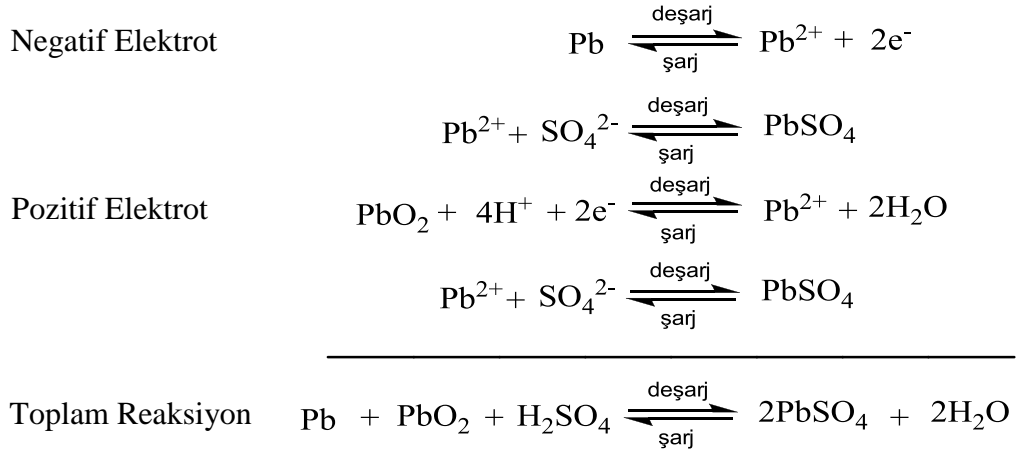
Bir kurşun asit akünün genel şekli ve bileşenleri Şekil 1.12'de gösterilmektedir. Aşağıdaki şekilde boş kurşun ızgaraların pozitif ve negatif

plakalara dönüşümü, plakaların seperatörler ile birleşerek hücrelerin oluşumu ve akünün son hali görülmektedir.



Şekil 1.12. Bir kurşun asit akünün genel şekli ve bileşenleri (Doe Handbook, 1995)

Kurşun-asit hücrelerde gerçekleşen genel tepkimeler Şekil 1.13’de görüldüğü gibidir (Linden ve Reddy, 2001):

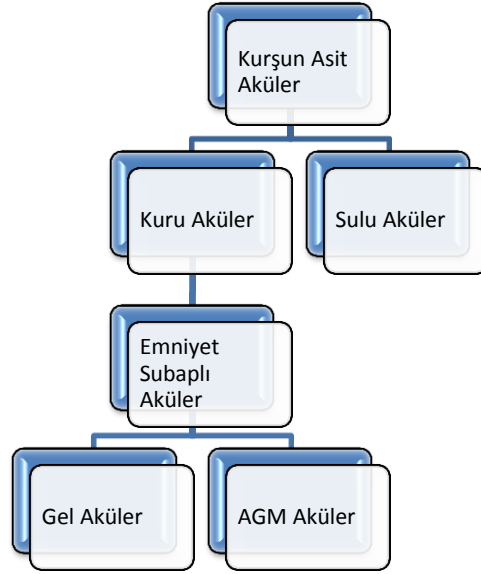


Şekil 1.13. Kurşun-asit hücrelerde gerçekleşen genel tepkimeler

Kurşun-asit akünün sülfürik asit çözeltisi içindeki deşarj tepkimesinde; Pozitif plakadaki  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonuna indirgenirken negatif plakadaki  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonuna yükseltgenir.  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları, sülfürik asit çözeltisinde bulunan sülfat iyonlarıyla tepkimeye girerek plakalar yüzeyinde  $\text{PbSO}_4$  katısı oluştururlar. Her iki deşarj tepkimesi sonucunda katı faz hacminde yükselme meydana gelir.  $\text{PbO}_2$ 'nin  $\text{PbSO}_4$ 'e dönüşüm yüzdesi %92 iken  $\text{Pb}$ 'nin  $\text{PbSO}_4$ 'e dönüşüm yüzdesi %164'dür (Rand ve ark., 2004). Plaka uzun süreli şarjda tutulursa plaka yüzeyinde oluşan kurşun sülfat tepkimenin geri dönüşümünü azaltır. Bunun sonucu olarak akünün ömrü azalır.

Kurşun asit aküler genel olarak sulu (bakımlı) aküler ve kuru (bakımsız) aküler olmak üzere ikiye ayrılırlar (Çizelge 1.2). Kuru aküler emniyet subaplı aküler olarak da isimlendirilirler. Bu tür aküler, üretimleri sırasında kullanılan hammaddeler dikkate alındığında kendi içinde iki gruba ayrılırlar. Bunlar; Jel aküler ve AGM akülerdir. Çizelge 1.2' de kurşun-asit akülerin sınıflandırılması görülmektedir.

**Çizelge 1.2.** Kurşun asit akülerin sınıflandırılması



#### **a. Sulu (Bakımlı Tip) Aküler**

Sulu aküler pozitif ve negatif elektrotların sülfürik asit (elektrolit) çözeltisine daldırılması ile oluşan akü türüdür. Bu tür kurşun-asit akülerde aşırı şarj esnasında pozitif ve negatif plakalarda oksijen ve hidrojen açığa çıkar. Bunlar doğrudan dışarıya atıldığında elektrolit miktarı azalır ve plakaların elektrolit çözeltisi ile temas yüzeyi azalır. Bu nedenle şarj süresince aşırı ısınma meydana gelir ve akünün performansı düşer (Rand ve ark., 2004). Bu durumda aküye sürekli su veya elektrolit ilavesi gerekir. Bu nedenle bu tür aküler bakım gerektiren aküler olarak bilinir ve günümüzde kullanım alanları büyük oranda azalmıştır.

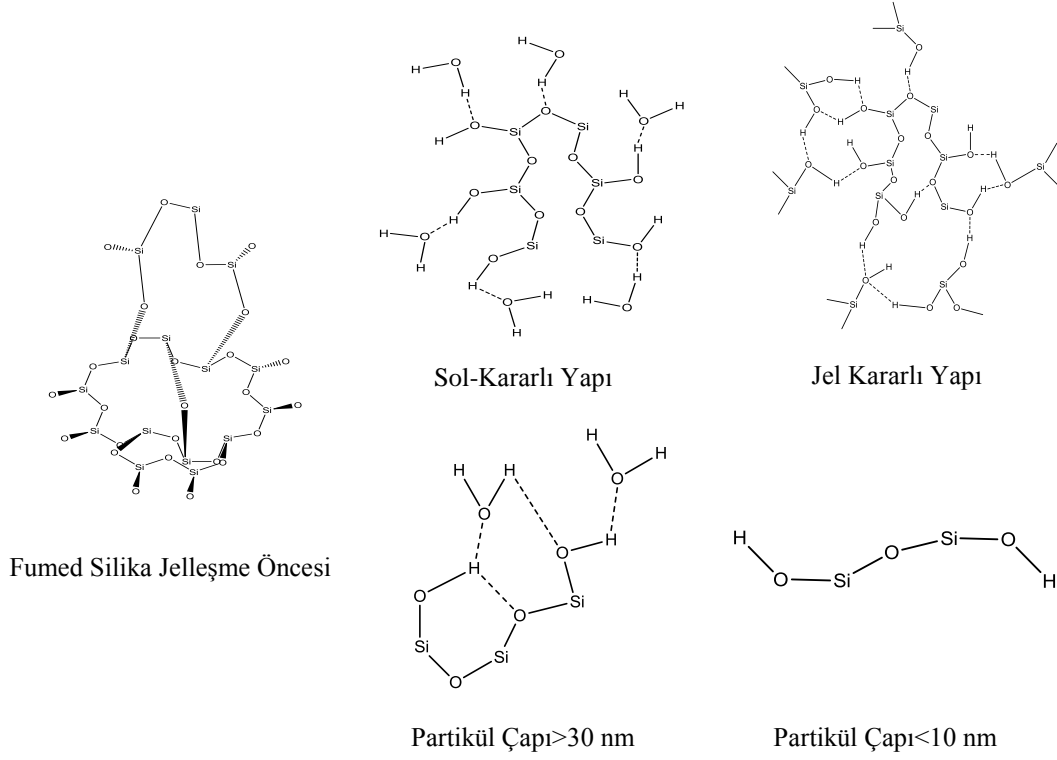
#### **b. Kuru (Bakımsız Tip) Aküler**

Son yıllarda kurşun-asit akü teknolojisinde geline nokta emniyet-supaplı kurşun-asit (Valve-Regulated Lead-Acid, VRLA) teknolojisidir. İlk ticari VRLA aküleri 1969 yılında Sonnenschein GmbH (Jache, 1966) ve 1970’li yıllarda Gates

Energy Products, Inc (McClelland ve Devitt, 1975) tarafından üretilmiştir. Günümüzde birçok sektörde uzun ömürlü, bakıma ihtiyaç duymayan ve yüksek performansa sahip VRLA tipi aküler kullanılmaktadır. Bu akülerde sülfürik asit elektroliti çözelti şeklinde olmayıp silika türü bir maddeye (JEL) (Misra, 2007; Toniazzo, 2006) veya cam elyaf ayırıcılara (AGM) (Tuphorn, 1993) emdirilmiş halde bulunur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda her iki teknolojinin de birleştiği hibrit sistemler geliştirilmiştir (Cuplin, 2005; Martha ve ark. 2005; Gerner, 1994). Normal kurşun-asit akülerde aşırı şarj esnasında pozitif ve negatif plakalarda oksijen ve hidrojen açığa çıkar ve bunlar doğrudan dışarıya atılır. VRLA tipi akülerde ise tek yönlü bir gaz subapı gazların akü içerisinde kalmasını sağlar. Sistem kapalı olduğu için şarj esnasında pozitif plakada oluşan oksijen dışarı çıkamaz ve negatif plakaya giderek orada moleküler oksijen iyonuna indirgenir. Bu iyonlar negatif plaka yüzeyinde elektrolitten difüzlenen proton ile tepkimeye girerek suyu oluştururlar. Böylece aküde su kaybı olmadığı için normal kurşun-asit akülerde olduğu gibi belirli aralıklarla su ve asit ekleme ihtiyacı olmaz (Rand ve ark., 2004). Bu nedenle VRLA aküler bakımsız veya kuru tip aküler şeklinde de isimlendirilir.

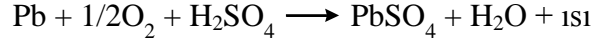
Jel VRLA akülerde jel ajanı olarak genellikle fumed silika kullanılır. Kullanılan fumed silikanın elektrolit ile etkileşmesi sonucu oluşan üç boyutlu jel yapı içerisinde elektrolit hapsolür ve bu sayede jel elektrolit sistemi oluşur (Chen ve ark., 2008). Fumed silika sulu ortamda dağıldığında izole silanol grupları jel veya sol oluşturmak için diğer silanol grupları, su veya diğer moleküllerle zayıf hidrojen bağı oluştururlar (Raghavan ve ark. 2000). Silika partiküllerinin çapına bağlı olarak yapı içerisinde kuvvetli hidrojen bağlanmaları olması durumunda sistem sol oluşturur, eğer silanol grupları arasında zayıf hidrojen bağlanmaları söz konusu olursa bu durumda jel sistemi oluşur. Eğer ki su molekülleri ile silanol grupları arasında kuvvetli bağlanmalar olursa bu durumda silanol grupları yüzeyinde su tabakası oluşur ve sol sistemi oluşur (Kamiya H. ve ark. 2000). Sistemin sol veya jel olarak oluşmasını etkileyen hidrojen bağının kuvveti de temel olarak silanol gruplarının çapına bağlıdır. Bu grupların çaplarının 30 nm'den büyük olması durumunda kuvvetli hidrojen bağlanması ve yüzeyde su tabakası oluşumu söz konusu olur. Partikül çaplarının 10 nm'den daha düşük

olması durumunda ise izole silanol grupları oluşur. İzole silanol gruplarının bir birleriyle oluşturdukları zayıf hidrojen bağları ile üç boyutlu ağımsı yapının oluşumu daha olasıdır (Yoon ve Vivek, 1998).



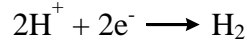
**Şekil 1.14.** Fumed silikanın jelleme öncesi, sol oluşturduğu durumda ve jel oluşturduğu durumda yapısı. (Kamiya H. ve ark. 2000)

Aküler genel olarak şarj-deşarj sırasında ısınır ve aküyü korumak için bu ısının çevreye verilmesi gerekir. Isı hücre tepkimesinin entropisini değiştirir ('tersinir ısı etkisi') ve aşırı potansiyel faktörleri ve ohmik dirençten kaynaklanan enerji kaybını ('Joule ısıtma') etkiler. Tersinir ısı etkisi küçüktür ve şarj sırasında ısı oluşur. Buna karşın Joule ısıtma hem şarj hem dedeşarj sırasında oluşur. Aşırı şarj VRLA akülerde sıcaklık artışına neden olur. Oluşan ısının büyük bir kısmı şarj sırasında oluşan gazlar ile dışarı atılır. Ayrıca VRLA akülerde iç oksijen döngüsü sonucu ısı açığa çıkar (Şekil 1.15)



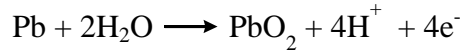
**Şekil 1.15.** VRLA akülerde iç oksijen döngüsü

Bir VRLA hücrenin şarjı sırasında iki önemli tepkime gerçekleşir. Bunlar, negatif plakada hidrojen gazı oluşumu (Şekil 1.16),



**Şekil 1.16.** Bir VRLA hücrenin şarjı sırasında negatif plakada hidrojen gazı oluşumu

ve pozitif plakanın korozyonudur (Şekil 1.17).



**Şekil 1.17.** Bir VRLA hücrenin şarjı sırasında pozitif plakanın korozyonu reaksiyonu

Oksijen döngüsü negatif elektrodun potansiyelini daha az negatif değere kaydırır ve böylece hidrojen oluşum hızı azalır. Akü içinde çok az miktar hidrojen oluşması durumunda emniyet supapı yardımıyla dışarı atılır. VRLA hücrelerde boşluğu sağlamak için jel elektrolit veya elektrolitin adsorblandığı AGM separator sistemi kullanılır. Gaz jel içindeki gözeneklerden ve çatlaklardan geçerken AGM'de fiber tabakalar arasından geçer.

VRLA akülerin performanslarını etkileyen parametreler genel olarak şunlardır:

- 1) Plaka malzemesinin cinsi (saf kurşun veya kurşun-kalsiyum, kurşun-kalsiyum-kalay, kurşun-kalsiyum-kalay-gümüş, kurşun-antimon-kadmiyum gibi alaşımlar)
- 2) Pozitif ve negatif plakaların özellikleri (kristal yapıları, kalınlık, katkı eklenmesi vb. yüzey özellikleri)
- 3) Separatör fonksiyonları (jel aküler için separatörler, AGM separatörleri, elektrolit özellikleri)

Emniyet subaplı kurşun asit akülerin bazı avantajları şunlardır (Linden ve Reddy, 2001);

- Su veya elektrolit eklemesine gereksinim duymaması
- Yüksek spesifik güç veya enerji yoğunluğuna sahip olması
- Düşük iç direnç
- -18 °C’de sıcaklıkta dahi çalışabilir
- Sandviç yapısı ile titreşime karşı duyarlıdır
- Sistemde emdirilmiş halde bulunan elektrolitin dökülmesi söz konusu değildir
- Yüksek şarj etkinliği
- Yüksek kapasite oranı
- Hafıza etkisi yoktur
- Göreceli düşük maliyet
- Küçük tek bir hücre ile 2 V potansiyel elde edilebilir. Daha büyük hücreler ile 48 V gerilim elde edilebilir.

Jel aküler ile ilgili yapılan çalışmalara ilişkin bazı literatür bilgileri aşağıda verilmiştir;

Herna’nde ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, farklı bileşimlerde jel elektrolitler hazırlanmış ve bu jel elektrolitlerin akü performansına katkıları incelenmiştir. Bu yapıların aküye olan katkılarının incelenmesi için dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve akü testlerinden faydalanılmıştır. Deneysel kısımda jel elektrolitlerin hazırlanması için 1.285 ve 1.300 g.cm<sup>-3</sup> derişimlerinde sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır. Sülfürik asit çözeltilerine farklı derişimlerde ve farklı içeriklerde silika bileşikler eklenerek jel elektrolitler hazırlanmıştır (Herna’nde ve ark, 2006).

Wu ve arkadaşları değişik oranlarda fumed silika içeren jel formülasyonları geliştirmiş ve bu yapıların incelenmesinde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinden yararlanmışlardır. Çalışmalar sonucunda artan fumed silika miktarı ile anodik pik akımının düştüğü, R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir (Wu ve ark., 2002).

Martha ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, jel, AGM ve sulu akülerin performanslarının sıcaklık ile değişimini akü testleri ile incelemişlerdir. Bu çalışma kapsamında, (-40) – (+40) °C arasında bu akülerin ne tarz bir davranış gösterdiği incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında fumed silika içeren jel elektrolitin en düşük akım değerine sahipken sıcaklık çalışmasında – 40 °C gibi çok düşük sıcaklıklarda jel elektrolitin yüksek verime sahip olduğu belirlenmiştir (Martha ve ark., 2003).

Diğer bir çalışma ise kütlece %3, 4 ve 5 oranlarında fumed silika içeren jel ve sadece sülfürik asit içeren elektrolitlerinin dönüşümlü voltametri çalışmalarını kapsamaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda jel elektrolit kullanımının hidrojen ve oksijen çıkış gerilim değerinde kaymaya neden olmadığı, fakat akım değerini düşürdüğü belirtilmiştir. Bu akım değerindeki düşme jel elektrolit kullanımı ile oksijen ve hidrojen çıkışının baskılandığını göstermektedir (Tantichanakul ve ark, 2011).

Chen ve arkadaşlarının jel akü formülasyonlarının geliştirilmesini içeren bir başka çalışmada, farklı derişimlerde fumed silika kullanılarak jel yapıları hazırlanmış ve bu jel yapılarının oluşmasını etkileyen karıştırma hızı, karıştırma süresi, partikül boyutu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri tekniklerinden yararlanılmıştır (Chen ve ark., 2008).

Yapılan çalışmalarda, uygun jel miktarının belirlenmesi için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında jel elektrolitte kullanılacak sülfürik asit miktarı literatürde bu yöntemler kullanılarak belirlenmemiştir. Jel elektrolit yapısında kullanılacak fumed silika miktarı için literatürde herhangi bir optimizasyon çalışması yapılmamıştır. Bir çalışma dışında farklı jel elektrolit kullanımı denenmemiştir. Bu çalışmada da sadece alüminyum silikat (alüminyum) ve titanyumun koloidal silika içeren elektrolit performansına olan etkileri incelenmiştir (Herna'ndez ve ark, 2006). Kullanılacak farklı jel elektrolitler için uygun miktarlar belirlenmemiştir.

Literatürdeki bazı çalışmalarda jel içeriğine belirli miktarlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub> eklenerek bu bileşiklerin akünün şarj edilebilirliğini arttırıldığından

bahsedilmiştir (Herna'ndez ve ark, 2006). Fakat bu bileşiklerin jel içerisindeki uygun miktarları belirlenmemiştir. Yine bu bileşiklerin jel elektrolit içerisindeki uygun miktarları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak ilk defa bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Deneysel verilerle belirlenen uygun fumed silika (kütlece %6 oranında) ve sülfürik asit miktarları (%30 sülfürik asit) için farklı karıştırma hızları ve karıştırma sürelerinde jel elektrolitler hazırlanmış, bu jel elektrolitlerin elektrokimyasal ölçümleri yapılarak uygun jel elektrolit için gereken karıştırma hızı ve karıştırma süresi belirlenmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda jel yapısına eklenen  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2SO_4$  ve  $MgSO_4$  maddelerinin akünün çalışma gerilim değerlerinde ek bir kimyasal reaksiyona neden olmadıkları görülmüş ve bu nedenle jel yapısında kullanılabilecekleri düşünülmüştür. Bu katkı maddeleri arasında bulunan oksit yapılarının fumed silika temelli üç boyutlu yapıya katkı sağlayacakları ve bu sayede elektrolit ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşimin daha kontrollü bir şekilde gerçekleşeceği ve akü performansının artacağı düşünülmektedir.  $Na_2SO_4$  ve  $MgSO_4$  katkıları ile ise bu maddelerin yapılarında bulunan  $Na^+$  ve  $Mg^{2+}$  iyonları sayesinde akünün yeniden şarj edilebilirliğinin artacağı ve servis ömrünün uzatılabileceği planlanmaktadır.

### **1.3. Emniyet Subaplı Kurşun Asit (VRLA) Akülerin Kullanım Alanları**

Emniyet subaplı kurşun asit aküler başta otomotiv endüstrisi olmak üzere, UPS sistemleri, telekomünikasyon sistemleri ve uzak alanlı kontrol sistemleri gibi birçok alanda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

#### **1.3.1. Otomotiv Endüstrisi**

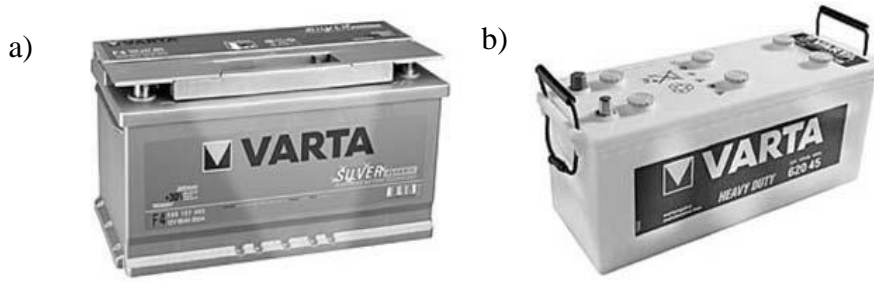
Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri Kettering'in elektrikli ateşleme sistemini 1911 yılında keşfetmesiyle beraber otomobillerin temel bileşenlerini oluşturmaktadırlar (Kettering, 1911).

Yüzyılın başında buhar ve elektrikle çalışan araçlar üzerinde içten yanmalı-motor (ICES) başarısına rağmen, elektrik enerjisi depolama ihtiyacını günümüze kadar kademeli kadar artmıştır. Enerjiyi depolama ihtiyacı araçlar için hali hazırda azalma belirtisi göstermemekle beraber otomobillerin büyük bir kısmında elektrikli fren sistemleri, klimalar, direksiyon sistemleri ve çekiş sistemleri gibi fonksiyonlar temel özellikler arasında yerini almış durumdadır. Bu sistemlere ek olarak otomobillerde sunulan radyolar, CD çalarlar, yolcu televizyonları, güç noktaları, cep telefonları, makyaj aynaları, elektrikli ısıtmalı koltuklar, elektrikli kapılar, buzdolabı gibi özellikler müşteriler tarafından istenmekte ve bu durumda bir otomobilde enerji depolamaya olan ihtiyacı artırmaktadır.

Günümüzde artan enerji ihtiyacını gidermek amacıyla geliştirilmiş ve yüksek kapasiteli enerji depolama araçları otomobillerde kullanılmaya başlanılmıştır ancak otomotiv endüstrisinde büyük motorlar, yüksek marş hızları, gelişen aksesuar pazarı ve artan müşteri beklentileri çerçevesinde yüksek spesifik enerji ve servis ömrüne sahip pil sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kurşun-asit aküler basitlikleri, düşük maliyetleri ve akım kapasiteleri düşünüldüğünde bu ihtiyacı büyük oranda karşılamaktadırlar. Teknoloji talepleri doğrultusunda, akü üzerinden sağlanan otomobil uygulamalarının güvenliği önemli derecede artırılmaktadır. Araçlardaki direksiyon yönlendirme uygulaması (steer-by-wire) bu uygulamalar için önemli bir örnektir. Yine bilgisayarlar, lambalar, ateşleme cihazları ve emisyon kontrol sistemleri mükemmele yakın enerji depolama sistemi gerektirirler. Bu tarz uygulamaların çalışması sırasında güç kaynağına bağlı olarak meydana gelen enerji kesintileri büyük sosyal ve ekonomik maliyetler doğuracak sorunlara yol açabilir. Kurşun asit aküler bu tarz uygulamalarda kullanılmakta ve oldukça başarılı bir performans sergilemektedirler.

Yeni bir pil teknolojisi geliştirme oldukça pahalı ve uzun bir süreçtir. Bununla beraber, sulu kurşun-asit akü teknolojisi üzerinde performansı artırmak üzere yeni teknolojiler geliştirilmektedir. Aynı zamanda pil teknolojisi hızlı bir şekilde değişmektedir. Nikel-metal hidrür ve lityum pillerde birçok noktada otomotiv endüstrisinin ihtiyacı olan performansı sağlayabilmektedir. Ancak yüksek güç ve enerji yoğunluğu sebebiyle emniyet subaplı kurşun asit (VRLA)

aküler enerji depolama aygıtları arasında en iyi aygıt olma özelliğini sürdürmektedir. Dahası, güç ve enerji yoğunluğu pil seçiminde birçok önemli faktörden sadece iki tanesidir ve kurşun-asit akülerin sürdürülebilir geleceği açısından önemlidirler (Rand ve ark., 2004).



**Şekil 1.18.** Avrupa standartlarına göre a) 12 V kurşun-asit otomobil aküsü b) 12 V kurşun-asit kamyon aküsü (Rand ve ark., 2004)

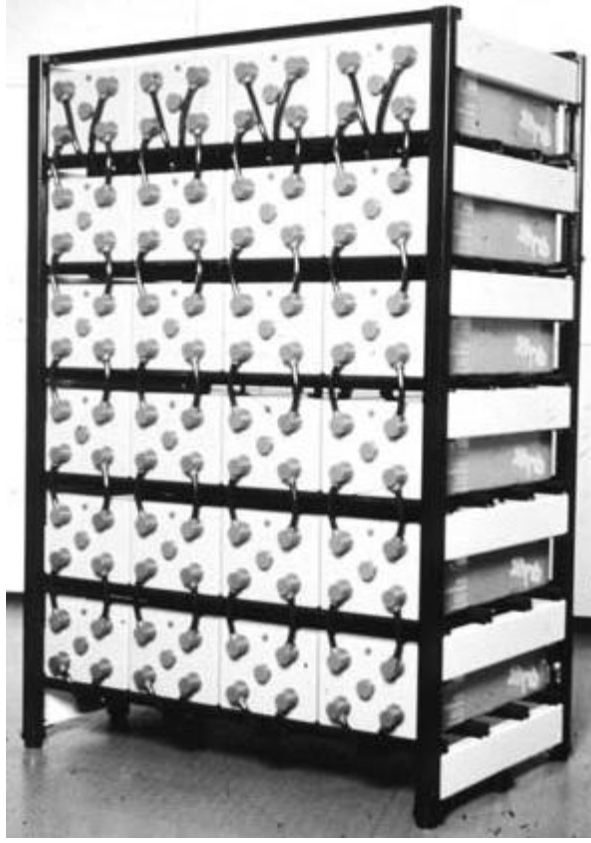
### 1.3.2. Telekomünikasyon Sektörü Ve UPS Sistemleri

Kurşun asit aküler 130 yılı aşkın bir süredir çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu kullanım alanları arasında bulunan en önemli iki tanesi ise telekomünikasyon sektörü ve kesintisiz güç kaynakları olarak bilinen UPS sistemleridir. Bu iki sektör kurşun-asit akü sistemleri açısından oldukça önemlidir ve bu alanlarda kurşun-asit akü teknolojisinin kullanımının güvenilirliği kanıtlanmıştır.

Kurşun-asit aküler alternatif enerji depolama sistemleri ile kıyaslandığında göreceli düşük spesifik enerjiye sahip olmasına rağmen, dünyada en önemli ikincil güç kaynağıdır. Bu duruma göre spesifik enerjinin bir güç kaynağı için önemli olan tek parametre değildir sonucu çıkarılabilir. Spesifik enerji ile beraber, ömür ve maliyette endüstriyel kullanım amacına göre pil seçiminde önemli parametrelerdir. Yine spesifik güç, güvenilirlik, hammadde durumu ve geri dönüşümde pillerin tercihini etkileyen önemli faktörlerdir. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında kurşun-asit aküler önemli üstünlüklere sahiptir

ve enerji depolama sistemleri arasında en önemli elektrokimyasal sistem olma özelliğini uzunca bir süre sürdüreceği gibi görünmektedir. Sabit uygulamalar açısından düşünüldüğünde kurşunun yüksek olan ağırlığı çokta önemli olmamaktadır. Bu tarz uygulamalar için hacimsel enerji yoğunluğu kütleli enerji yoğunluğuna göre daha öncelikli olmakta ve kurşun-asit akülerin seçimi daha uygun olmaktadır.

Kurşun asit aküler sabit pil uygulamalarında ilk kullanılanlardır ve uzun bir zaman boyunca sadece kurşun-asit aküler bu amaçla kullanılmışlardır. Günümüzde ise emniyet subaplı kurşun asit (VRLA) aküler UPS ve telekomünikasyon sektöründe yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Telekomünikasyon sektöründe en geniş kullanım alanlarında birisi baz istasyonlarıdır. Bir çok üstün özelliği açısından kurşun asit aküler baz istasyonlarının enerji depolama sistemleri olarak tercih edilmektedirler. Yük seviyeleme gibi büyük, standart ölçekli uygulamalarda ise sulu akü kullanımı devam etmekle beraber VRLA akülerin seçimi bu tarz uygulamalar içinde her geçen gün artmaktadır.



**Şekil 1.19.** Telekomünikasyon sektöründe kullanılan 48 V - 1000 Ah'lık A600 tipi gel hücreler (Rand ve ark., 2004)

Kullanılmadığı sürece, akü tamamen şarj edilmiş durumda bırakılmalıdır. Bu sayede aküde gerçekleşecek olan yan reaksiyonlar önlenir ve enerjinin korunması sağlanır. Yan reaksiyonlar genellikle, pozitif plakada ızgara korozyonu, oksijen döngüsü ve hidrojen döngüsü, negatif plakada ise oksijen oluşumudur. VRLA kurşun asit akülerde ortam sıcaklığında akü voltajı etkileyen önemli faktörler arasındadır (Rand ve ark., 2004).

### **1.3.3. Uzak Alan Güç Kaynağı Sistemleri**

Gelişen ülkelerde yaşayan iki milyardan fazla insan yeterli bir elektrik sağlayıcı sisteme sahip değildirler. Bu durum ise genellikle birçok ülkenin coğrafik olarak birçok parçadan oluşması ve büyük çapta elektrik ağının kurulmasının oldukça pahalı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu tarz yerlerde

şebeke sistemleri kurulmuş olsa dahi, enerji kaynakları zayıftır ve güvenilmezdir. Ayrıca, bu tarz sistemlerin kurulması ve bakımlarının yapılması birçok gelişmekte olan ülkenin finansal kaynaklarını zorlamasına neden olabilir (Rand ve ark., 2004).

Gelişmekte olan birçok ülke yenilebilir enerji kaynaklarından olan güneş enerjisi veya rüzgâr enerjisi gibi kaynaklara sahiptir. Böylece, uzak alanlı güç kaynağı sistemlerinin geniş çaplı dağıtımını geniş çaplı şebeke sistemine göre daha düşük maliyetli bir alternatif olabilir. Tek bir güç kaynağı olan ve şebeke sistemine sahip olan bir alanda dahi uzak alan güç kaynağı sistemleri şebeke sistemi oluşturulmasından daha az maliyete sahip olabilir. Bu duruma örnek olarak uzak alan güç kaynağı sistemlerinde şehir şebekelerindeki gibi çok uzun elektrik taşıma kabloları kullanılmaması gösterilebilir (Rand ve ark., 2004).

İsminden de anlaşılacağı üzere, uzak alan güç kaynağı sistemlerinin küçük ve uzak alanlarda güvenle kullanılabileceği tahmin edilmektedir. Bu sistemlerin kullanım alanları çölün sıcak ortamı, nemli bir orman, buzulların soğunu içeren bir ortam, bir okyanusun ortası veya bir dağın zirvesi olabilir. Bu tarz sistemler evler ve villalar, elektrikli çitler, işaret aydınlatma, telekomünikasyon, su pompası, acil aydınlatma, katodik koruma sistemleri, soğutucular gibi enerji ihtiyacı olan alanlarda kullanılabilir. Uzak alan güç kaynağı sistemlerinde sisteme bağlı bir akü ve dizel jeneratör olmalıdır. VRLA aküler üretilen enerjinin depolaması amacıyla yaygın olarak bu tarz sistemlerde hali hazırda kullanılmaktadırlar. Eğer ki yenilebilir enerji kaynağı ortamda mevcut ise sistem rüzgâr jeneratörü, fotovoltaik tabakalar veya bir su jeneratörü içerebilir. Düz akımı, alternatif akıma çeviren malzemelerde sistemde yaygın olarak kullanılan donanımlar arasındadır. Yine bu tarz sistemlerinde kurulması ve koordinesi için uygun bir stratejinin geliştirilmesi ve uygulanması önemlidir (Rand ve ark., 2004).

a)



b)



c)



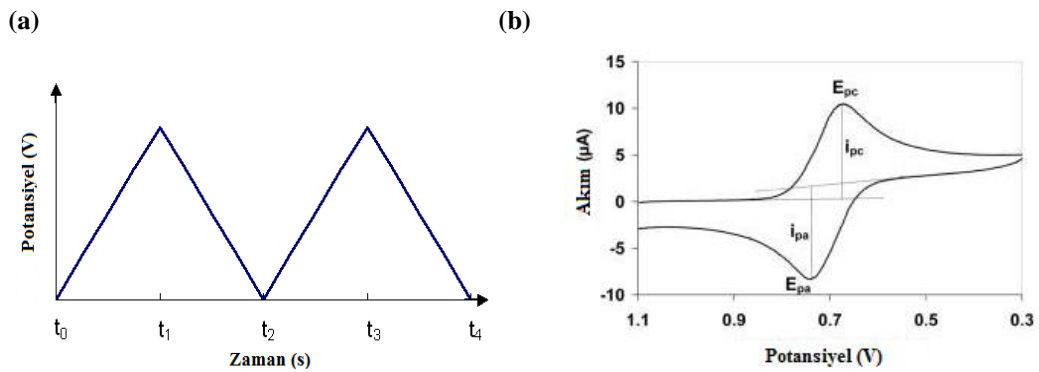
**Şekil 1.20.** Peru'nun Padre Cocha şehrinde kurulu bulunan bir uzak alan enerji sağlama sisteminde bulunan a) dizel motoru, b) Güneş panelleri ve c) VRLA akü sistemi

## 2. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metoda verilen isimdir (Skoog ve ark., 1998).

Dönüşümlü voltametri ölçüm, çalışma elektrodunun gerilimi belirli bir değere artırıldıktan veya azaltıldıktan sonra aynı hızda tekrar başlangıç değerine getirilmesiyle gerçekleşir. Uyarma için kullanılan gerilim zaman eğrisi üçgen şeklindedir. Üçgen uyarma sinyalinin ne kadar zamanda tamamlanacağı ise tarama hızı olarak tanımlanan bir parametre tarafından belirlenir. Şekil 2.1'de dönüşümlü voltametri için bir uyarma sinyali ve tersinir bir tepkime için bu uyarma sinyaline karşılık gelen hipotetik bir voltamogram görülmektedir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri karıştırılmayan ve yeterli miktarda destek elektrolit içeren çözeltilerde gerçekleştirilir, bunun sonucunda da kütle aktarımı yalnızca difüzyonla gerçekleşir (Özcan, 2010).



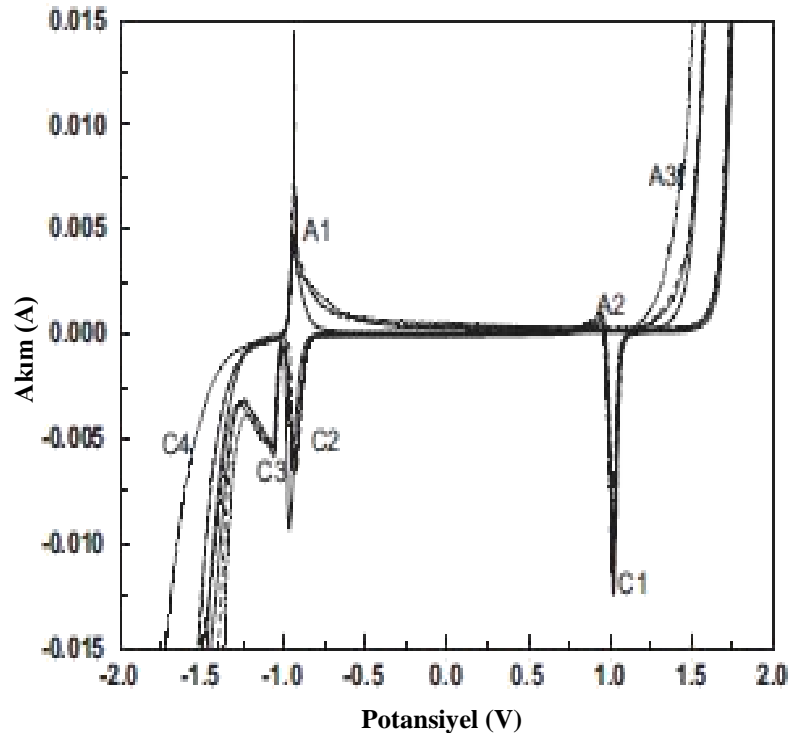
Şekil 2.1. (a) Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği (b) Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametri, moleküllerin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri hakkında çok önemli bilgiler vermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda moleküllerin yükseltgenme ve indirgenme gerilim aralıklarının belirlenmesi,

elektrokimyasal tepkimede aktarılan elektron sayısının belirlenmesi, elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmadığının belirlenmesi, elektrokimyasal tepkimenin bir kimyasal tepkime izleyip izlemediğinin belirlenmesi gibi analizler gerçekleştirilebilir (Özcan, 2010)

Akü çalışmalarında dönüşümlü voltametri kullanılarak hazırlanan jel yapıların optimizasyonları yapılabilir. Yöntem ile belirli bir potansiyel aralığındaki indirgenme-yükseltgenme piklerinden yararlanarak pik akım ve pik redoks kapasitesi değerleri ölçülür ve hazırlanan jel elektrolitlerin optimum derişimlerinin bulunması sağlanır (Chen ve ark. 2008; Tantichanakul ve ark, 2011).

Kurşun elektrotun sülfürik asit çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal davranışı Şekil 2.2’de gösterilmektedir (Li ve ark., 2010).



Şekil 2.2. Kurşun plakasının sülfürik asit içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Pb çalışma elektrotu, Pt karşıt elektrot ve Hg/HgSO<sub>4</sub> karşılaştırma elektrotu kullanılarak 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramdaki (Şekil 2.2) piklere ait reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir;

- ❖ A1: Pb/PbSO<sub>4</sub>
- ❖ A2: PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>n</sub>
- ❖ A3: PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>
- ❖ C1: PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>
- ❖ C2: PbO/Pb
- ❖ C3: PbSO<sub>4</sub>/Pb
- ❖ C4: Hidrojen gazı çıkışı

## 2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi veya AC empedans son yıllarda birçok alanda kullanılan popüler bir metot olarak ortaya çıkmaktadır. İlk olarak çift tabaka kapasitansının belirlenmesi için uygulanan teknik şimdi elektrotlardaki birçok sürecin belirlenmesinde ve karmaşık yüzeylerin incelenmesinde uygulama alanı bulmaktadır. Yöntem ile temel olarak periyodik olarak sisteme uygulanan küçük bir amplitüt AC sinyale karşılık gelen cevap ölçülür. Geniş bir aralıkta uygulanan amplitüt AC sinyalinin cevaplarının ölçülmesi ile analiz yapılır ve yöntem elektrokimyasal empedans spektroskopisi adını alır. Analiz sonuçları ara yüzeyler, bu yüzeylerin yapıları ve buralarda gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi verir (Lasia, 1999) .

Akü çalışmalarında temel amaç; elektrot direncini azaltmak ve seperatörü mikro gözenekli yaparak elektrot ile elektrolitin temas yüzeyini arttırmaktır. Şarj edilebilir bir akünün ömrü, akünün aktif malzemelerinden kaynaklanan ohmik dirençler nedeni ile sınırlandırılır. Empedans spektroskopisi aküde, kullanılan elektrolitin direnci, elektrot dirençleri, aküdeki polar iyonların hareketliliği ve kapasitans gibi verilerin elde edilmesi için kullanılır (Lasia, 1999). Bu ölçümler için üç elektrotlu empedans ölçümü yapan potantiyostat/galvanostat cihazları kullanılabilir.

### 2.2.1. Ohmik Direnç ( $R_s$ )

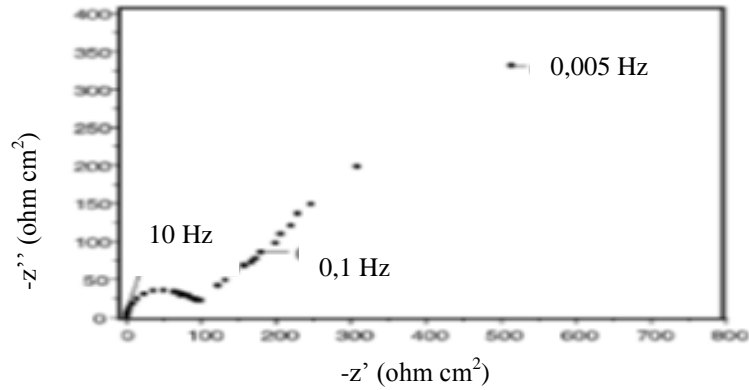
Ohmik direnç çözeltili direncidir. Temas yüzeyinin sınırlandırılmasından kaynaklanan iletkenlik düşmesi olarak da tanımlanabilir (Hejabi ve ark,2006). Ohmik direnç, kullanılan elektrolitin cinsi, aktif kütle, sıcaklık ve viskozite gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Thele ve ark.,2006).

### 2.2.2. Şarj Transfer Direnci ( $R_{ct}$ )

Şarj transfer direnci elektrot malzemesinin elektron aktarımına karşı gösterdiği dirençtir. Şarj transfer direnci kullanılan elektrot malzemesi, çift tabaka kapasitansı, sıcaklık, derişim ve elektrolit içerisindeki aktif polar iyonların elektrot malzeme yüzeyine nüfuz edebilme kapasiteleri gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Hejabi ve ark, 2006; Meiwes ve ark, 2011).

### 2.2.3. Warburg Empedansı (W)

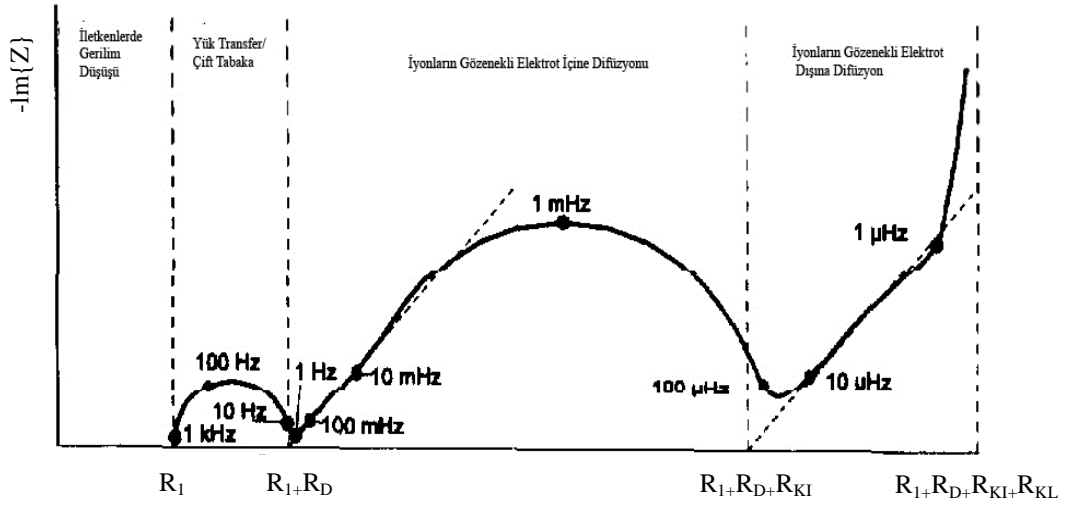
Elektrolit içerisindeki polar iyonların gözenekli elektrot yüzeyine nüfuz edebilme kapasiteleridir. Kullanılan elektrot malzemesinin türüne (gözenekli yapısına), elektrolit içerisindeki absorplayıcı madde miktarına ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Hejabi ve ark, 2006; Vinod ve Vijayamohanan, 2000).



Şekil 2.3. Kurşun asit aküler için yapılan bir jel elektrolit çalışmasında verilen elektrokimyasal empedans spektrumu (Nyquist diagramı) (Wu ve ark, 2002).

## 2.2.4. Nyquist Grafikleri

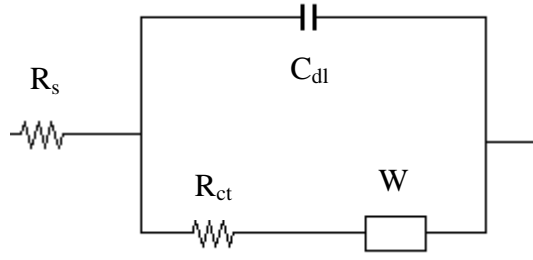
Bu eğriler kurşun asit aküler üzerine yapılan çalışmalarda en çok kullanılan grafik türleridir. Nyquist grafikleri sanal empedans ( $Z$  sanal) verilerinin gerçek empedans ( $Z$  reel) verilerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir (Lasia, 1999). Elde edilen eğri yorumlanarak sistemin direnç ve iletkenlik gibi verileri belirlenebilir.



Şekil 2.4. Ohmik direnç, şarj transfer direnci ve difüzyonun Nyquist grafiği üzerinde yorumlanması (Mauracher ve Karden, 1997).

## 2.2.5. Eşdeğer Devre

Empedans spektroskopisi ile elde edilen verilerin çeşitli bilgisayar programlarında işlenmesiyle elde edilen devre sistemleridir. Bu devre sistemleri ile elde edilen grafikler sayısal verilere dönüştürülerek direnç ve difüzyon gibi parametrelerin yorumlanması kolaylaştırılır.



Şekil 2.5. Şekil 2.3.' de verilen empedans spektrumunun eşdeğer devresi (Wu ve ark,2002).

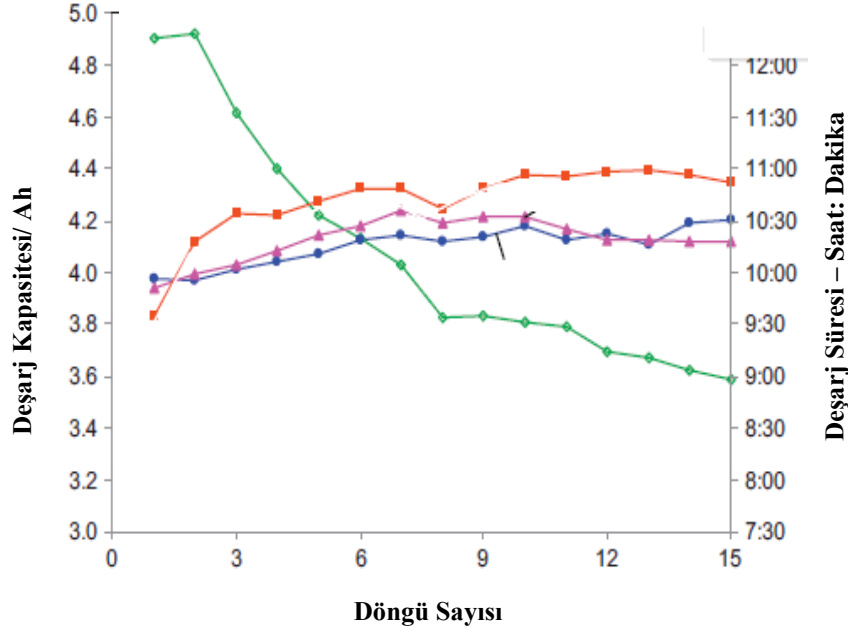
### 2.3. Dönüşümlü Şarj-Deşarj

Bir pil için ömür kavramı ay, yıl, gün gibi kavramlardan ziyade çevrim sayısı ile ifade edilir. Birbirlerini izleyen bir şarj ve deşarj ise bir döngü olarak tanımlanır. Tek kullanımlık pillerde çevrim sayısı bir olarak ifade edilebilir ancak şarj edilebilir pil sistemlerinde bu rakam pil türüne göre 1000-1500 sayısına dahi ulaşabilmektedir(Anonim, 2005).

Bir pil sistemi için yaşam süresi (döngü yaşamı) başlangıç kapasitesi değerinin %80 oranına geldiği noktadaki şarj ve deşarj sayısını ifade eder. Kimyasal maddelerin transferini içeren her şarj-deşarj döngüsünde sistem yavaşada olsa bozulmaya uğrar. Bu bozulma istenmeyen reaksiyonlar sonucu oluşabilir ve elektrot bileşenlerinin kristal yapılarında meydana gelecek değişiklikler şeklinde olabilir. Tüm bu olaylar sonucunda da aktif kimyasal maddelerin azalması ve dolayısıyla kapasite değerinin düşmesi yani iç direncin artması olayı gerçekleşir (Anonim, 2005).

Döngü sayısı pillerin kıyaslanmasında kullanılan önemli bir parametredir. Farklı ortam koşullarında pillerin ömürlerinde farklı döngü sayılarında gözlemlenebilir.

Dönüşümlü şarj-deşarj yönteminde ölçümler genellikle sabit akım değerinde değişik gerimler uygulanarak yapılır. Ancak şarj akımı, şarj basamağı için maksimum süre, şarj voltajı, voltaj uygulanacak süre, akım değerinde uç bitiş gerilimi, deşarj akımı, deşarj basamağı için maksimum süre ve deşarj voltajı gibi parametrelerde kontrol edilebilir.

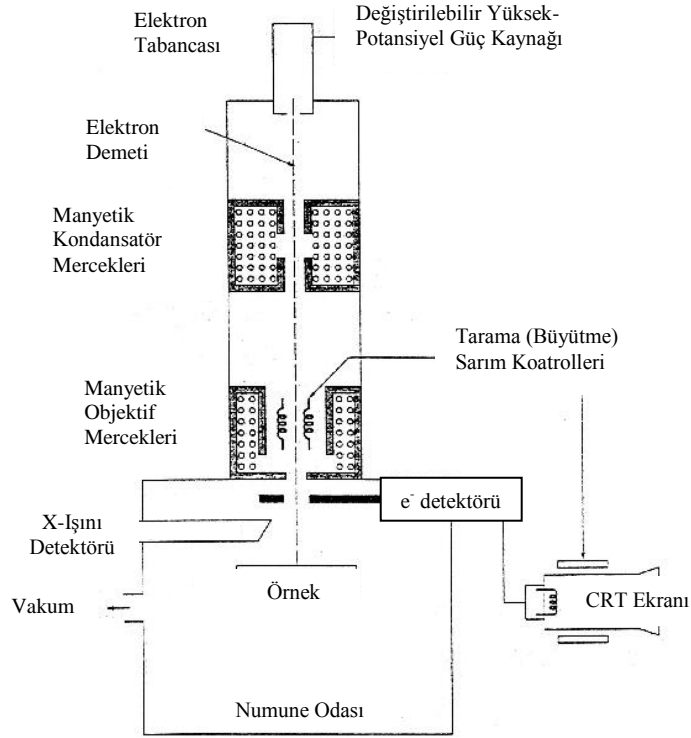


**Şekil 2.6.** Farklı bileşimlerde elektrolit çözümü için elde edilen şarj-deşarj döngüsü verileri (Tantichanakul ve ark., 2011).

Bu tez çalışmasında farklı formulasyonlarda elde edilen jel sistemleri için şarj-deşarj testleri yapılarak kapasitelerinde meydana gelen değişim incelenmiştir.

#### 2.4. Taramalı Elektro Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içerisinde en yaygın olarak kullanılanları taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ile elektron mikroprob analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur (Skoog ve ark., 1998). Taramalı elektron mikroskopu (SEM) bileşenleri Şekil 2.7.'te gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Bir SEM şeması (Skoog ve ark., 1998)

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile gerçekleştirilir. Sarım çiftlerinden biri demeti numune boyunca  $-x$  eksenini yönünde kaydırırken diğeri  $-y$  eksenini yönünde kaydırır (Skoog ve ark., 1998).

Bu tez çalışmasında taramalı elektron mikroskobu cihazı ile kurşun elektrodun dönüşümlü voltmetri ölçümü öncesi ve sonrasında yüzeyinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

## 2.5. Işık Mikroskobu

Işık mikroskobu hücre yapılarını incelemek için görünür ışığı kullanır. Yaygın olarak kullanılan ışık mikroskopları aydınlık-alan, faz-kontrast, karanlık-alan ve floresan mikroskoplarıdır.

Aydınlık-alan mikroskobunda örneklerin görünür hale gelmesi, örnek ile çevre arasındaki kontrast (yoğunluk) farklı ile mümkün olur. Kontrast

farklılıkların oluşma nedeni örneklerin ışığı farklı derecelerde soğurması ya da yansıtmasıdır. Aydınlık-alan mikroskobu birçok numune için kullanılabilir (Madigan ve Martinko, 2010).

Yapılan tez çalışmasında ışık mikroskobu fumed silika ve katkı maddeleri ile hazırlanan jel yapılarını incelemek amacıyla kullanılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

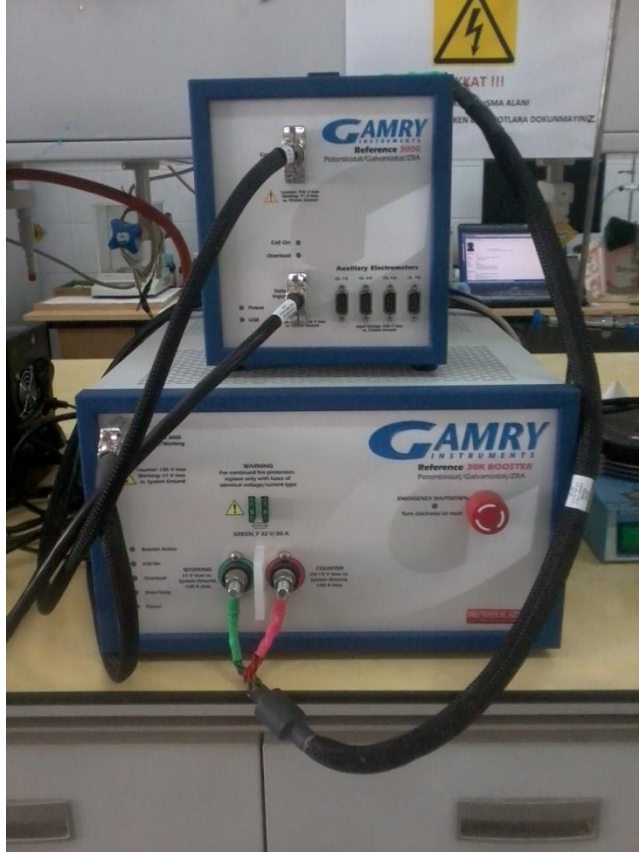
#### 3.1. Cihazlar

Deneysel çalışmalarda, empedans ve dönüşümlü voltametri ölçümleri CHI 660 D model potantiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. CHI 660 D model potantiyostat/galvanostat cihazı

Şarj deşarj testleri ise Referance 3000 model Potentiostat/Galvanostat ZRA cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Reference 3000 model Potentiostat/Galvanostat ZRA cihazı

Kurşun elektrotların yüzey morfolojisi ile bilgiler için Zeiss-Ultraplus taramalı elektron mikroskopu (Scanning Electron Microscopy-SEM) kullanılmıştır.

Hazırlanan jel elektrolit sistemlerinin optik mikroskop görüntüleri Olympus BX-51TF model cihaz ile alınmıştır.

### 3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında ölçümler 50 mL'lik beherlerde yapılmıştır. Bu ölçümlerde  $0,5 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip Pb elektrot çalışma elektrotu olarak,  $0,6 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip Pb elektrot karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Empedans ölçümlerinde ise çalışma elektrotu yine  $0,5 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip kurşun elektrot, karşıt olarak ise Pt (99.9%, 1.0 mm, Sigma-aldrich) elektrot kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde Hg/HgSO<sub>4</sub> referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Sıcaklık değişimi incelenen b6l6mler hariç t6m çalışmalar 25  C sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

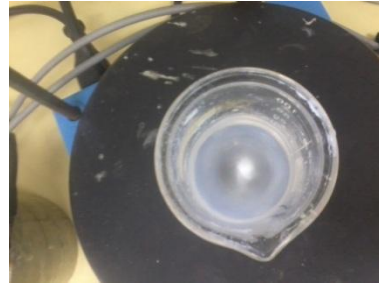
Kurşun elektrotlar her 6l6m 6ncesi zımparalanarak katodik b6lgede polarize edilmiştir.

şarj-deşarj testleri için pozitif elektrot olarak 5 cm<sup>2</sup> y6zey alanına sahip kurşun oksit plaka, negatif elektrotlar olarak ise 7,5 cm<sup>2</sup> y6zey alanına sahip kurşun plakalar kullanılmıştır.

### 3.3. Elektrokimyasal H6crelerin Hazırlanması

Elektrokimyasal h6crelerin hazırlanması aşamasında ilk olarak k6tlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında s6lf6rik asit içeren 6zeltiller hazırlanmış ve optimum değer olarak belirlenen k6tlece %30'luk değer t6m çalışmalarda kullanılmıştır.

Jel formasyonlarının hazırlanmasında k6tlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranında fumed silika içeren elektrolit 6zeltilleri hazırlanmıştır.



şekil 3.3. Jel elektrolit sistemlerinin hazırlanması

Katkı maddeleri eklenerek hazırlanan jel sistemlerinde k6tlece % 6 fumed silika ile k6tlece 1:1, 1:0.75, 1:0.50 ve 1:0.25 oranlarında olacak şekilde katkı maddeleri (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eklemesi yapılmıştır. Katkı maddelerinin hacimsel oranları ise ikili karışımlar için fumed silika hacmi 35,0 mL'de sabit olmak 6zere 0,5 mL; 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 oranlarında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 1,6 mL; 3,2 mL; 4,8 mL; 6,4 mL oranlarında TiO<sub>2</sub> olacak şekildedir. 6l6 karışım için fumed silika

hacmi 35,0 mL,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hacmi 2,0 mL'de sabit olmak üzere 1,6 mL; 3,2 mL; 4,8 mL; 6,4 mL oranlarında  $\text{TiO}_2$  olacak şekildedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  maddesi elektrolit içerisinde çözündüğü için bu sisteme ait hacimsel veriler hesaplanamamıştır. Daha sonra yine bu oranlar sabit tutularak optimum derişimler üzerinde üçlü karışımlar ve dörütlü karışım sistemi hazırlanmıştır.



**Şekil 3.4.** CV ve EIS ölçümlerinin yapıldığı sıcaklık kontrollü deney düzeneği

%6 fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına 0,15; 0,20; 0,25 ve 0,30 g miktarlarında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 0,03; 0,04; 0,05 ve 0,06 g miktarlarında  $\text{MgSO}_4$  eklemesi ile farklı jel formülasyonları elde edilmiştir.



**Şekil 3.5.** Şarj-deşarj testleri için oluşturulmuş elektrokimyasal hücre

Jel sistemleri hazırlanırken manyetik karıştırıcı ile 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları denenmiştir. Yine karıştırma süresi olarak 30, 60, 90 ve 120 dakika çalışılmıştır. Sıcaklık çalışmasında ise % 6 oranında fumed silika içeren jel yapısı için ve  $\text{TiO}_2$  katkısı içeren jel yapısı için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, +10, +20, +30, +40 ve +50 °C) dönüşümlü voltametri ve empedans ölçümü çalışmaları yapılmıştır.

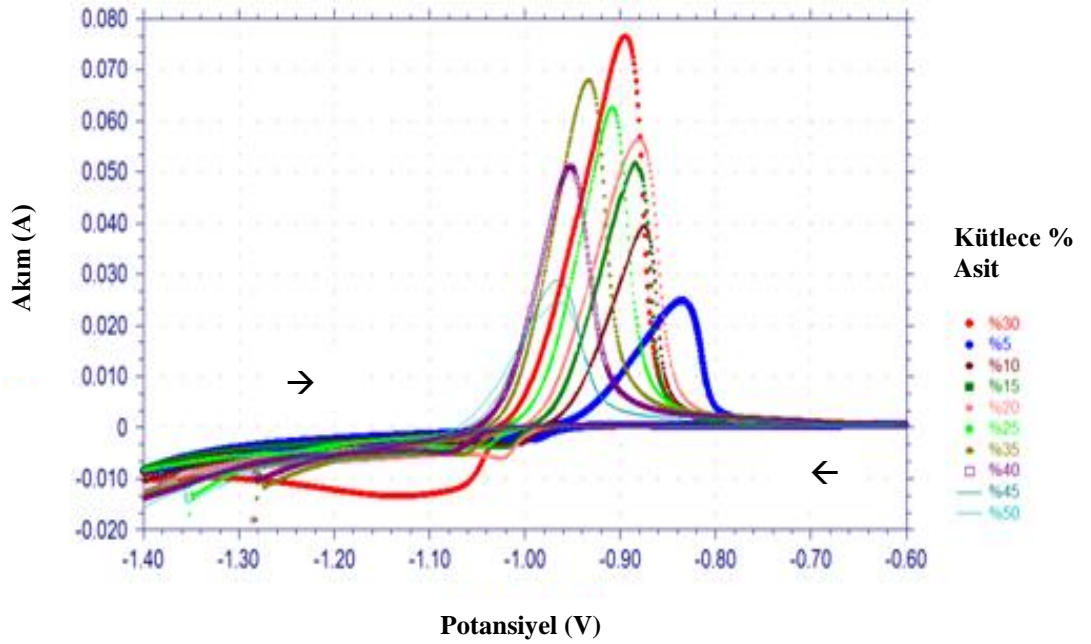
### **3.4. Kullanılan Kimyasallar**

Jel sistemlerinin hazırlanmasında sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (J.T. Baker, %95-97), fumed silika ( $\text{SiO}_2$ ) (Sigma-Aldrich, 7 nm), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq$  %98), bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq$  %99), sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Aldrich,  $\geq$  %98), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ) (Aldrich,  $\geq$  %97), titanyum(IV) oksit ( $\text{TiO}_2$ ) (Sigma-Aldrich,  $\geq$  %99) maddeleri kullanılmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

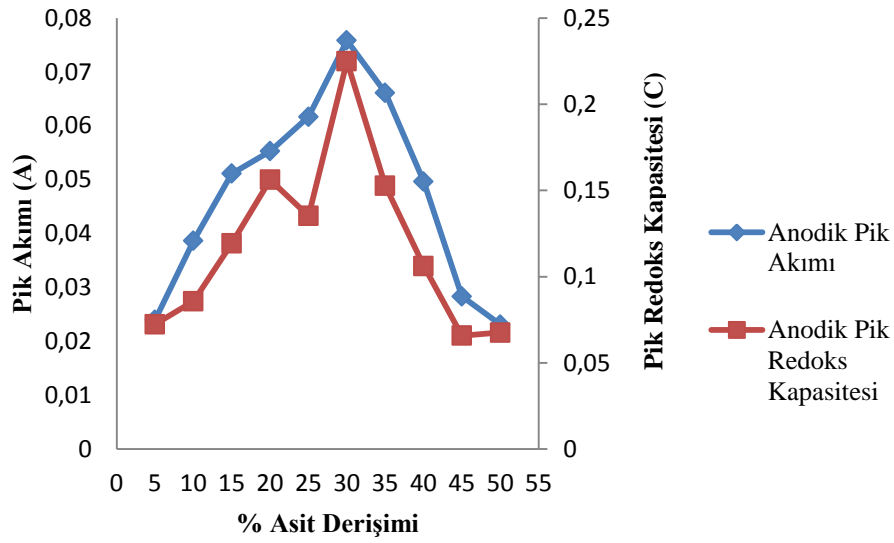
### 4.1. Sülfürük Asit Derişim Optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmaların tamamında elektrolit olarak sülfürük asit kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda ilk olarak sülfürük asit derişim optimizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50'lik sülfürük asit çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları -1,40 V ile -0,60 V arasında gerilim taraması uygulanarak incelenmiştir (Şekil 4.1). Dönüşümlü voltamogramlarda Pb'nin  $PbSO_4$ 'e dönüşümüne ait bir yükseltgenme piki ve  $PbSO_4$ 'ün Pb'ye indirgenmesine ait bir indirgenme piki gözlenmiştir (Li ve ark., 2010). Akü sistemlerinde, yükseltgenme piki akünün deşarjını, indirgenme piki ise şarjını ifade etmektedir. Sülfürük asit derişimi arttıkça yükseltgenme pik geriliminin daha katodik bölgelere doğru kaydığı, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerinin de arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Farklı derişimlerdeki (kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50'lik) sülfürük asit çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.2’de sülfürik asit derişiminin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerini nasıl etkilediği görölmektedir. Şekilde pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin %30’luk sülfürik asit derişimine kadar arttığı, %30’dan daha büyük derişimlerde ise azaldığı görölmüştür. Hem pik akımı hem de pik redoks kapasitesinden elde edilen sonuçlara göre en uygun asit derişimi %30 olarak belirlenmiştir.

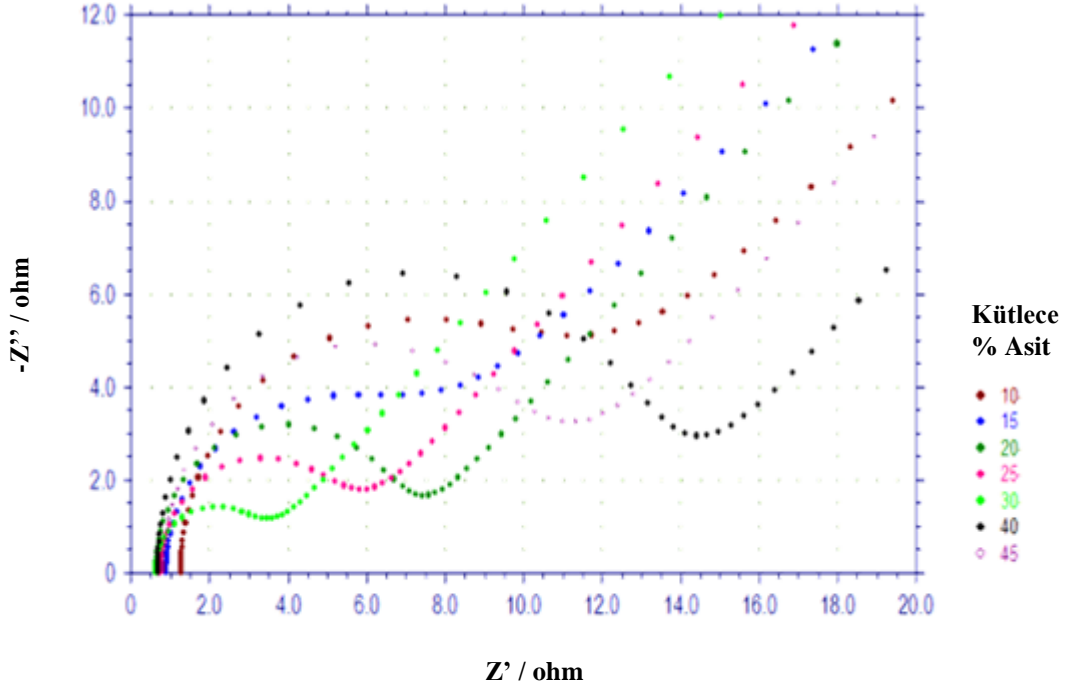


Şekil 4.2. Farklı derişimlerdeki (kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50’lik) sülfürik asit çözeltilerinin anodik pik akımı, pik redoks kapasiteleri grafikleri

Kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50’lik sülfürik asit çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları incelenmiştir (Şekil 4.3).

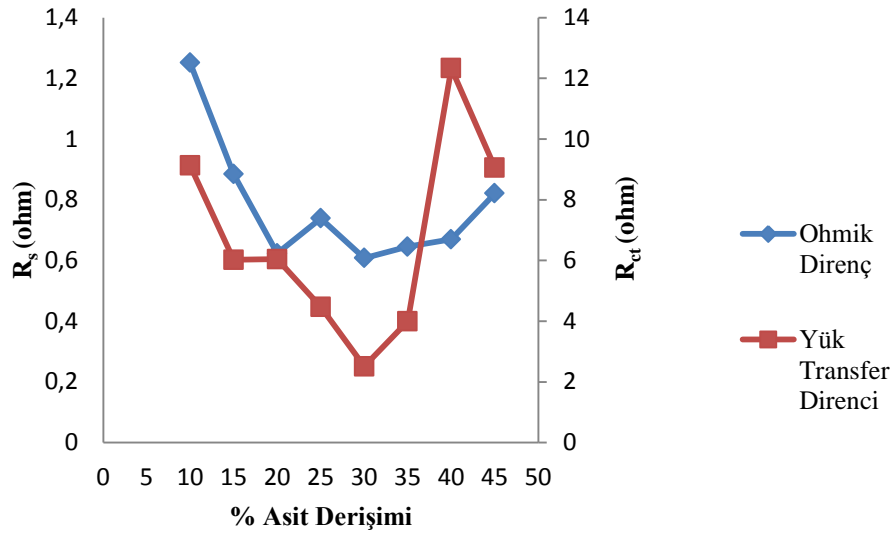
**Çizelge 4.1.** Farklı derişimlerdeki (kütlece %5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50'lik) sülfürük asit çözeltilerinin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

a/a % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
5	-0,882	0,0240	0,0724
10	-0,902	0,0387	0,0858
15	-0,913	0,0511	0,1193
20	-0,927	0,0553	0,1562
25	-0,925	0,0616	0,1352
30	-0,938	0,0758	0,2249
35	-0,946	0,0661	0,1527
40	- 0,956	0,0496	0,1062
45	-0,975	0,0283	0,0658
50	-0,965	0,0231	0,0676



**Şekil 4.3.** Farklı derişimlerdeki (kütlege % 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 45'lik) sülfürik asit çözeltilerinin empedans spektrumları

Sülfürik asit derişimi %30'a kadar artırıldığında Ohmik direncin ( $R_s$ ) ve yük transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) azaldığı gözlenmiştir. Çözelti direncinin minimum olması iletkenliğin maksimum olduğunu göstermektedir (Şekil 4.4). %30'dan daha büyük asit derişimlerinde, asit derişimi arttıkça çözeltide bulunan iyon sayısı artarak iyonların hareketlilikleri kısıtlanmış ve dolayısıyla çözelti iletkenliği azalmaya (direnci artmaya) başlamıştır (Wu ve ark, 2002). Şekil 4.4'den görüldüğü gibi minimum ohmik ve yük transfer dirençleri %30'luk sülfürik asit çözeltisinde elde edilmiştir. Bu sonuç maksimum pik akımı ve pik redoks kapasitesinin elde edildiği asit derişimi ile de uyumlu olduğu için; sonraki çalışmalarda %30'luk sülfürik asit derişimi kullanılacaktır.



**Şekil 4.4.** Farklı derişimlerdeki (kütlece % 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ve 45'lik) sülfürik asit çözeltilerinin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerlerindeki değişim

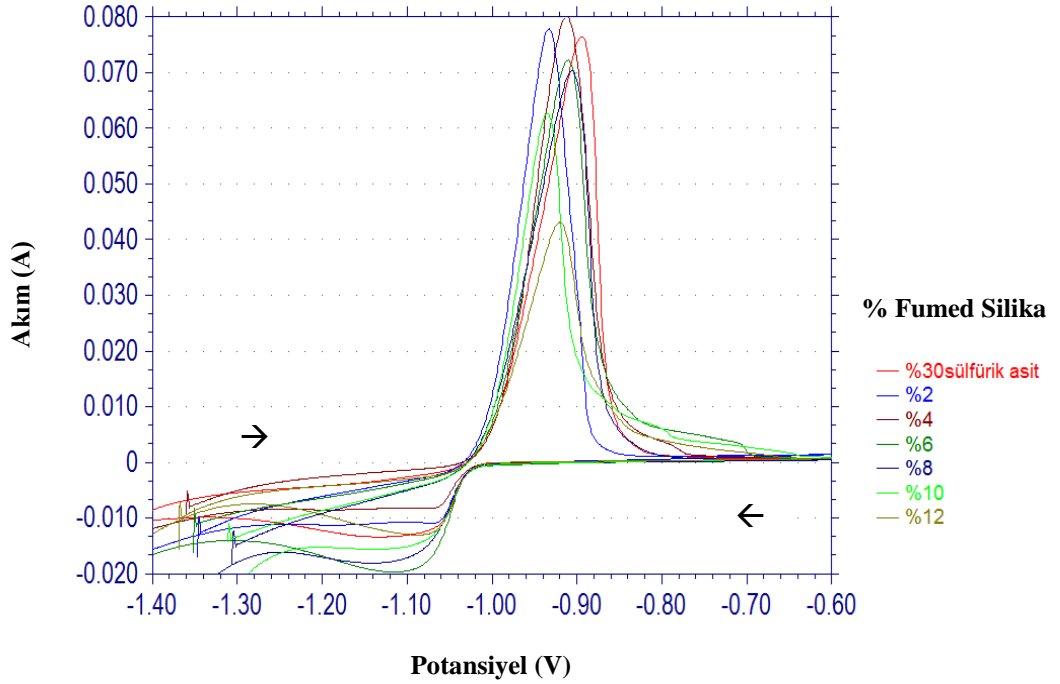
**Çizelge 4.2.** Farklı derişimlerdeki (kütlece % 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ve 45'lik) sülfürik asit çözeltilerinin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

a/a % $H_2SO_4$	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)
5	1,251	9,125
10	0,884	6,021
15	0,623	6,045
20	0,739	4,470
25	0,608	2,510
30	0,600	5,399
35	0,669	12,33
40	0,821	9,060

#### 4.2. $SiO_2/H_2SO_4$ Oranlarının Belirlenmesi

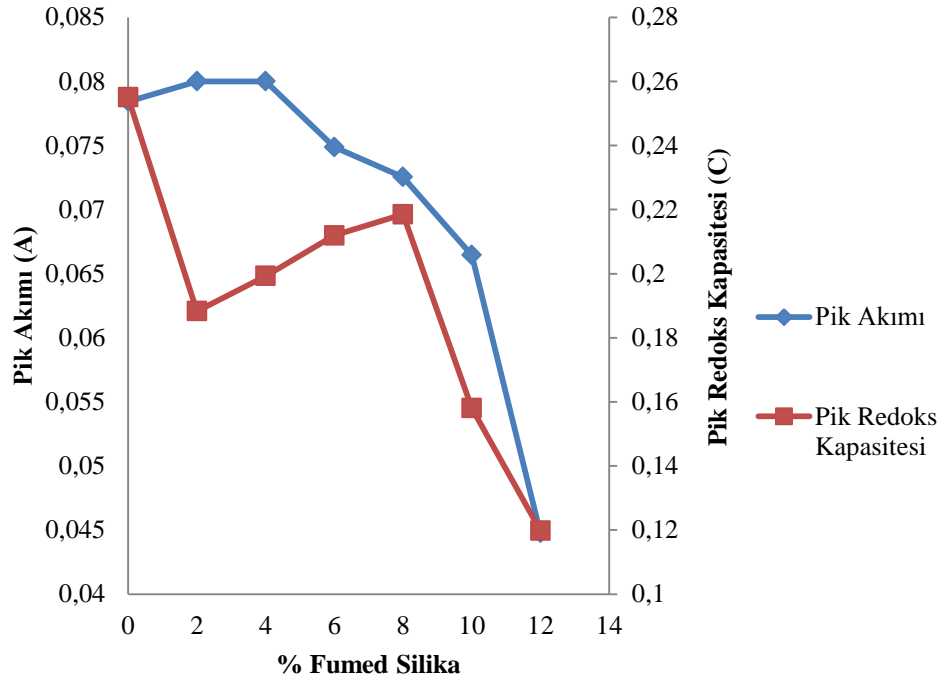
Deneysel çalışmanın bu aşamasında, kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silikalar kütlece %30'luk

sülfürik asit çözeltisine eklenerek farklı jeller hazırlanmış ve dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.5). Şekil 4.5’den görüldüğü gibi elde edilen dönüşümlü voltamogramlar sülfürik asit için elde edilen voltamogramlardan (Şekil 4.1) daha kararlı olup pik gerilim değerleri daha az değişmiştir. Bu sonuca göre, jel yapısının elektrolitin kararlılığını artırdığı söylenebilir.



Şekil 4.5. Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12’lik) fumed silika içeren elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramları

%2 ve 4 fumed silika içeren asit çözeltisinde jelleşme tam olarak olmayarak hafif yoğun (viskoz) bir hale gelmiştir. Bu iki ortamda elde edilen pik akım değerleri yüksek olmasına rağmen jelleşme oluşmamıştır (Şekil 4.6). Jel oluşumu %6’lık fumed silika eklendiğinde başlamıştır. %8 ve daha büyük silika içeriklerinde jelleşmeden çok katı faz oluşumu gerçekleşmiştir. %10 ve 12 silika eklendiğinde elektrotların hücreye daldırılması da zorlaşmıştır. %6’lık fumed silika içeren jellerin elde edilen %2 ve 4’lükten sonra en yüksek pik akım değerine sahip ve pik redoks kapasitesinin de maksimum değer olan %8’liği ile yaklaşık aynı olduğundan dolayı optimum fumed silika miktarının %6 olduğu belirlenmiştir. Tez çalışmasının bundan sonraki aşamalarında kütlece %6’lık fumed silika kullanılacaktır.

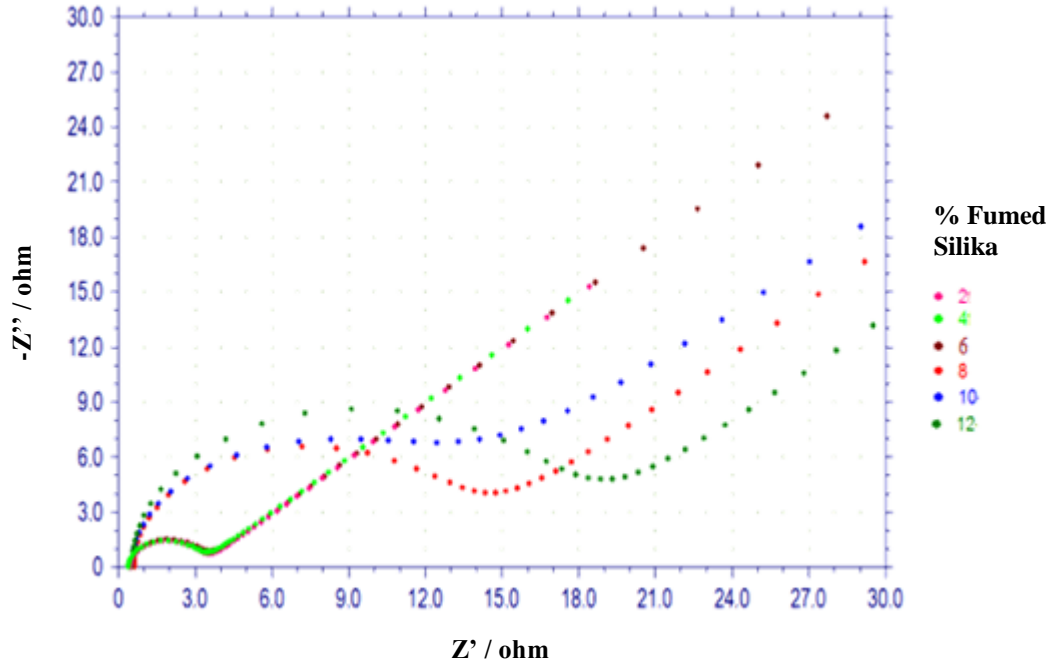


**Şekil 4.6.** Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin anodik pik akımı, pik redoks kapasiteleri grafikleri

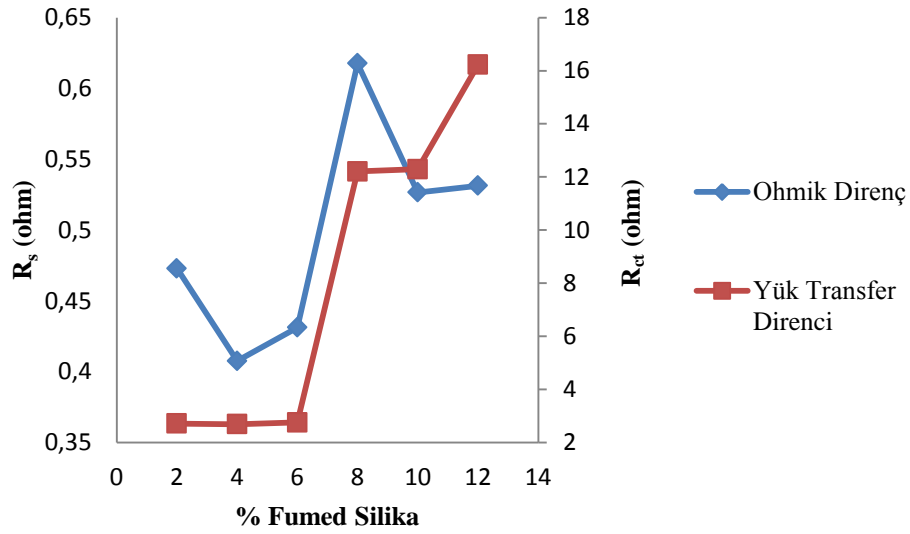
**Çizelge 4.3.** Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

a/a % Fumed Silika	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
2	-0,933	0,0800	0,1883
4	-0,912	0,0800	0,1993
6	-0,910	0,0749	0,2119
8	-0,906	0,0725	0,2185
10	-0,935	0,0664	0,1580
12	-0,920	0,0448	0,1198

Empedans spektrumları incelendiğinde ise artan fumed silika miktarı ile  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.8). Artan silika miktarı ile polar iyonların ( $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ) absorplanmaları sonucu hareketlilikleri sınırlandığı için elektron aktarımına karşı gösterilen dirençte bir artış meydana gelir, yani yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değeri artar (Şekil 4.9). Yine çözelti içerisinde bulunan katı parçacıkların artması sonucu çözelti direncinin de ( $R_s$ ) artması beklenir. Ancak jel yapısının oluşmaya başladığı kütlece %6 oranında fumed silika içeren jel elektrolitte  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri daha yüksek oranlarda silika içeren yapılardan daha düşük bir değerde gelmiştir. Bu durumun oluşmasının sebebi %6 oranında fumed silika içeren elektrolit sisteminde uygun üç boyutlu yapının oluşması sonucu iyonların hareketlerinin daha derişik oranlarda fumed silika içeren yapılara oranla daha kolay gerçekleşiyor olmasıdır. %6 fumed silika içeren jel elektrolit için elde edilen voltomogramların da  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri ile desteklenmeleri sebebiyle bundan sonraki çalışmalarda da kütlece %6 oranında fumed silika kullanılacaktır.



Şekil 4.7. Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin empedans spektrumları



**Şekil 4.8.** Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) fumed silika içeren elektrolitlerin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerlerindeki değişim

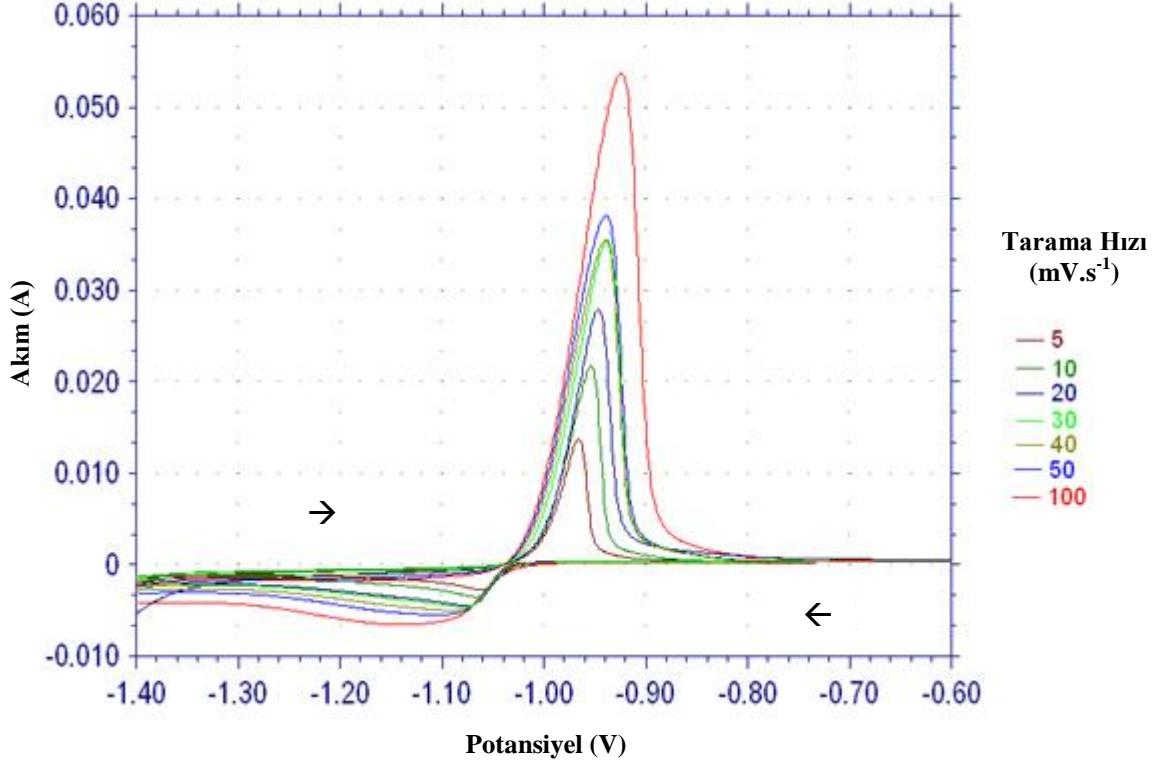
**Çizelge 4.4.** Farklı derişimlerdeki (kütlece %2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik) sülfürik asit çözeltilerinin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

% Fumed Silika	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)
2	0,4729	2,716
4	0,4076	2,692
6	0,4312	2,760
8	0,6176	12,21
10	0,5266	12,29
12	0,5313	16,23

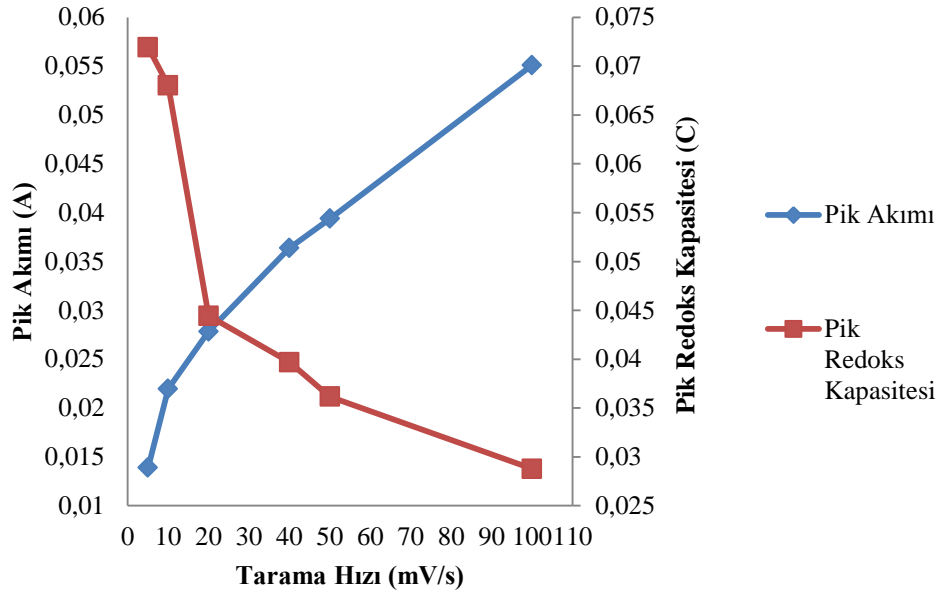
### 4.3. Tarama Hızı Optimizasyonu

Dönüşümlü voltametri çalışmaları için uygun tarama hızının belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri incelenmiştir. %30'luk sülfürik asit çözeltilerinde farklı gerilim tarama hızlarında (5, 10, 20, 40, 50 ve 100  $mV \cdot s^{-1}$ ) alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4. 9'da verilmiştir. Şekil 4.10'den görüldüğü gibi tarama

hızı arttıkça pik akımı değerleri artmış buna karşın pik redoks kapasitesi değerleri azalmıştır. Pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin birbirine en yakın olduğu tarama hızının  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  olduğu saptanmıştır. Bu nedenle deneysel çalışmaların tamamında  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.9. % 30 Sülfürik asit çözeltisinin 5, 10, 20, 40, 50 ve  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızlarındaki voltamogramları



Şekil 4.10. % 30 Sülfürik asit çözeltisinin 5, 10, 20, 40, 50 ve 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızlarındaki anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasite değerleri

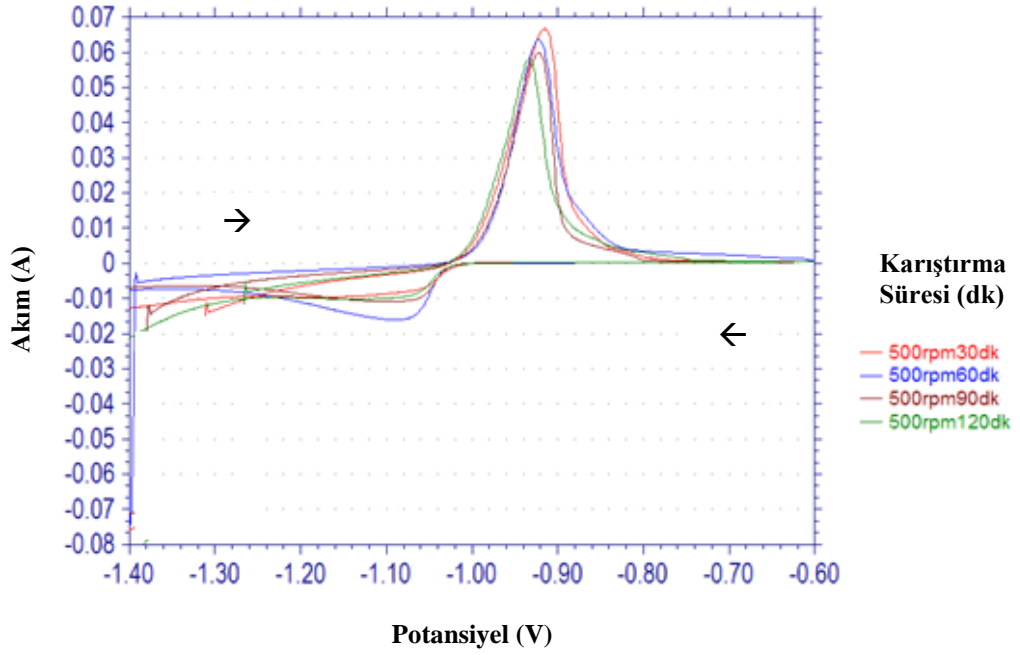
Çizelge 4.5. % 30 Sülfürik asit çözeltisinin 5, 10, 20, 40, 50 ve 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızlarındaki anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

Tarama Hızı (mV/s)	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
5	-0,966	0,0139	0,0719
10	-0,954	0,0220	0,0680
20	-0,947	0,0278	0,0444
40	-0,940	0,0364	0,0397
50	-0,939	0,0394	0,0362
100	-0,924	0,0551	0,0288

#### 4.4. Karıştırma Süresi Ve Karıştırma Hızı Optimizasyonu

Uygun jel yapısının oluşmasında karıştırma süresi ve karıştırma hızı önemlidir. Fumed silika ve elektrolit çözeltisinin karıştırılması ile oluşturulan jel yapının üç boyutlu formunun oluşmasında ve elektrolitin bu yapıya hapsedilmesinde karıştırma süresi ve karıştırma hızı etkin bir parametredir.

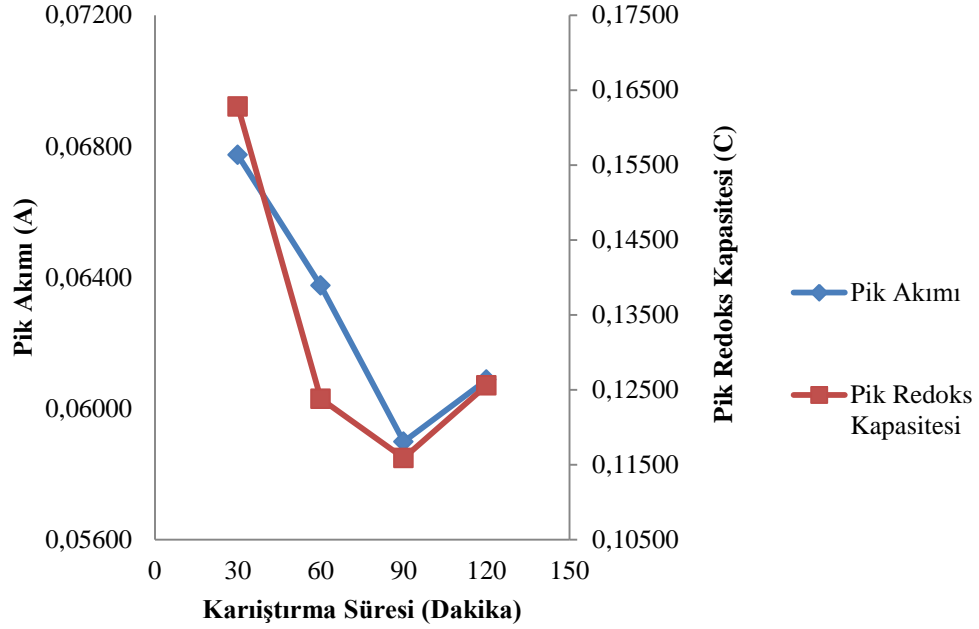
Uygun jel yapısının belirlenmesinde karıştırma süresi ve karıştırma hızı ayrı ayrı çalışılmış ve optimum süre ile optimum karıştırma hızı belirlenmiştir. Uygun parametreler oluşturulan jellerin dönüşümlü voltamogramlarından (Şekil 4.11 ve 4.12) ve elektrokimyasal empedans spektrumlarından (Şekil 4.13 ve 4.14) faydalanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. 30 ,60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramları (karıştırma hızı: 500 rpm)

Yapılan karıştırma süresinin jel yapısına etkisi çalışmalarında (sabit karıştırma hızında) 30, 60, 90 ve 120 dakikalık jelleşme süreleri incelenmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen verilere göre 30 dakika karıştırma sonucunda hem

anodik pik akımının hem de anodik pik redoks kapasitesinin en yüksek değerlere sahip oldukları görülmüştür (Şekil 4.12). Bu durum 30 dakika karıştırma süresinde uygun jel yapısının oluştuğunun göstergesidir.



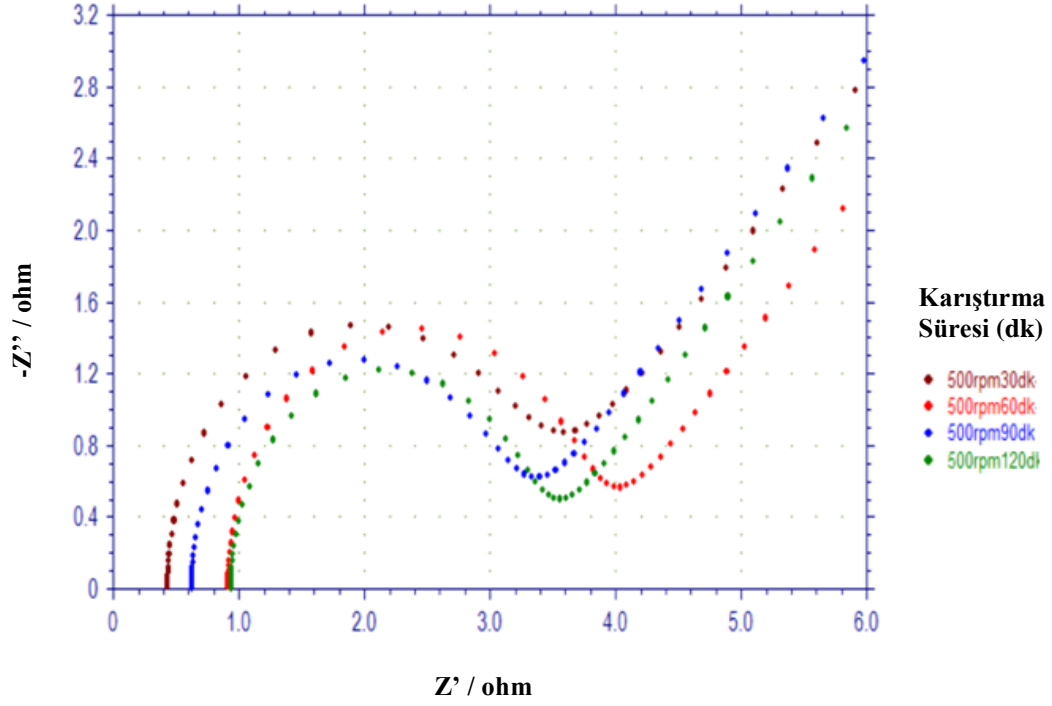
Şekil 4.12. 30,60,90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi grafikleri (karıştırma hızı: 500 rpm)

Çizelge 4.6. 30,60,90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

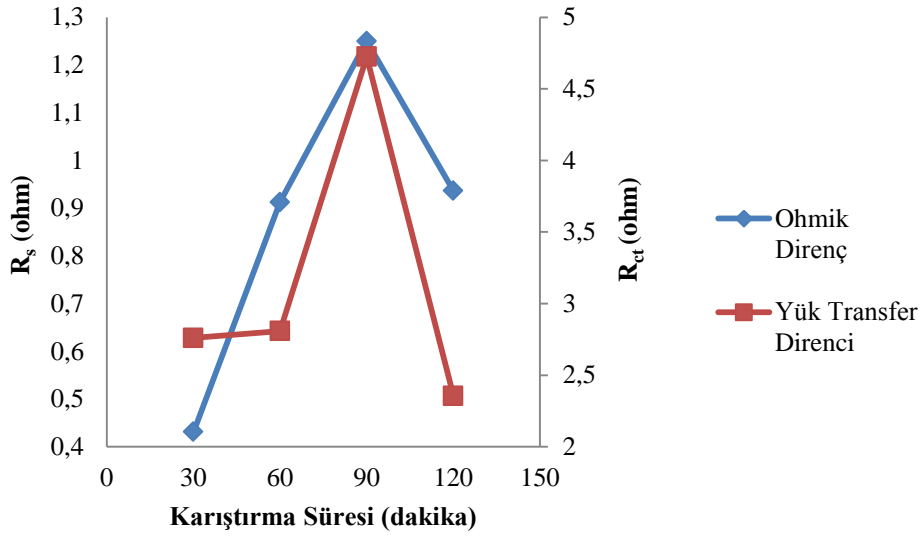
Karıştırma Süresi (dakika)	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
30	-0,915	0,0677	0,1628
60	-0,922	0,0637	0,1238
90	-0,922	0,0590	0,1159
120	-0,922	0,0609	0,1256

Karıştırma süresi optimizasyonu kapsamında elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde en düşük  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerlerine 30 dakika karıştırma süresinde ulaşıldığı

görülmektedir (Şekil 4.14). Karıştırma süresinin artması ile beraber  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri artmaktadır. Bu sonuç dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler ile uyumlu olduğundan jel oluşumunda optimum karıştırma süresinin 30 dakika olduğu saptanmıştır. Bu sebeplerden dolayı bundan sonraki çalışmalarda karıştırma süresi 30 dakika olarak kullanılacaktır.



Şekil 4.13. 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin empedans spektrumları (karıştırma hızı: 500 rpm)

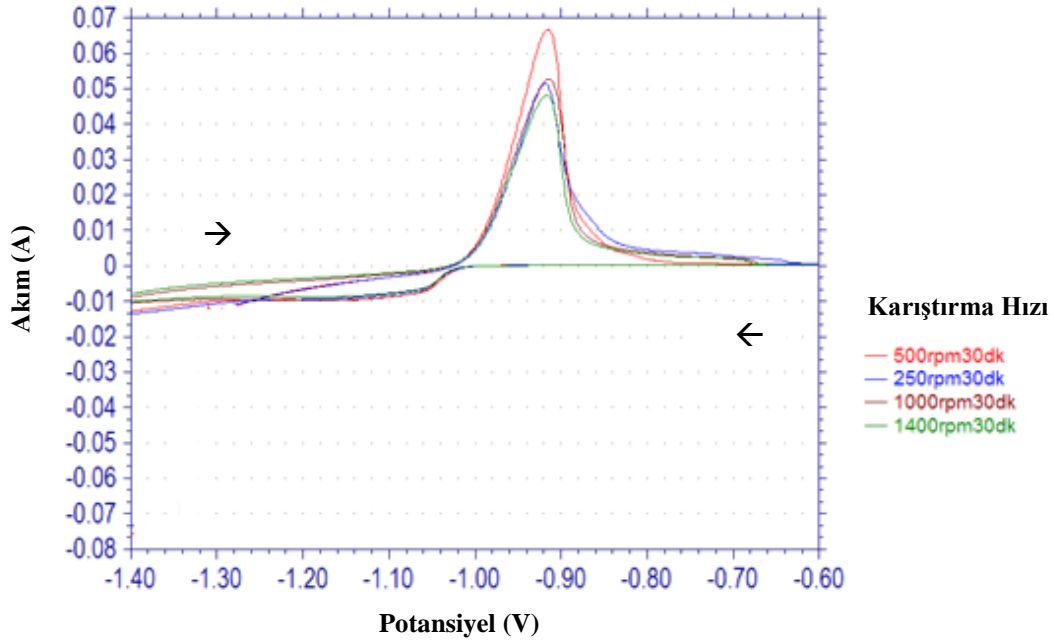


**Şekil 4.14.** 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri değişimi (karıştırma hızı: 500 rpm)

**Çizelge 4.7.** 30, 60, 90 ve 120 dakika karıştırma süreleri ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

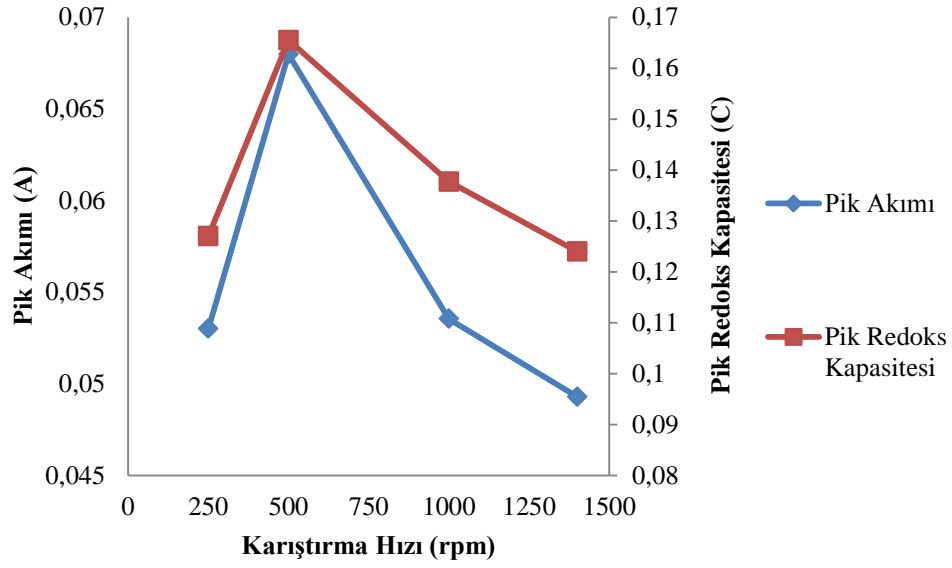
Karıştırma Süresi (dakika)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)
30	0,4312	2,760
60	0,9124	2,808
90	1,2500	4,725
120	0,9364	2,356

Karıştırma hızı optimizasyonunda 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile elde edilen jellerin dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi, pik gerilimlerinde bir değişiklik gözlenmezken 500 rpm karıştırma hızında maksimum pik akım değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.15. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin voltamogramları

Şekil 4.15'teki voltamogramlardan faydalanılarak karıştırma hızının anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi üzerine etkisi Şekil 4.16'de gösterilmiştir. Şekil 4.16'den görüldüğü gibi 500 rpm karıştırma hızı ile hazırlanan jel yapısının maksimum anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. 500 rpm karıştırma hızında elde edilen jelin en uygun üç boyutlu yapıda oluştuğu ve bu sayede elektrolitin yapı içerisinde homojen dağılması ile pik akım değerinin en yüksek olduğu söylenebilir.



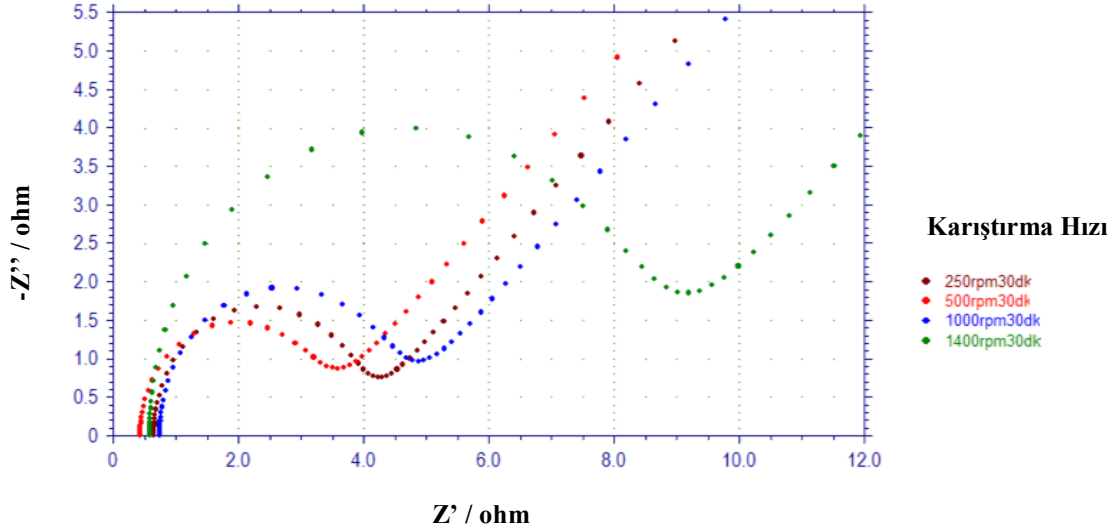
Şekil 4.16. 250, 500, 1000 ve 1400 karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi grafikleri

Çizelge 4.8. 250, 500, 1000 ve 1400 karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

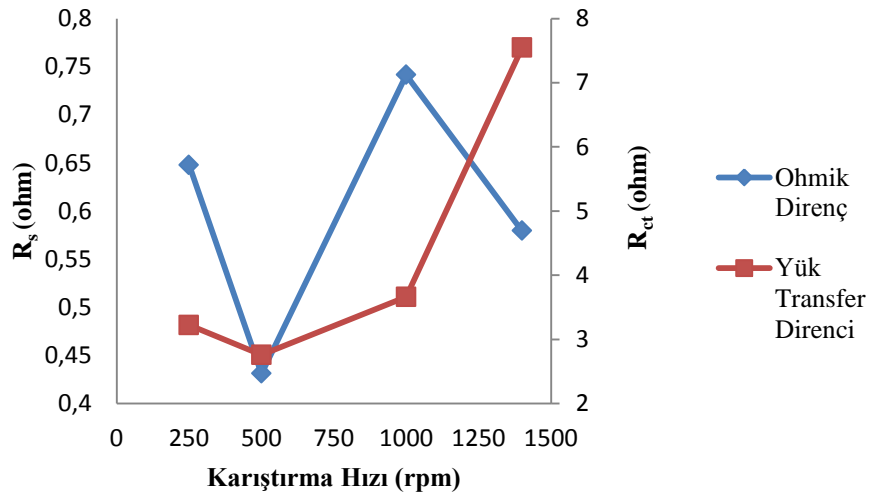
Karıştırma Hızı (rpm)	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
250	-0,918	0,0530	0,1270
500	-0,915	0,0680	0,1655
1000	-0,914	0,0535	0,1377
1400	-0,917	0,0493	0,1240

Karıştırma hızı optimizasyonu çalışması kapsamında elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.17'te verilmiştir. Empedans spektrumlarındaki veriler doğrultusunda, jel oluşumu sırasında uygulanan karıştırma hızının çözelti direnci ve yük transfer direnci üzerine etkileri Şekil 4.18'da görülmektedir. Dönüşümlü voltamogramlardaki anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri ile uyumlu olarak en düşük  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri 500 rpm karıştırma hızında hazırlanan jel yapısı için elde edilmiştir. 250,

1000 ve 1400 rpm karıştırma hızlarında  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri 500 rpm karıştırma hızına göre yüksek değerler gözlenmiştir. 500 rpm karıştırma hızında en uygun üç boyutlu yapının oluştuğu, elektrolit iyonlarının oluşan bu üç boyutlu yapıdaki hareketliliğinin arttığı ve buna bağlı olarak çözelti direncinin ( $R_s$ ) ve yük transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) minimum değer aldığı Şekil 4.17 ve 4.18 ile desteklenmiştir.



Şekil 4.17. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin empedans spektrumları



Şekil 4.18. 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri değişimi

**Çizelge 4.9.** . 250, 500, 1000 ve 1400 rpm karıştırma hızları ile hazırlanan %6'lık jel elektrolitlerin  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

Karıştırma Hızı (rpm)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)
250	0,6478	3,222
500	0,4312	2,760
1000	0,7414	3,663
1400	0,5794	7,5450

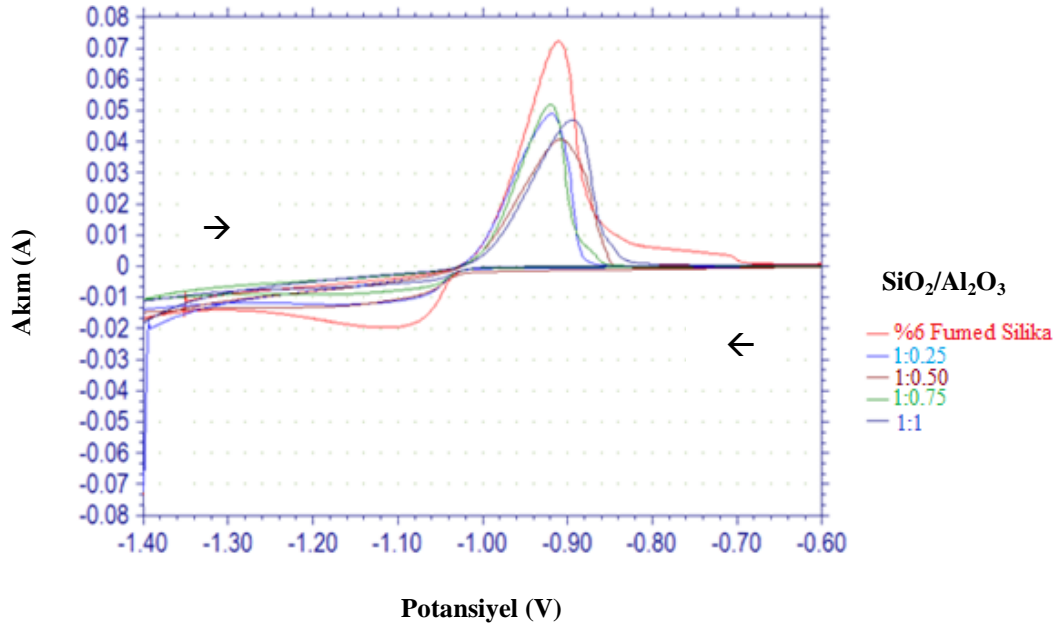
#### 4.5. $H_2SO_4$ Çözeltisinde $SiO_2/Al_2O_3$ Oranlarının Belirlenmesi

%6 oranında fumed silika içeren jel yapısına  $Al_2O_3$  katkı maddesinin etkisini incelemek amacıyla değişik oranlarda  $Al_2O_3$  jel yapısına eklenerek dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu ölçümleri yapılmıştır.

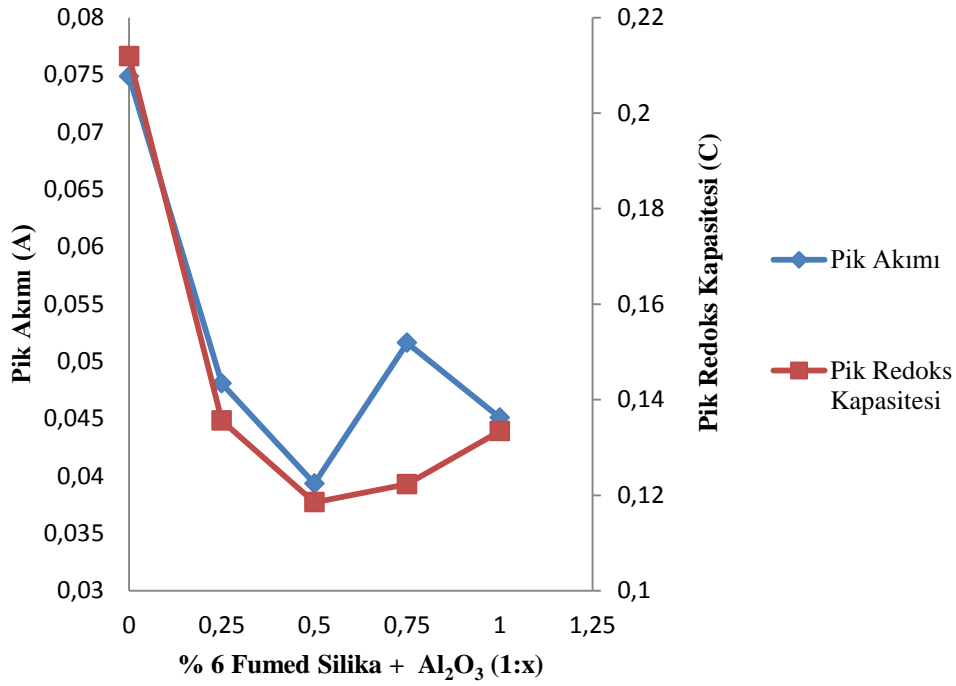
Asit çözeltisine fumed silika eklendiğinde derişim artışı ile beraber pik akımının ve pik redoks kapasitesinin doğrusal olarak düştüğü, çözelti direncinin ( $R_s$ ) ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerlerinin ise doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir. Ancak fumed silika içeren jel sistemine  $Al_2O_3$  eklendiğinde anodik pik akımı, anodik pik redoks kapasitesi, çözelti direnci ve yük transfer direncinin artan  $Al_2O_3$  miktarı ile doğrusal olarak değişmediği gözlenmiştir. Bu durum oluşan üç boyutlu jel yapısı içerisinde  $Al_2O_3$ 'ün farklı miktarlarının farklı oranlarda dağılmasından kaynaklanabilir. Üç boyutlu yapı içerisine  $Al_2O_3$ 'ün girmesiyle beraber elektrolitin hapsedilme şekli ve miktarı değişebilir bunun sonucu olarak da anodik pik akımı, anodik pik redoks kapasitesi ve  $R_s$ ,  $R_{ct}$  değerleri doğrusal olmayan değişimler gösterebilir. Yani değişik oranlardaki  $Al_2O_3$ 'ün farklı oranlarının jel yapısı içerisinde dağılması bu yapının iletkenliğini farklı oranlarda etkilemiş olmalıdır.

Bu kapsamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.19'de verilmiştir.  $Al_2O_3$  eklenmesi ile elde edilen jel yapılarının anodik pik akımları ve

anodik pik redoks kapasiteleri Şekil 4.20’de görülmektedir. Anodik pik redoks kapasitesi değerlerinin ve anodik pik akımı değerlerinin %6 fumed silikaya göre düşük değerlerde geldiği gözlenmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenen jel yapılarında, en yüksek anodik pik redoks kapasitesi değerinin fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının 1:1 olduğunda en yüksek anodik pik akımı değerinin de 1:0,75 oranında elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.19. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



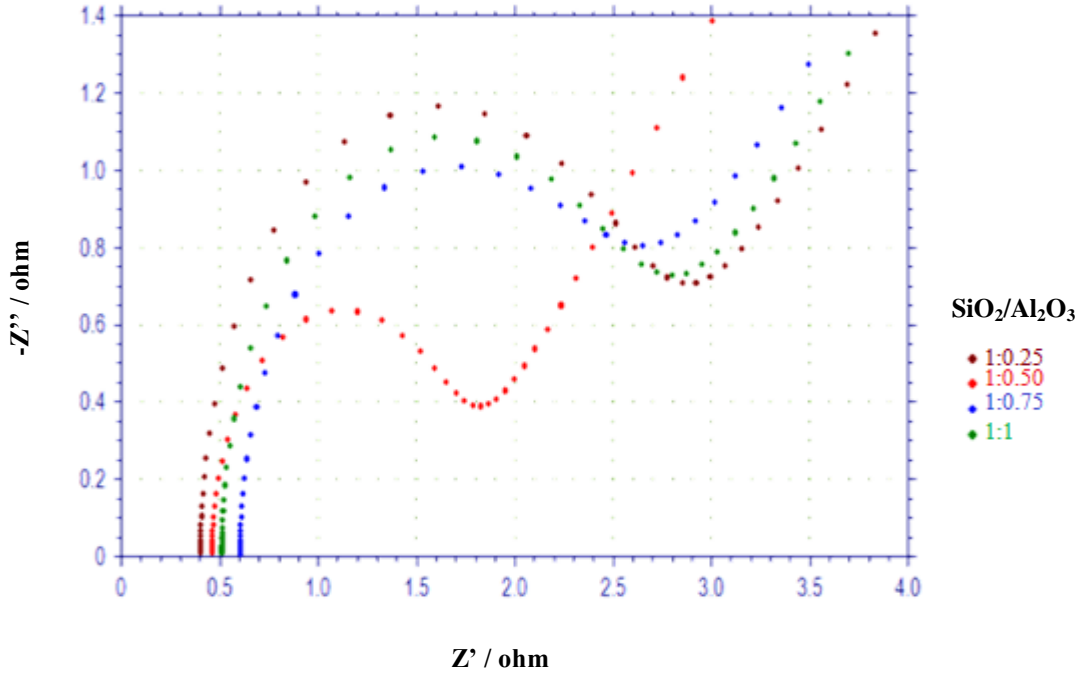
**Şekil 4.20.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen pik akımı ve pik redoks kapasite değerleri

**Çizelge 4.10.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

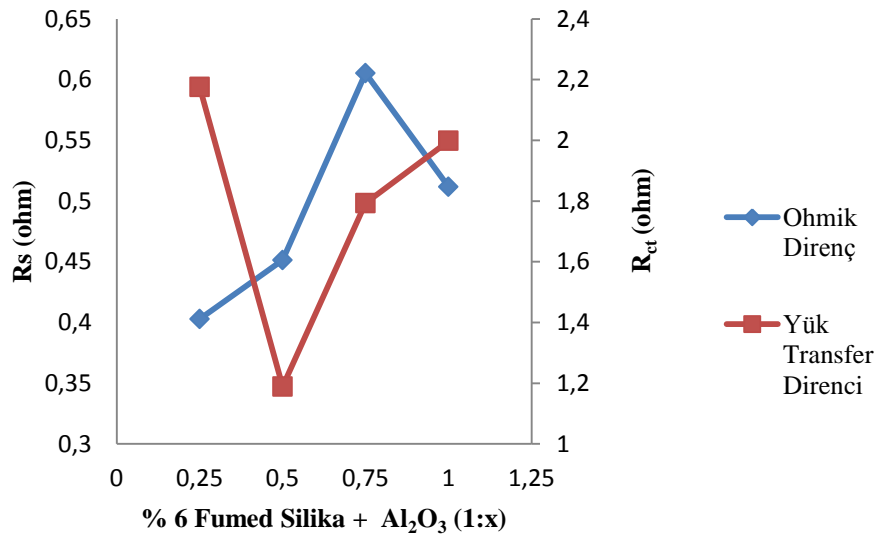
Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
1:0,25	-0,918	0,0481	0,1356
1:0,50	-0,908	0,0393	0,1185
1:0,75	-0,920	0,0516	0,1223
1:1	-0,894	0,0451	0,1334

Farklı oranlardaki fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımları için elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir. Bu spektrumlar incelediğinde en düşük R<sub>s</sub> değerinin 1:0,25 oranında fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren karışımda olduğu, en düşük R<sub>ct</sub> değerinin de yine 1:0,25 oranında fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren karışımda olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.22). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının

jel akü performansına olan etkisi tam olarak akü testlerinin yapılması ile belirlenecektir.



Şekil 4.21. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.22. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

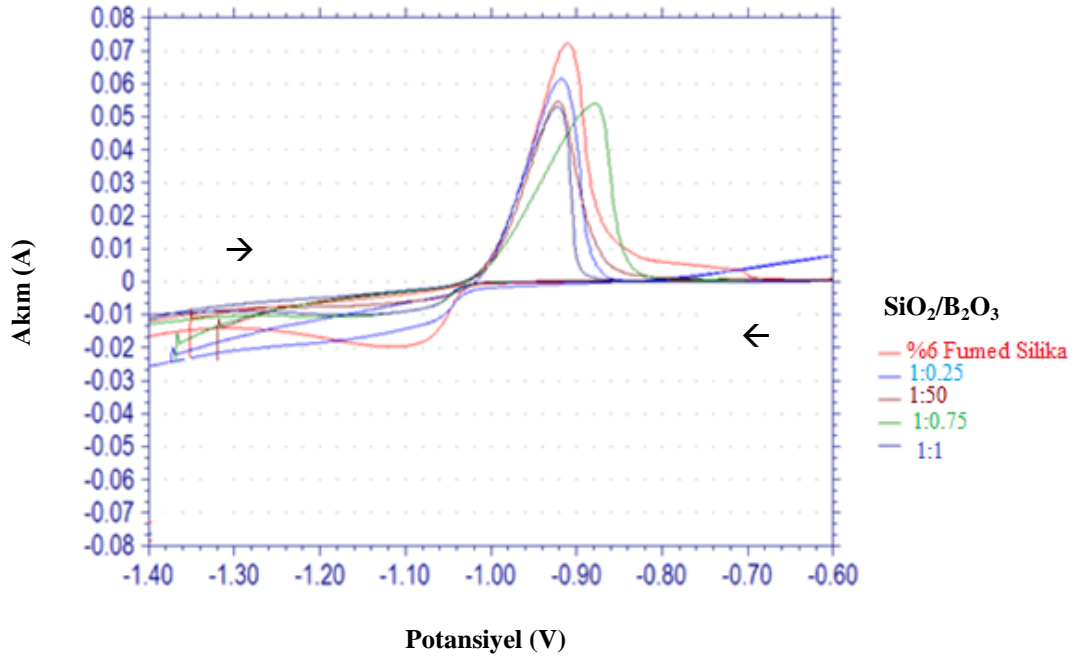
**Çizelge 4.11.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
1:0,25	0,4029	2,175
1:0,50	0,4513	1,189
1:0,75	0,6052	1,793
1:1	0,5116	1,998

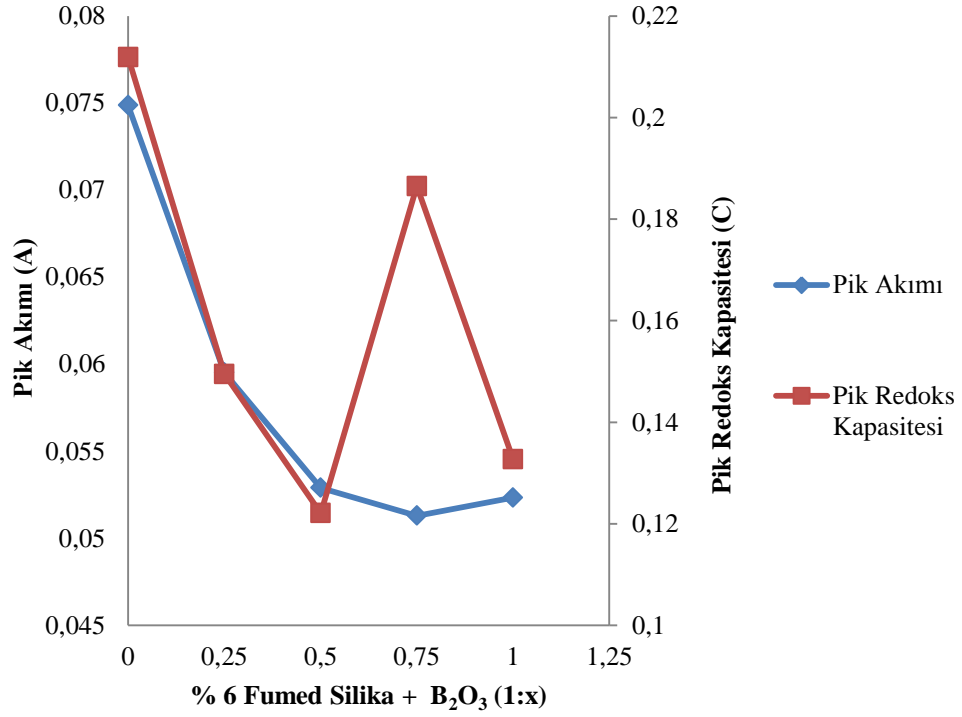
#### 4.6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi

Yapılan bu çalışmada %6 fumed silika içeren jel yapısına farklı oranlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenmiş ve dönüşümlü voltametri ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yaparak boroksitin jel yapısına olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada eklenen boroksitin jel yapı içerisinde çözündüğü ve jelin vizkozitesinin düştüğü gözlenmiştir. Boroksit ekleme çalışmasında eklenen boroksit miktarı ile anodik pik redoks kapasitesi ve yük transfer direncinin doğrusal olarak değişmediği gözlenmiştir. Farklı miktarlarda eklenen ve çözünen boroksit oluşan jelin iletkenliğini farklı oranlarda etkilemektedir. Jel içerisinde çözünen boroksit ile asit iyonları arasındaki etkileşimin artmasından dolayı jel yapısında hapsedilen elektrolit miktarının değişmesiyle jelin elektriksel iletkenliği değişmektedir.

Yapılan çalışmalar kapsamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.23'de verilmiştir. Bu kapsamda artan boroksit miktarı ile pik akımının doğrusal olarak azaldığı saptanmıştır (Şekil 4.24). En yüksek anodik pik redoks kapasite değerine 1:0,75 oranında fumed silika:boroksit içeren karışımda ulaşılmıştır.



Şekil 4.23.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde farklı  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

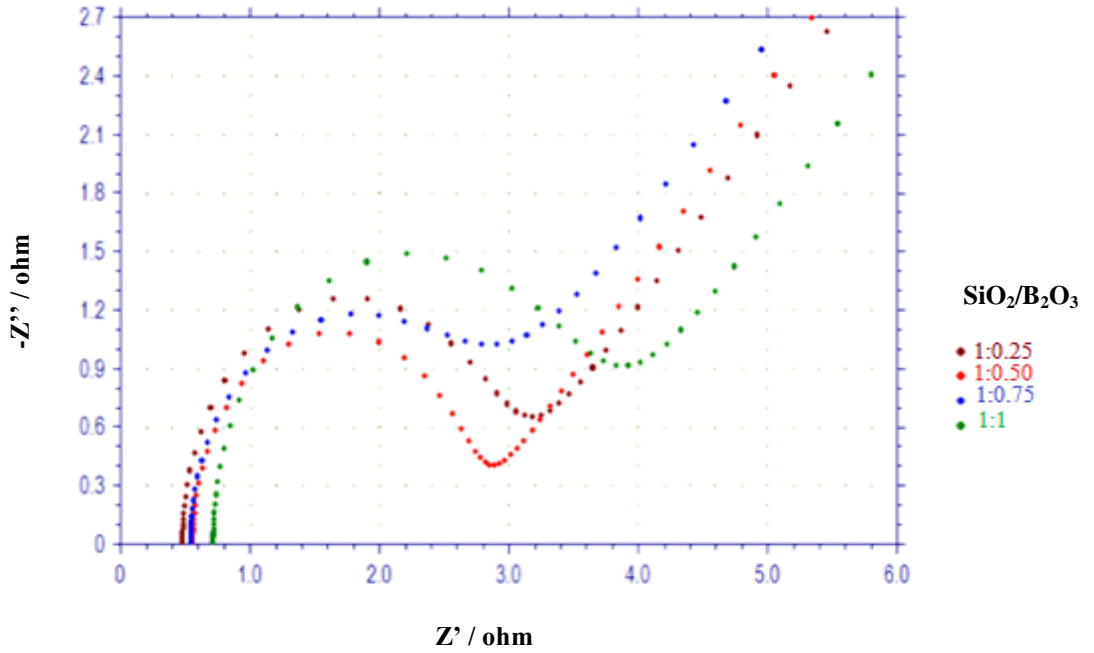


Şekil 4.24.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde farklı  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  oranlarında pik akımı, pik redoks kapasiteleri

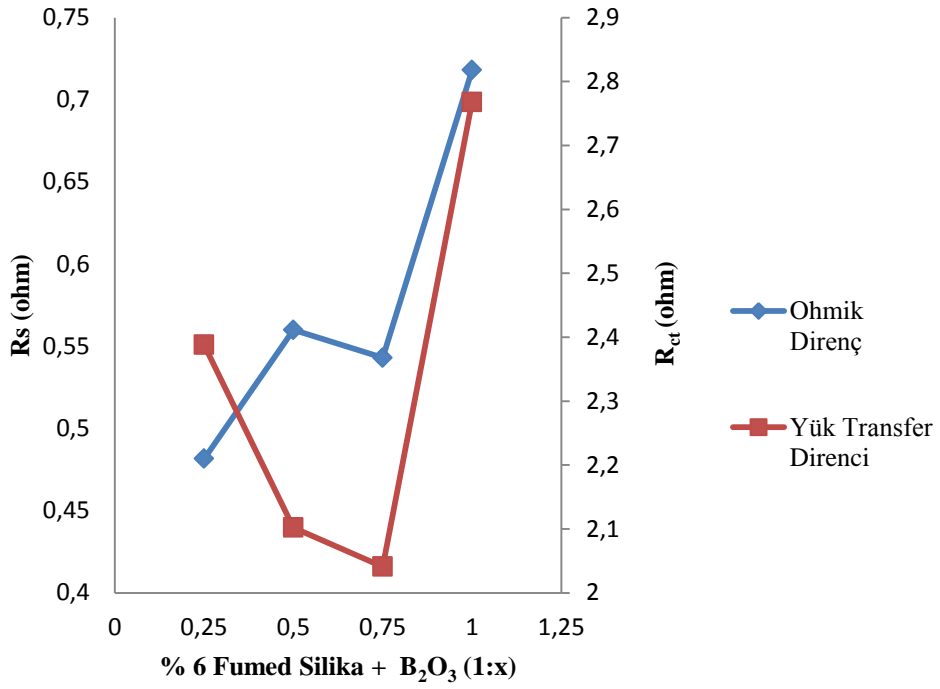
**Çizelge 4.12.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

Fumed Silika- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah(C)
1:0,25	-0,918	0,0595	0,1495
1:0,50	-0,921	0,0529	0,1221
1:0,75	-0,879	0,0513	0,1865
1:1	-0,922	0,0523	0,1327

Yapılan elektrokimyasal empedans spektrumu çalışmalarında artan boroksit miktarı ile doğru orantılı olarak çözelti direncinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.25 ve 4.26). Bu durumun oluşmasının sebebi boroksitin yapıda çözünüyor olması olmalıdır. En düşük yük transfer direncine 1:0,75 oranında fumed silika:boroksit içeren karışımda ulaşılmıştır. Bu veriler doğrultusunda fumed silika:boroksit karışımı için optimum oranın 1:0,75 olduğu belirlenmiştir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının jel akü performansına olan etkisi tam olarak akü testlerinin yapılması ile belirlenecektir.



**Şekil 4.25.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.26. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

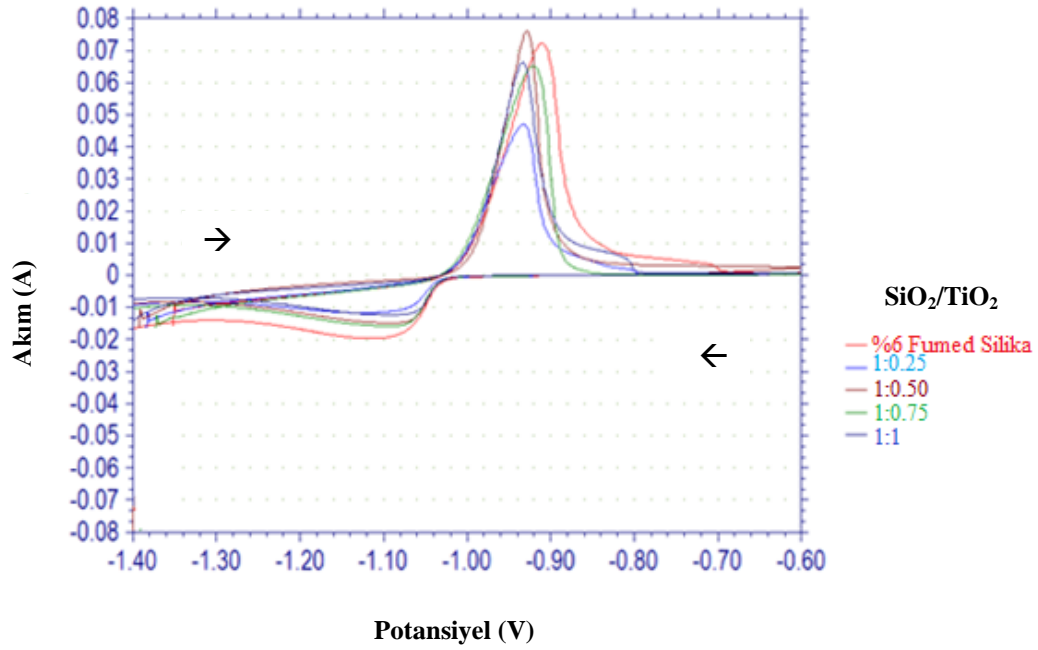
Çizelge 4.13. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

Fumed Silika- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
1:0.25	0,4816	2,388
1:0.50	0,5600	2,102
1:0.75	0,5430	2,041
1:1	0,7180	2,768

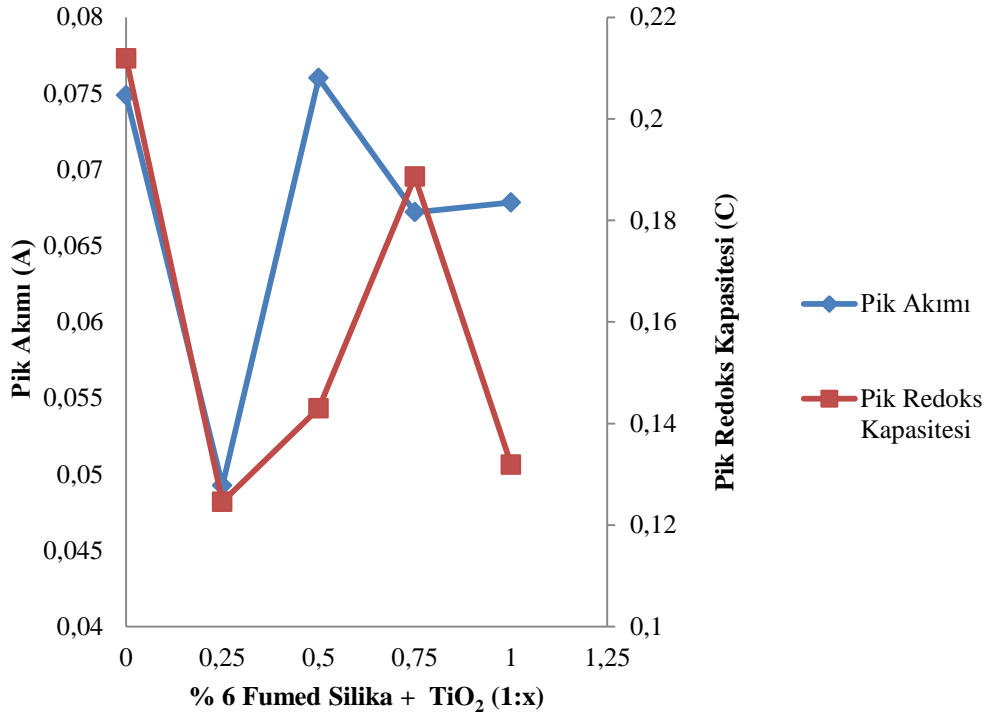
#### 4.7. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Oranlarının Belirlenmesi

Jel elektrolit yapısına TiO<sub>2</sub> katkısının etkisini incelemek amacıyla kütlece %6 oranında fumed silika içeren yapıya değişik oranlarda TiO<sub>2</sub> eklenmiş ve hazırlanan jellerin dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. TiO<sub>2</sub> eklenmesiyle beraber jel kıvamının arttığı ve yapının daha viskoz bir forma dönüştüğü gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.27’te verilmiştir. Fumed silika ile elde edilen jel yapısındaki anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerlerine  $\text{TiO}_2$  eklenmesi ile yaklaşılmıştır. Bu kapsamda en yüksek anodik pik redoks kapasitesi değerine 1:0,75 oranında fumed silika içeren jel yapıda ulaşılmıştır (Şekil 4.28). Bu oran maksimum pik akım değerinin elde edildiği fumed silika: $\text{TiO}_2$  oranından (1:0,5) farklıdır. Akü çalışmalarında daha çok pik redoks kapasite değerlerinin büyük olması tercih edilmektedir.  $\text{TiO}_2$  katkısının akü performansına olan etkisi akü testlerinin yapılması ile belirlenecektir.



Şekil 4.27.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde farklı  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

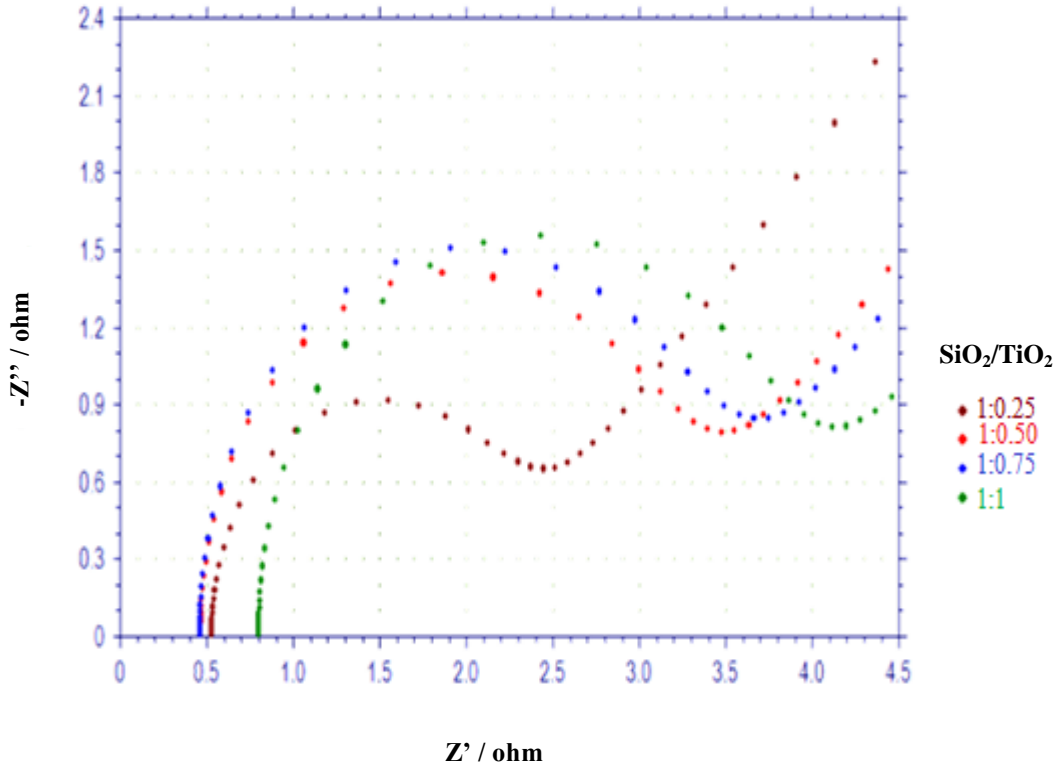


Şekil 4.28. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında pik akımı, pik redoks kapasiteleri

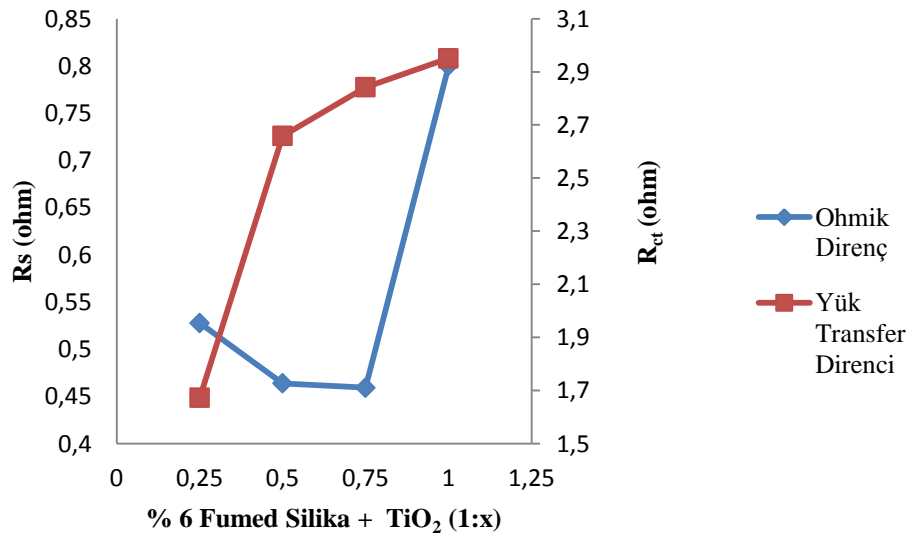
Çizelge 4.14. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

Fumed Silika-TiO <sub>2</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah(C)
1:0,25	-0,933	0,0493	0,1246
1:0,50	-0,928	0,0760	0,1430
1:0,75	-0,921	0,0672	0,1886
1:1	-0,933	0,0678	0,1319

Yine bu orandaki karışımda Rs değeri en düşük değer olarak gözlenmiş Rct değeri ise diğer yapıların Rct değerlerine yakın olmakla beraber yüksek bir değer gelmiştir gelmiştir (Şekil 4.30). Bu bağlamda belirleyici çalışma olarak hangi formülasyonun daha optimum değer olacağı akü testleri ile belirlenecektir.



Şekil 4.29. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.30. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> grafikleri

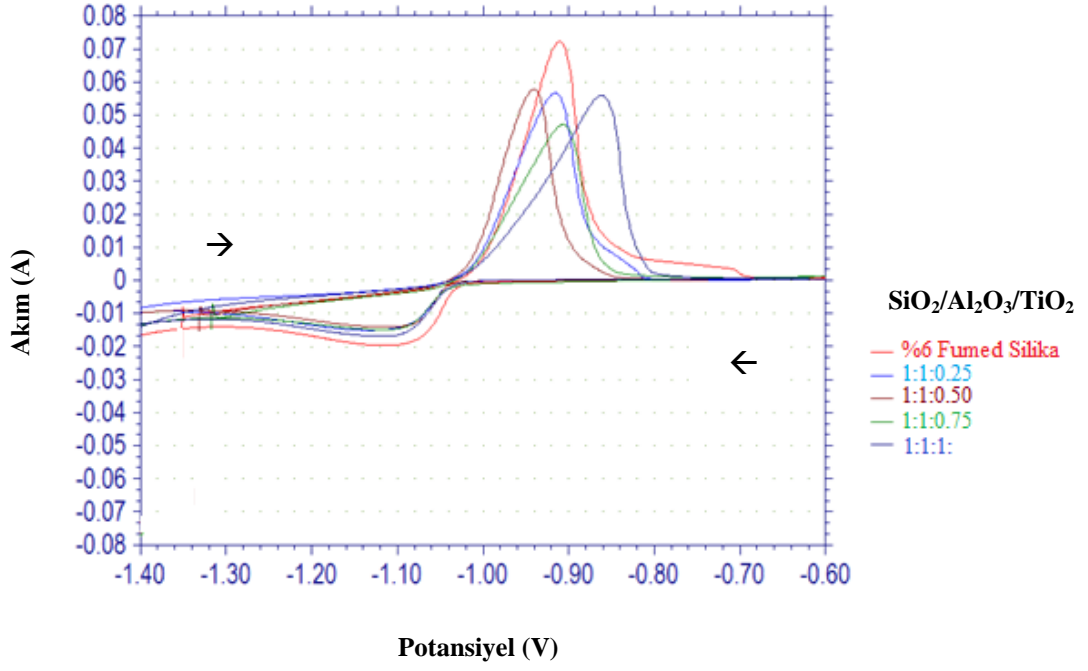
**Çizelge 4.15.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

Fumed Silika-TiO <sub>2</sub>	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
1:0,25	0,5278	1,673
1:0,50	0,4639	2,659
1:0,75	0,4594	2,842
1:1	0,8002	2,951

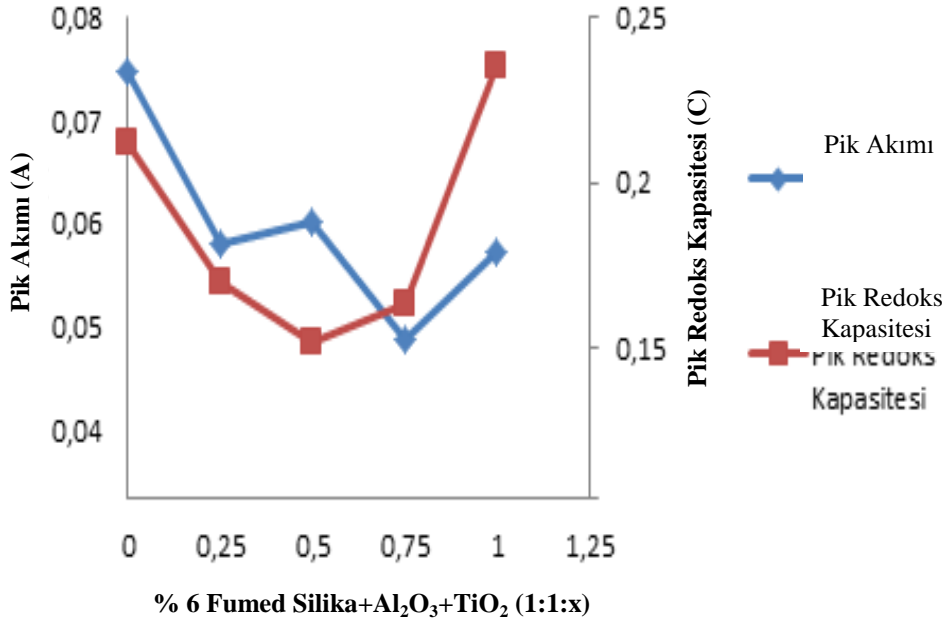
#### 4.8. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Oranlarının Belirlenmesi

Jel akü performansına fumed silika ile birlikte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> maddelerinin etkisini incelemek amacıyla 1:1 oranında hazırlanan fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine değişik oranlarda TiO<sub>2</sub> eklenerek dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır.

Farklı oranlarda SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> içeren sülfürik asit jellerinden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.31’te verilmiştir. Bu voltamogramlara göre 1:1:1 oranında anodik pik redoks kapasitesinin % 6’lık fumed silikadan daha yüksek bir değerde geldiği gözlenmiştir (Şekil 4.32). Bu durumun oluşturulacak akü performansına olumlu bir etki yapacağı düşünülmektedir. Voltamogramlarda elde edilen anodik pik akımı değerleri ise artan TiO<sub>2</sub> derişimi ile birlikte doğrusal olarak düşmektedir. Fumed silika-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımına TiO<sub>2</sub> eklenmesiyle birlikte jel yapısının kıvamının arttığı ve daha viskoz jel yapısının elde edilmiştir.



Şekil 4.31.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$  oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

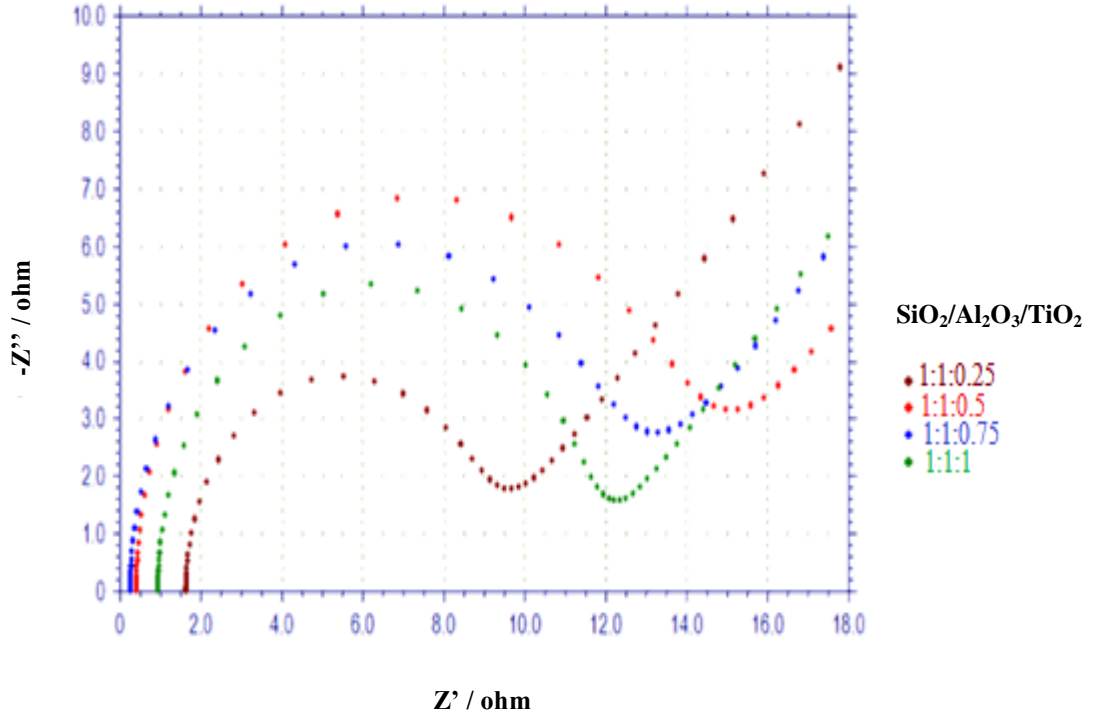


Şekil 4.32.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$  oranlarında elde edilen pik akımı, pik redoks kapasiteleri grafikleri

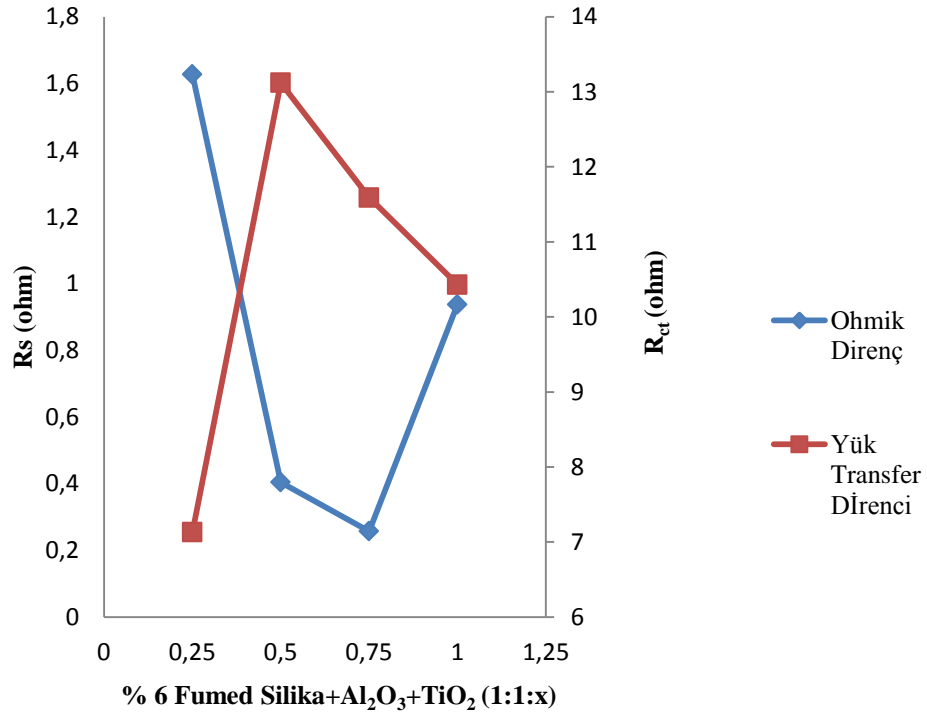
**Çizelge 4.16.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
1:1:0,25	-0,916	0,0580	0,1694
1:1:0,50	-0,940	0,0600	0,1516
1:1:0,75	-0,970	0,0487	0,1630
1:1:1	-0,861	0,0572	0,2357

Ölçümler sonucu elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.33’de verilmiştir. Alınan ölçümler sonucunda elde edilen verilerden yararlanarak 1:1:1 oranının düşük bir R<sub>ct</sub> değeri verdiği ve R<sub>s</sub> değerinin ise yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.34). Çözelti direncinin yüksek olmasının sebebi jel yapısındaki katı madde miktarının artmış olmasıdır. R<sub>ct</sub> değerinin düşük olması sebebiyle de redoks kapasitesi değeri 1:1:1 oranında yüksek olmuştur. Oluşturulan bu jel yapısının akü performansına olan katkısı akü testleri ile belirlenecektir.



Şekil 4.33. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.34. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

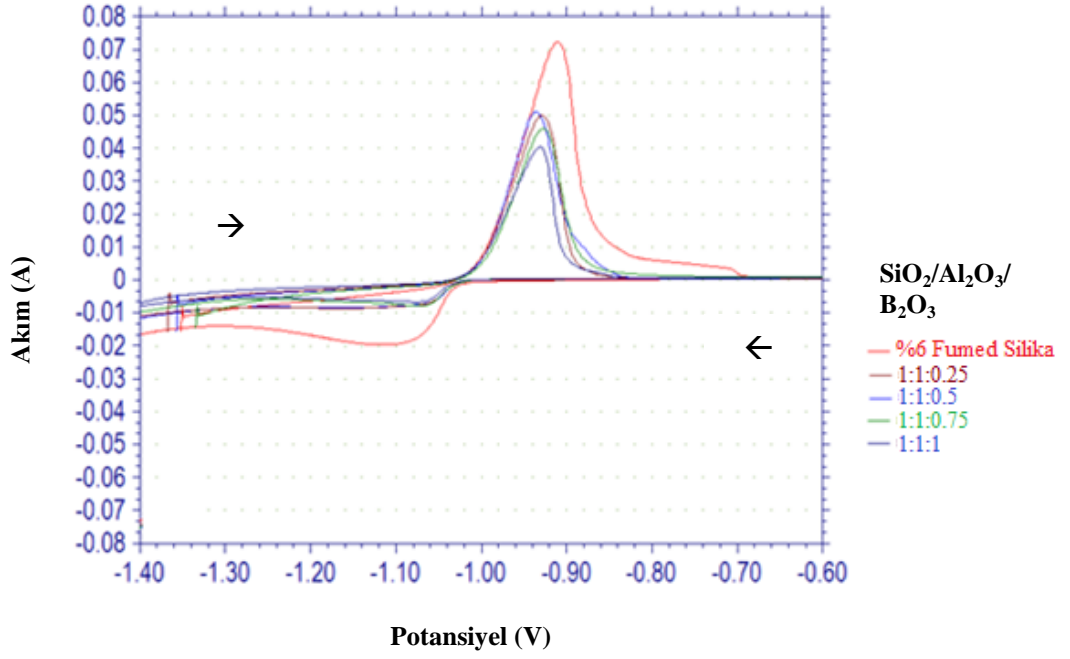
**Çizelge 4.17.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
1:1:0,25	1,627	7,132
1:1:0,50	0,404	13,12
1:1:0,75	0,257	11,59
1:1:1	0,937	10,43

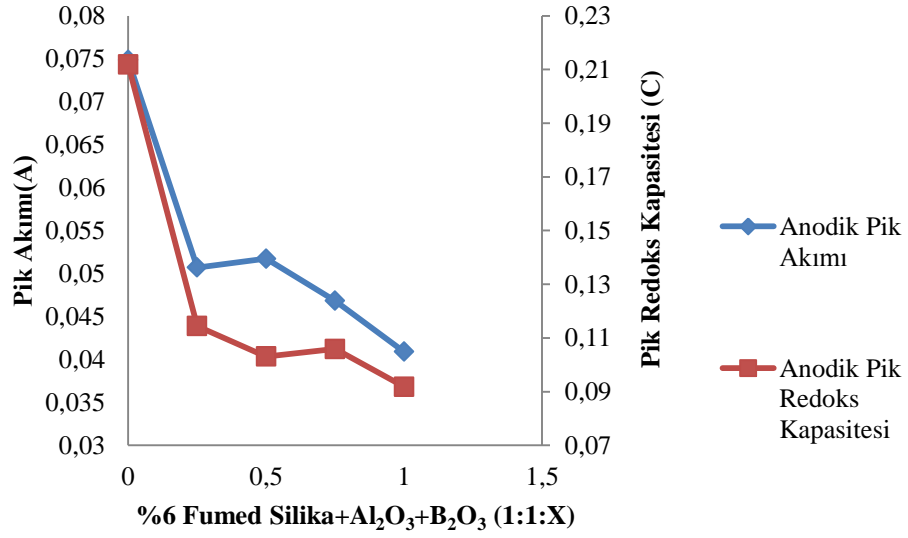
#### 4.9. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi

Jel akü performansına fumed silika ile birlikte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maddelerinin etkisini incelemek amacıyla 1:1 oranında hazırlanan fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisine değişik oranlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenerek dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Hazırlanan jel yapılarında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maddesinin çözündüğü ve jel yapının viskozitesinin düştüğü gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar kapsamında 1:1 oranında fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren karışım içerisine değişik oranlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.35’de verilmiştir. Voltamogramlardan görüldüğü gibi %6 fumed silika içeren jelin pik akım değeri katkı maddesi içeren diğer jellerden daha büyüktür. Elde edilen verilere göre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maddesinin artan miktarlarda eklenmesiyle anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.36). Bu durum jel yapısı içine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve çözünmüş halde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerinin girmesinden kaynaklanabilir. Bu bağlamda 1:1:0,25 oranının en yüksek anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.35.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/B_2O_3$  oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

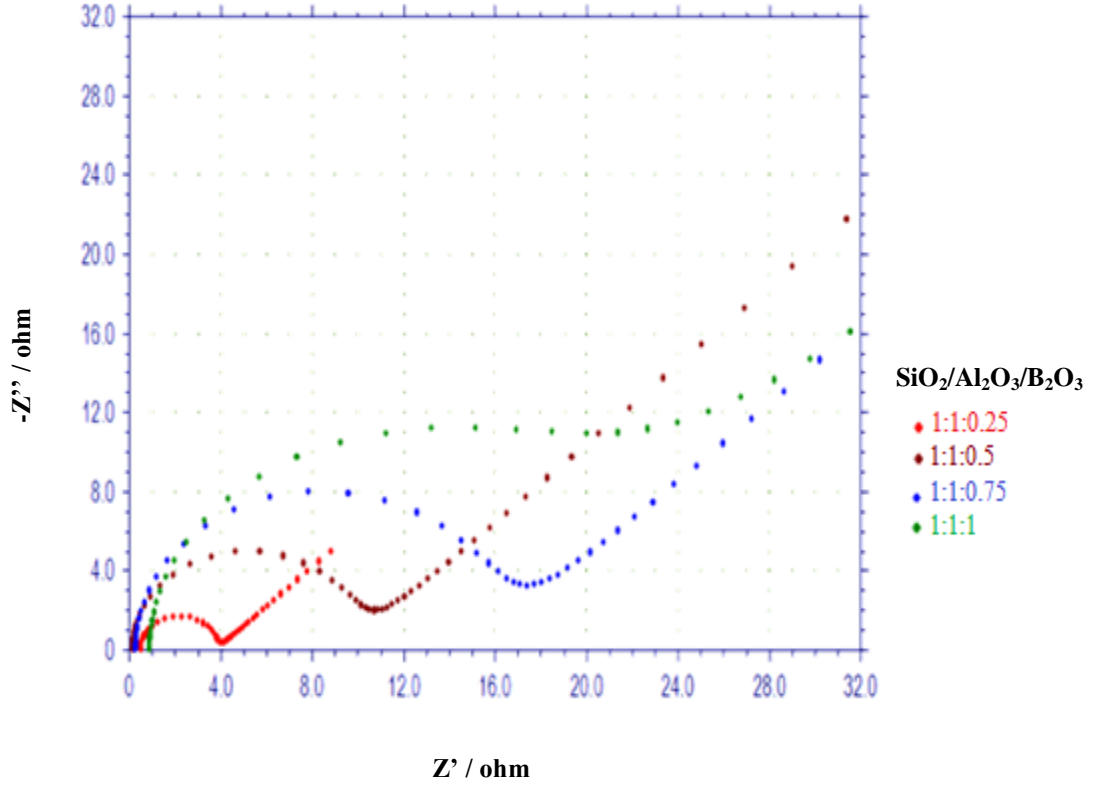


Şekil 4.36.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/B_2O_3$  oranlarında elde edilen pik akımı, pik redoks kapasiteleri

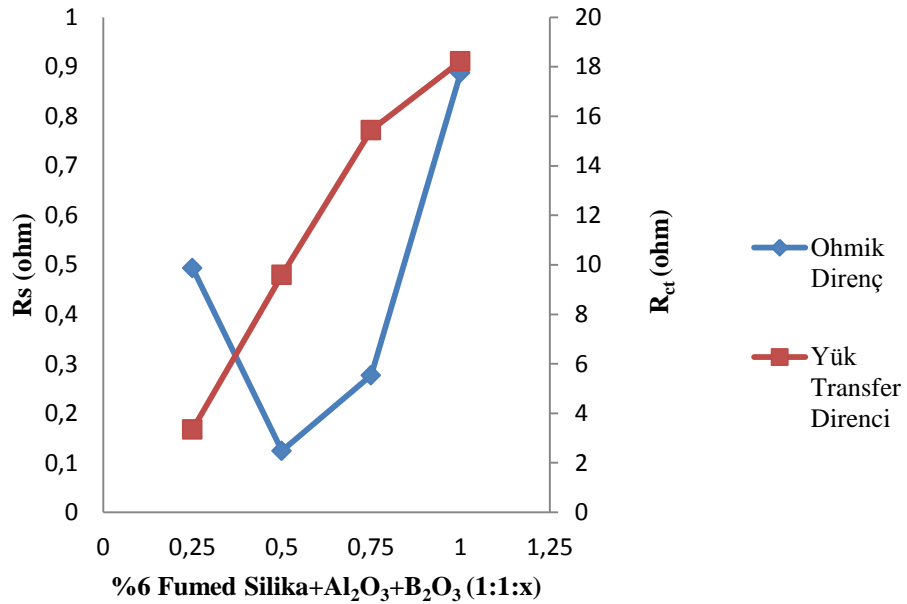
**Çizelge 4.18.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah(C)
1:1:0,25	-0,929	0,0507	0,1144
1:1:0,50	-0,936	0,0517	0,1031
1:1:0,75	-0,927	0,0468	0,1059
1:1:1	-0,931	0,0409	0,0918

Farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen jel yapılarının empedans spektrumları Şekil 4.37’de görülmektedir. Artan miktarlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenmesiyle empedans spektrumları belirgin bir şekilde değişmiştir. Spektrumlardan bulunan R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarına göre grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.38). Dönüşümlü voltamogramlarda maksimum anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerlerinin elde edildiği 1:1:0,25 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oranında R<sub>s</sub> değerinin de en yüksek değer olmasına karşın R<sub>ct</sub> değeri en düşük değer olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.38). Jel yapı içinde çözülmüş halde bulunan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün çözelti direncini artırmıştır. Eklenen oksit miktarlarının akü performansına olan etkisi yapılacak olan akü testleri ile belirlenecektir.



Şekil 4.37.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/B_2O_3$  oranlarında elde edilen empedans spektrumları



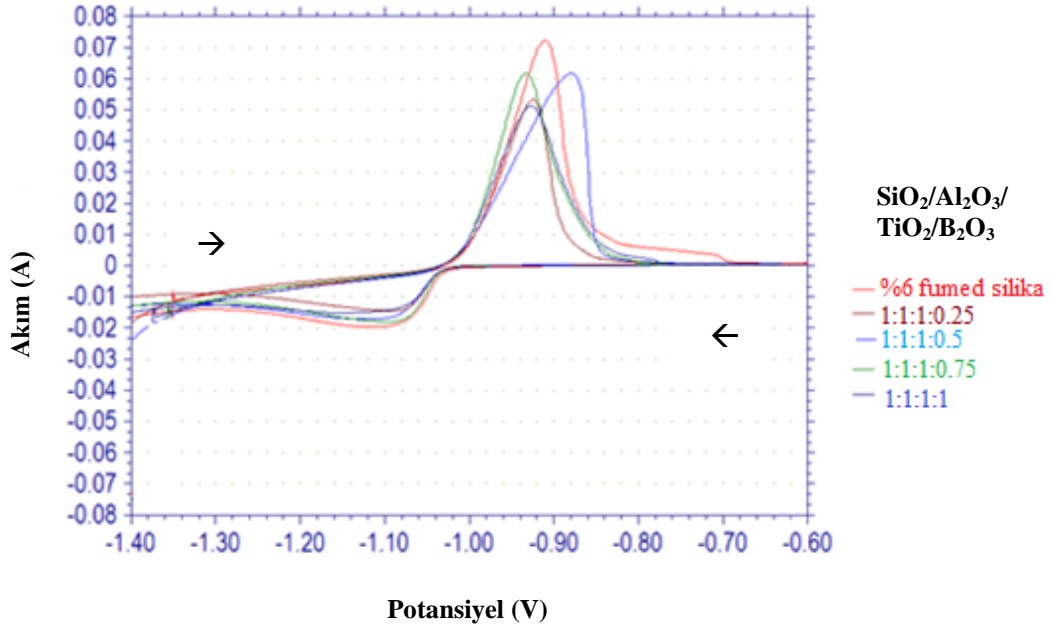
Şekil 4.38.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/B_2O_3$  oranlarında elde edilen  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

**Çizelge 4.19.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

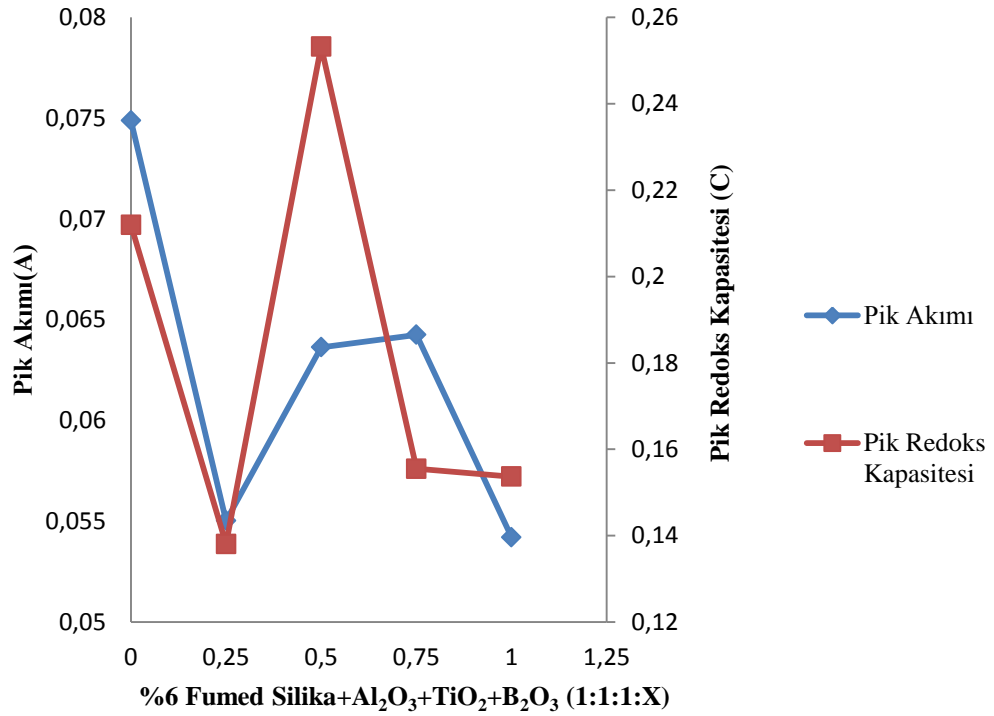
Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
1:1:0,25	0,4933	3,347
1:1:0,50	0,1241	9,585
1:1:0,75	0,2766	15,44
1:1:1	0,8873	18,22

#### 4.10. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oranlarının Belirlenmesi

Bu çalışmada fumed silika:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> (1:1:1) yapısına değişik oranlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maddesi eklenmiş ve anodik pik akımı, anodik pik redoks kapasitesi ile R<sub>s</sub>, R<sub>ct</sub> değerlerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmalarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.39’te verilmiştir. voltamogramlar incelendiğinde; 1:1:1:0,5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oranı daha anodik bölgeye kayarken diğer oranlardaki karışımlar daha katodik bölgeye kaymışlardır. Şekil 4.40’de görüldüğü gibi 1:1:1:0,5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oranında en yüksek anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu oranda elde edilen anodik pik redoks kapasitesi değerinin %6 oranında fumed silika içeren jel yapısından daha fazla bir değerde olduğu saptanmıştır. Bu durumun akü performansını artırıcı bir etki yapacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.39.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2/B_2O_3$  oranlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

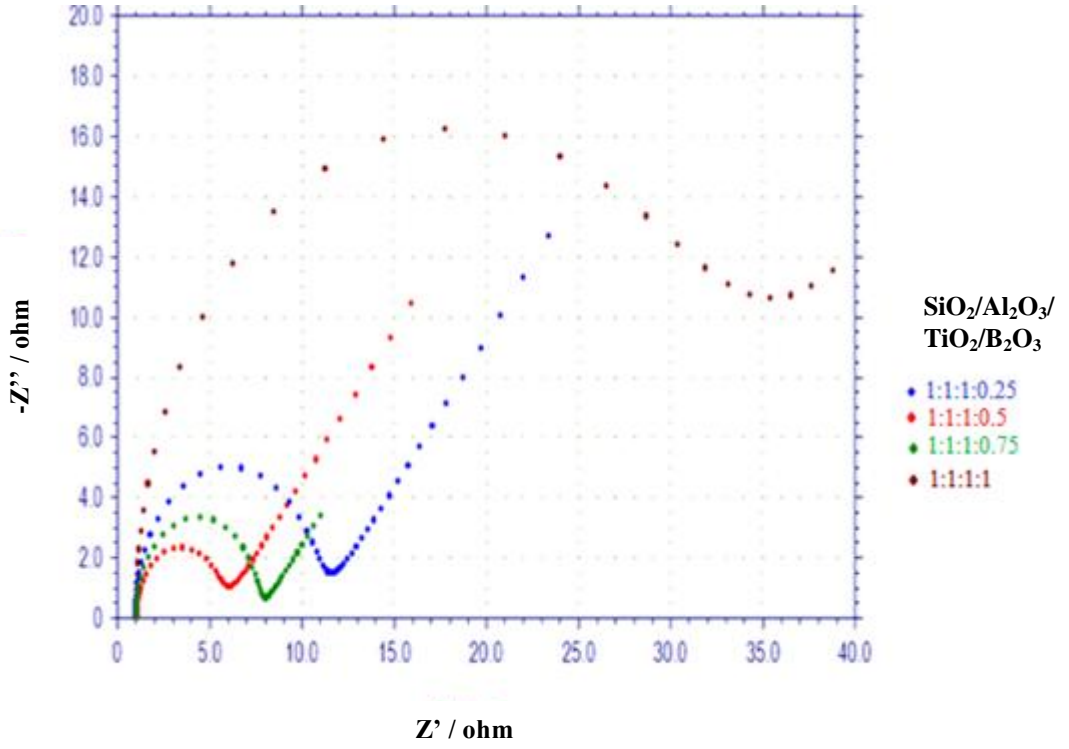


Şekil 4.40.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2/B_2O_3$  oranlarında elde edilen pik akımı, pik redoks kapasiteleri

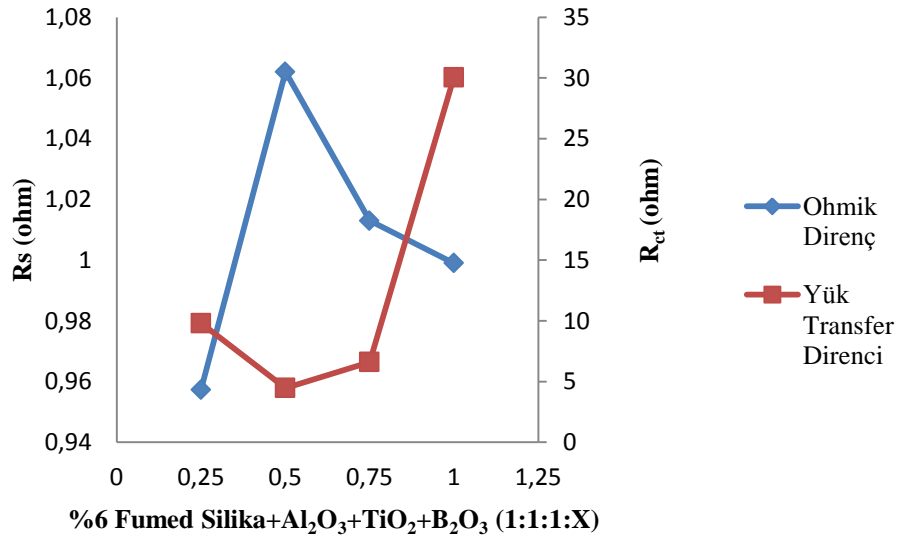
**Çizelge 4.20.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah(C)
1:1:1:0,25	-0,925	0,0550	0,1381
1:1:1:0,50	-0,880	0,0636	0,2532
1:1:1:0,75	-0,933	0,0642	0,1555
1:1:1:1	-0,928	0,0542	0,1537

Hazırlanan karışımların elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları ise Şekil 4.41’de verilmiştir. Bu çalışmada R<sub>s</sub> değerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maddesinin çözünmesinden dolayı 1:1:1:0,5 oranında yüksek ve R<sub>ct</sub> değerinin yüksek anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi ile uyumlu olarak düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.41.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2/B_2O_3$  oranlarında elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.42.  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı  $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2/B_2O_3$  oranlarında elde edilen  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

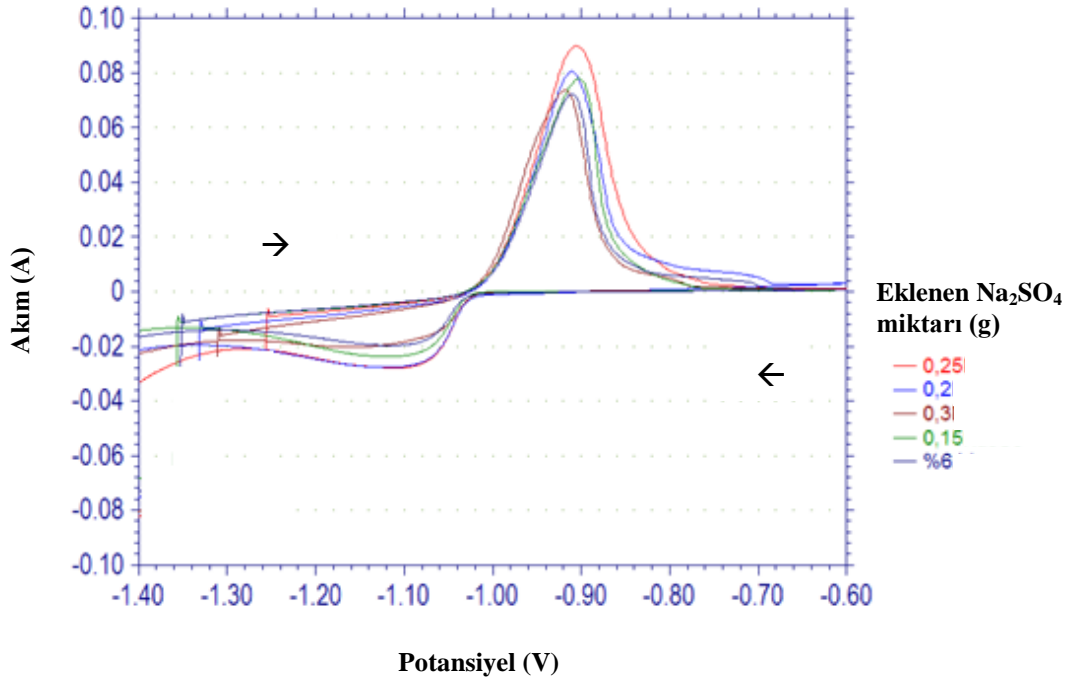
**Çizelge 4.21.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarında elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

Fumed Silika- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
1:1:1:0,25	0,957	9,805
1:1:1:0,50	1,062	4,473
1:1:1:0,75	1,013	6,612
1:1:1:1	0,999	30,05

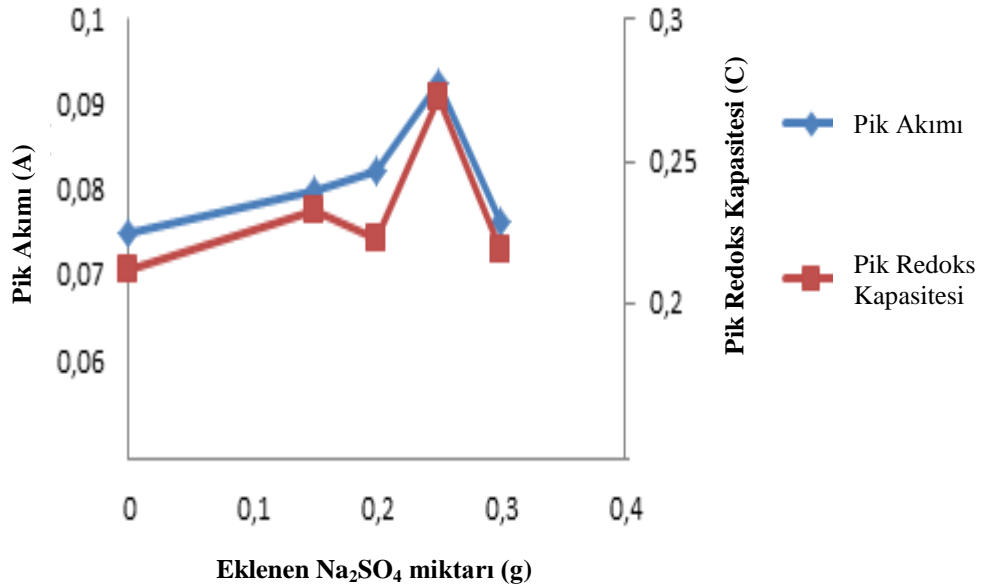
#### 4.11. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub> İlavelerinin Etkilerinin İncelenmesi

Yapılan çalışmanın bu bölümünde sodyum sülfat ve magnezyumun sülfatın kütlece %6 oranında fumed silika içeren jel yapısına katkıları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle incelenmiştir.

İlk olarak %6 fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına 0,15; 0,20; 0,25 ve 0,30 g miktarlarında Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.43). Anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri 0,25 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına kadar artmıştır. Bu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarından daha az ve daha fazla olduğunda pik akımı ve pik redoks kapasitesi azalmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının yaklaşık 0,25 g olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.44). Voltamogramdaki anodik pikin Pb/PbSO<sub>4</sub> dönüşümüne ait olduğu düşünüldüğünde, ortama eklenen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonuyla daha fazla Pb<sup>2+</sup> iyonu tepkimeye girecek ve PbSO<sub>4</sub>'e dönüşüm miktarı daha fazla olacaktır. Bunun sonucu olarak anodik pik akım değeri artacaktır.



Şekil 4.43. %6 SiO<sub>2</sub> içeren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

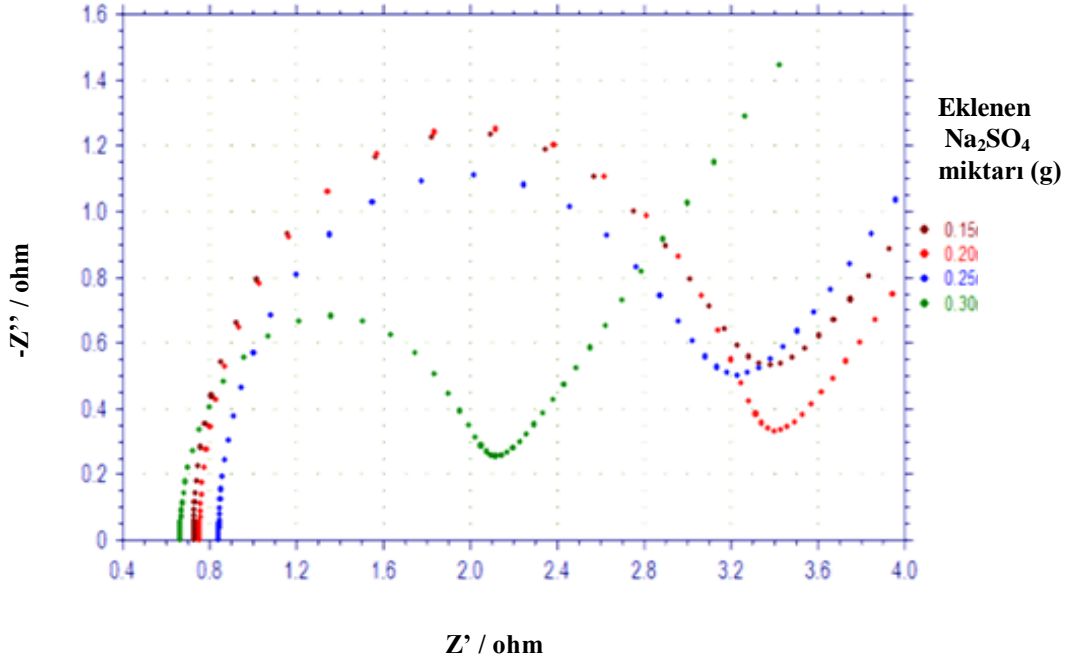


Şekil 4.44. %6 SiO<sub>2</sub> içeren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri

**Çizelge 4.22.**  $H_2SO_4$  çözeltisinde farklı oranlarda  $Na_2SO_4$  eklenerek elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

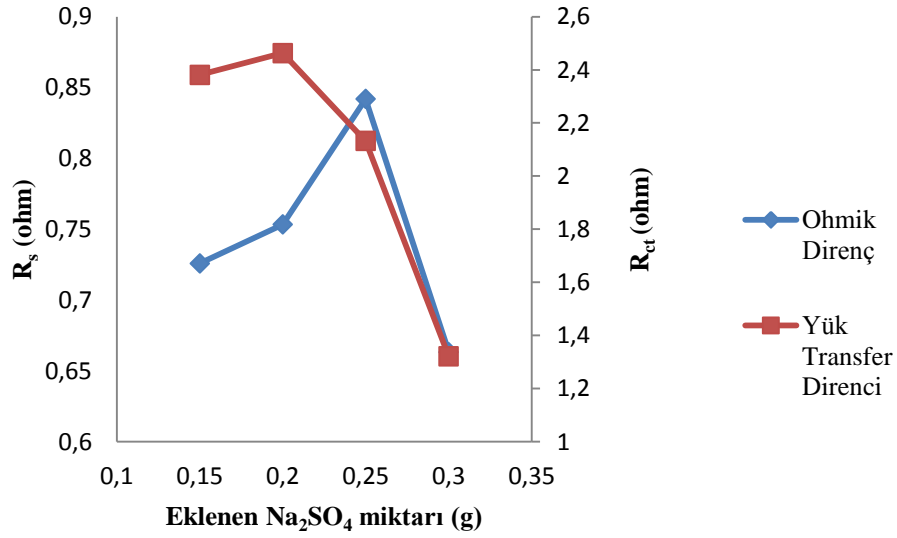
$Na_2SO_4$ İlavesi	Anodik Pik		
	$E_p$ (V)	$I_p$ (A)	Ah (C)
%6 Fumed Silika+ 0.15 g $Na_2SO_4$	-0,903	0,0797	0,2328
%6 Fumed Silika+ 0.20 g $Na_2SO_4$	-0,910	0,0823	0,2227
%6 Fumed Silika+ 0.25 g $Na_2SO_4$	-0,906	0,0925	0,2724
%6 Fumed Silika+ 0.30 g $Na_2SO_4$	-0,918	0,0762	0,2189

İlk olarak %6 fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına 0,15; 0,20; 0,25 ve 0,30 g miktarlarında  $Na_2SO_4$  eklenerek elektrokimyasal empedans spektrumları incelenmiştir (Şekil 4.45). Artan  $Na_2SO_4$  miktarıyla birlikte empedans spektrumları da değişmiştir.



**Şekil 4.45.** %6  $SiO_2$  içeren  $H_2SO_4$  çözeltisine farklı miktarlarda  $Na_2SO_4$  eklenmesiyle elde edilen empedans spektrumları

0,25 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklendiğinde  $R_s$  değeri en yüksek değer olarak belirlenmiştir (Şekil 4.46). ortama sülfatın fazlasının eklenmesi  $\text{PbSO}_4$ 'e dönüşümü artırdığı gibi çözeltide bulunacak iyon miktarını da azaltmaktadır. İyon miktarının azalmasıyla çözelti iletkenliği azalır ve direnç artar. Sülfat iyonu miktarının artışına paralel olarak  $R_{ct}$  değeri ise beklendiği gibi en düşük değerde bulunmaktadır.



Şekil 4.46. %6  $\text{SiO}_2$  içeren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisine farklı miktarlarda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklenmesiyle elde edilen  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerlerinin grafikleri

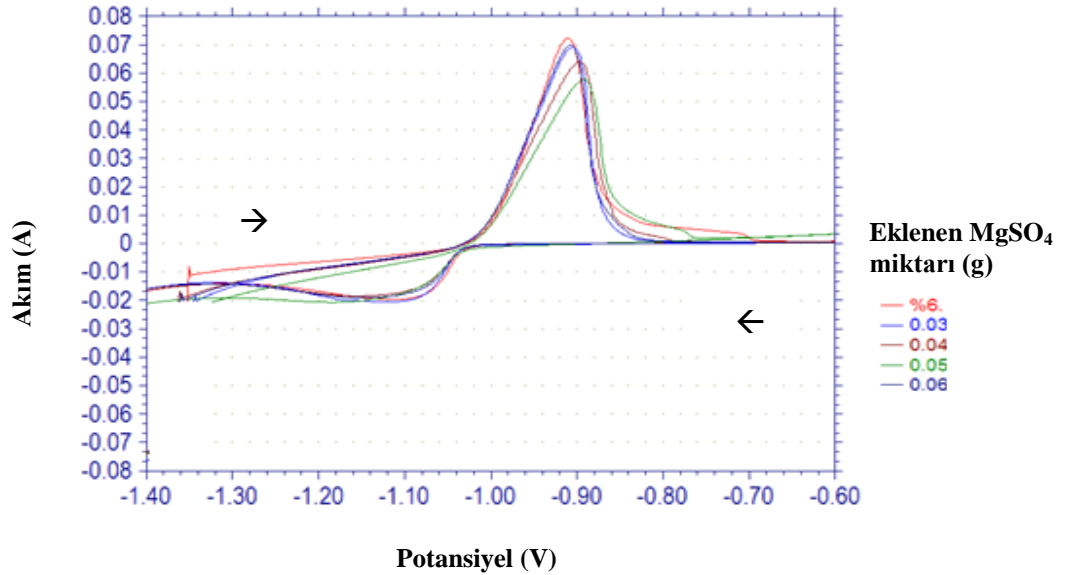
Çizelge 4.23.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde farklı oranlarda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklenerek elde edilen  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ İlavesi	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)
%6 Fumed Silika+ 0.15 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,7259	2,381
%6 Fumed Silika+ 0.20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,7533	2,463
%6 Fumed Silika+ 0.25 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,8419	2,132
%6 Fumed Silika+ 0.30 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,6633	1,321

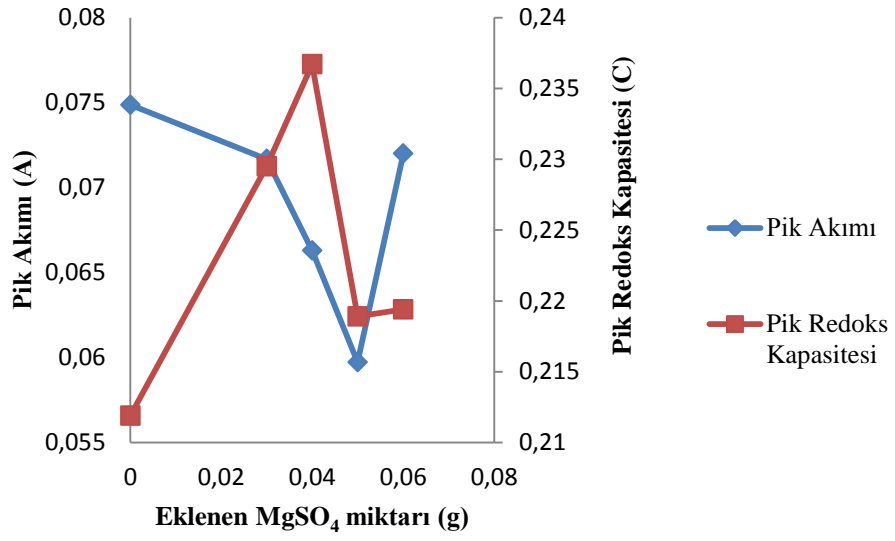
Yapılan ikinci çalışmada %6 fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına 0,03; 0,04; 0,05 ve 0,06 g miktarlarında  $MgSO_4$  eklenmiş ve anodik pik akımı, anodik pik redoks kapasitesi ile  $R_s$ ,  $R_{ct}$  değerleri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.47'de verilmiştir.  $MgSO_4$  için optimum değer 0,04 g olduğu belirlenmiştir. 0,04 g  $MgSO_4$  eklendiğinde jel yapısına ait anodik pik redoks kapasitesi değeri en yüksek olarak saptanmıştır. 0,04 g  $MgSO_4$  miktarından daha az veya fazla olduğunda anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durumun oluşmasının sebebi artan iyon derişimi ile beraber iyonlarının hareketliliklerinin sınırlanması olabilir. Dolayısıyla optimum  $MgSO_4$  miktarı 0,04 g olarak belirlenmiştir. Yine bu değer içinde  $R_s$  değeri yüksek bir değer bulunmuştur (Şekil 4.49 ve 4.50). Bu durumun oluşmasının sebebi ise fazla sülfat iyonu sebebiyle elektrot yüzeyi ve elektrolit ortamında direnci artıracak olan  $PbSO_4$  oluşumu olmalıdır.

Jel yapısına katkı maddeleri olarak  $Na_2SO_4$  ve  $MgSO_4$ 'ün eklenmesinin akünün şarj ve deşarjına yani performansına nasıl etki edeceği akü testleri ile belirlenecektir.



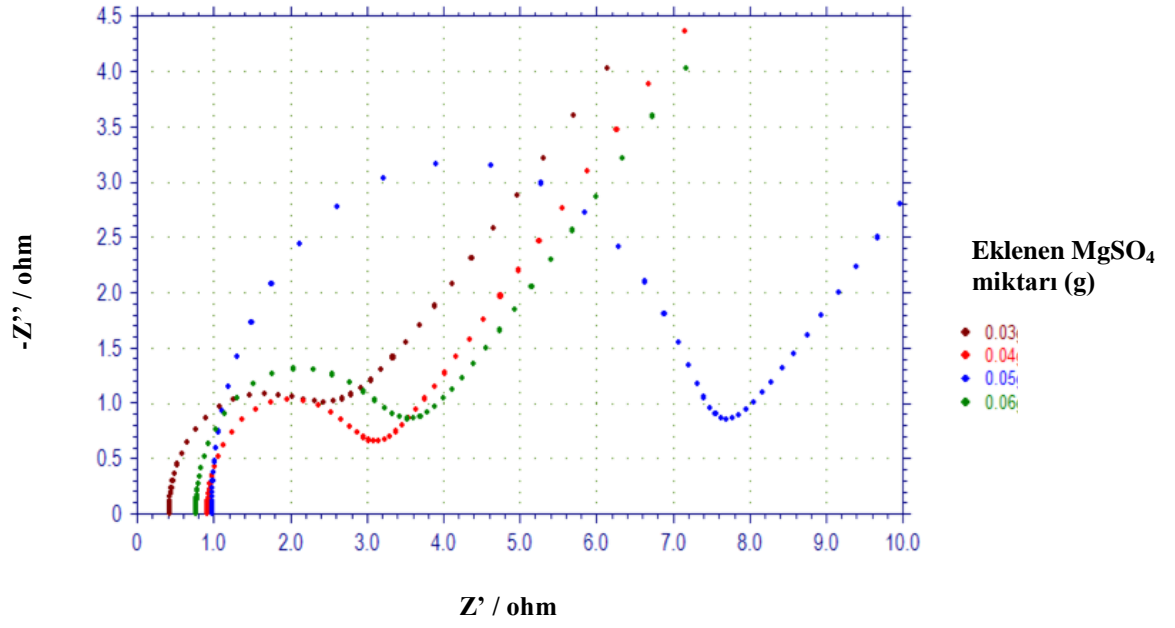
Şekil 4.47. %6  $SiO_2$  içeren  $H_2SO_4$  çözeltisine farklı miktarlarda  $MgSO_4$  eklenmesiyle elde edilen dönüşümlü voltomogramlar.



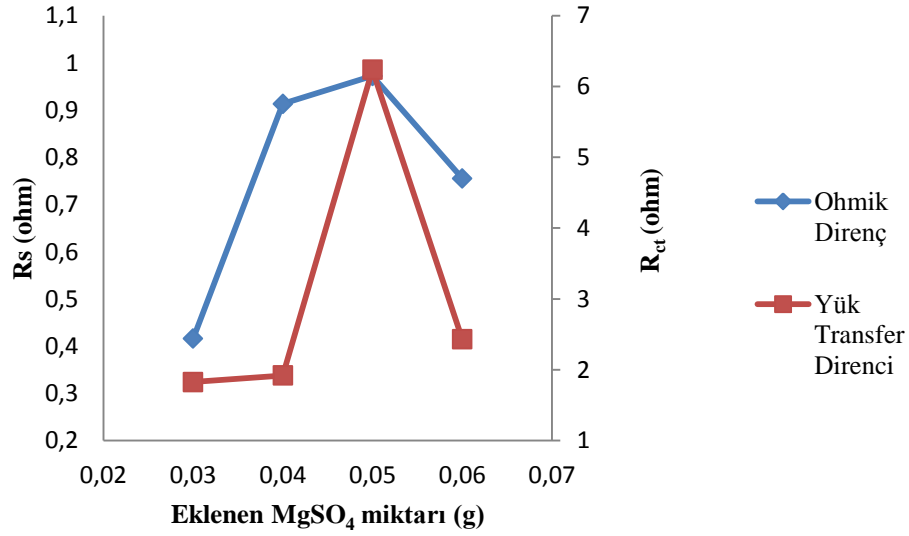
**Şekil 4.48.** %6 SiO<sub>2</sub> içeren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO<sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi değerleri

**Çizelge 4.24.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı oranlarda MgSO<sub>4</sub> eklenerek elde edilen anodik pik potansiyelleri, pik akımları, pik redoks kapasiteleri değerleri

MgSO <sub>4</sub> İlavesi	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
%6 Fumed Silika+ 0.03 g MgSO <sub>4</sub>	-0,905	0,0717	0,2295
%6 Fumed Silika+ 0.04 g MgSO <sub>4</sub>	-0,897	0,0663	0,2367
%6 Fumed Silika+ 0.05 g MgSO <sub>4</sub>	-0,892	0,0597	0,2189
%6 Fumed Silika+ 0.06 g MgSO <sub>4</sub>	-0,907	0,0720	0,2194



Şekil 4.49. %6 SiO<sub>2</sub> içeren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO<sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.50. %6 SiO<sub>2</sub> içeren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine farklı miktarlarda MgSO<sub>4</sub> eklenmesiyle elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

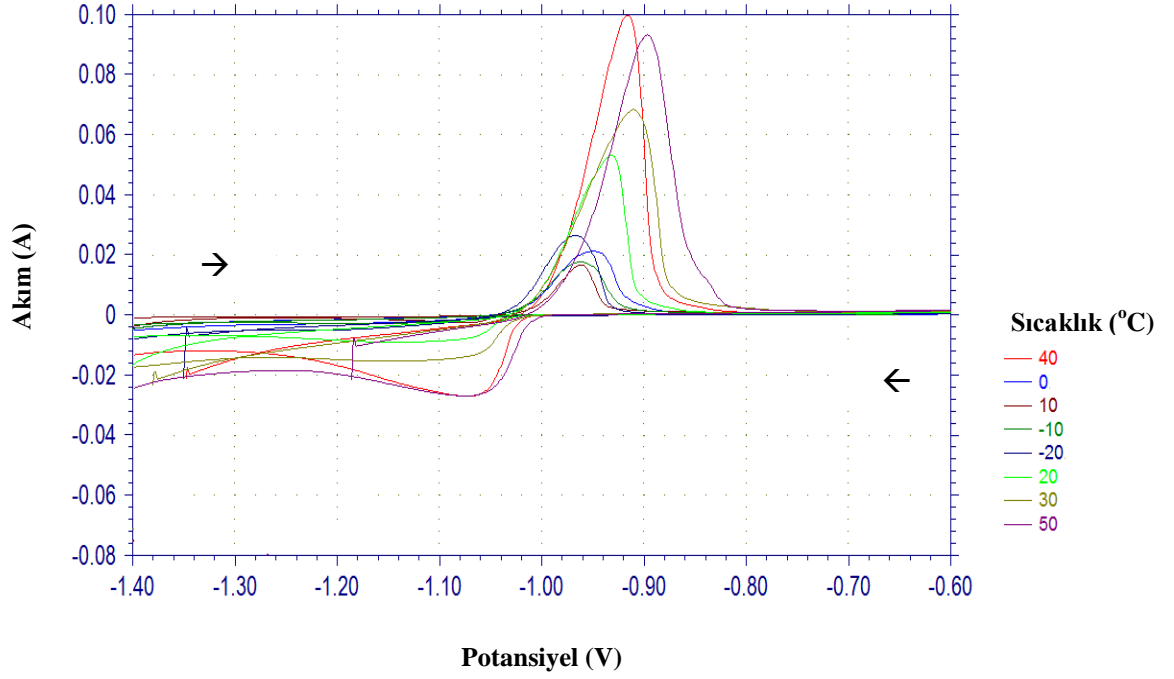
**Çizelge 4.25.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı oranlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

MgSO <sub>4</sub> İlavesi	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
%6 Fumed Silika+ 0.03 g MgSO <sub>4</sub>	0,4161	1,828
%6 Fumed Silika+ 0.04 g MgSO <sub>4</sub>	0,9132	1,920
%6 Fumed Silika+ 0.05 g MgSO <sub>4</sub>	0,972	6,236
%6 Fumed Silika+ 0.06 g MgSO <sub>4</sub>	0,7552	2,430

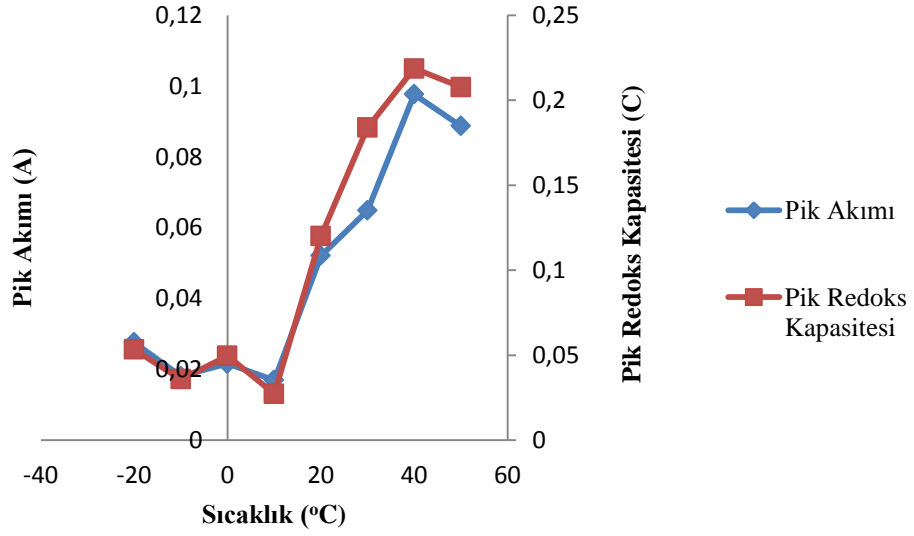
#### 4.12. Sıcaklık Optimizasyonu

Bu çalışmada, %6 fumed silika içeren jel yapısı ve %6 fumed silika ile 1:1 oranında TiO<sub>2</sub> içeren jel yapıları için sıcaklık çalışması yapılmıştır. Çalışma kapsamında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümleri yapılmıştır.

Sıcaklık optimizasyonunun birinci aşamasında, % 6 oranında fumed silika içeren jel yapısı için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, +10, +20, +30, +40 ve +50 °C) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.51’de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda alınan voltamogramlarda önemli değişimler gerçekleşmiştir. Bu çalışma sonucunda, %6’lık fumed silika içeren jel yapısında artan sıcaklıkla beraber anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.52). Bunun sebebi artan sıcaklıkla beraber kurşun ile sülfat iyonu arasındaki reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisinin daha kolay aşılabiliyor olmasıdır.



Şekil 4.51. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar



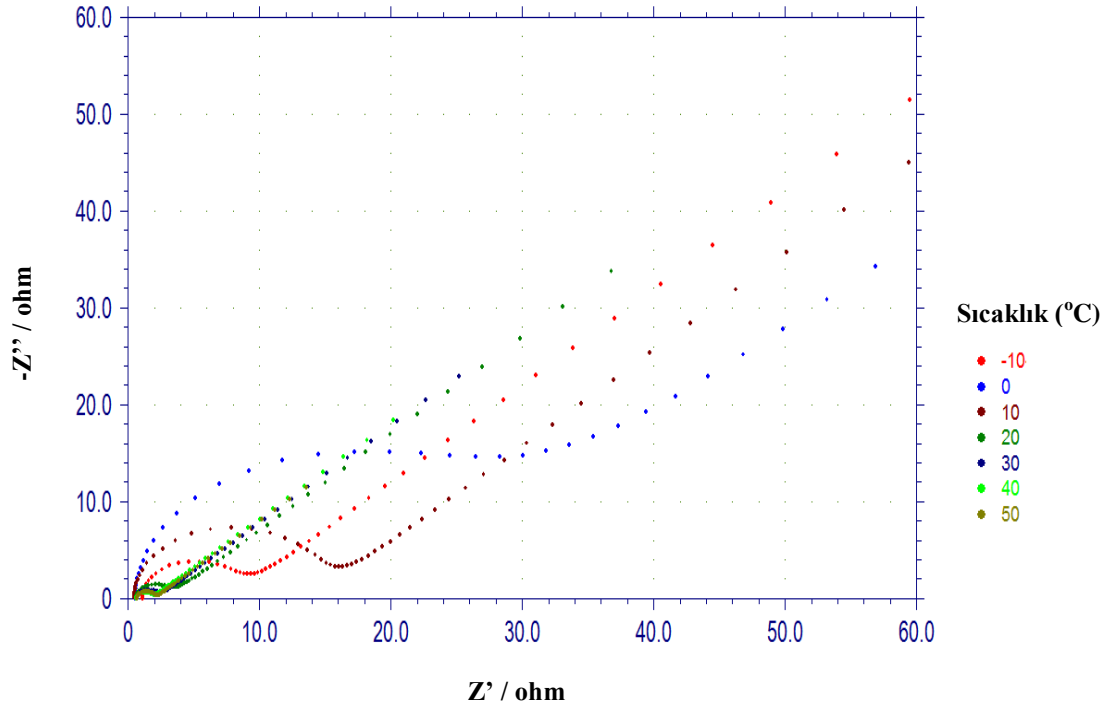
Şekil 4.52. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen pik akımı, ve pik redoks kapasite değerleri

**Çizelge 4.26.** %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen anodik pik gerilimi, pik akımı, ve pik redoks kapasite değerleri

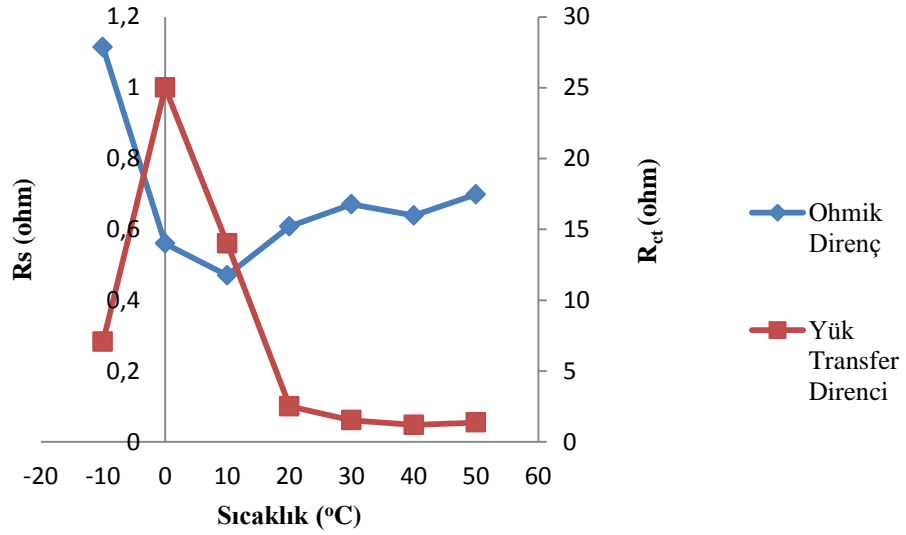
Sıcaklık (°C)	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
-20	-0,968	0,0276	0,0534
-10	-0,963	0,0181	0,0359
0	-0,950	0,0216	0,0496
10	-0,961	0,0170	0,0274
20	-0,932	0,0521	0,1201
30	-0,910	0,0648	0,1839
40	-0,916	0,0976	0,2186
50	-0,897	0,0887	0,2077

% 6 oranında fumed silika içeren jel yapısı için farklı sıcaklıklarda ( -10, 0, +10, +20, +30, +40 ve +50 °C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.53'de verilmiştir.

Artan sıcakla beraber %6'lık fumed silika içeren jel yapısı için  $R_s$  değeri artarken,  $R_{ct}$  değeri düşmüştür (Şekil 4.54).  $R_s$  değerindeki artışın sebebi olarak, artan sıcakla beraber  $PbSO_4$  katısının oluşumunun artması ve ortamdaki iyon miktarının azalması söylenebilir. Bu etki akü ömrünün kısılmasına neden olur ve böylece akünün kendiliğinden deşarjını artırır.



Şekil 4.53. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen empedans spektrumları

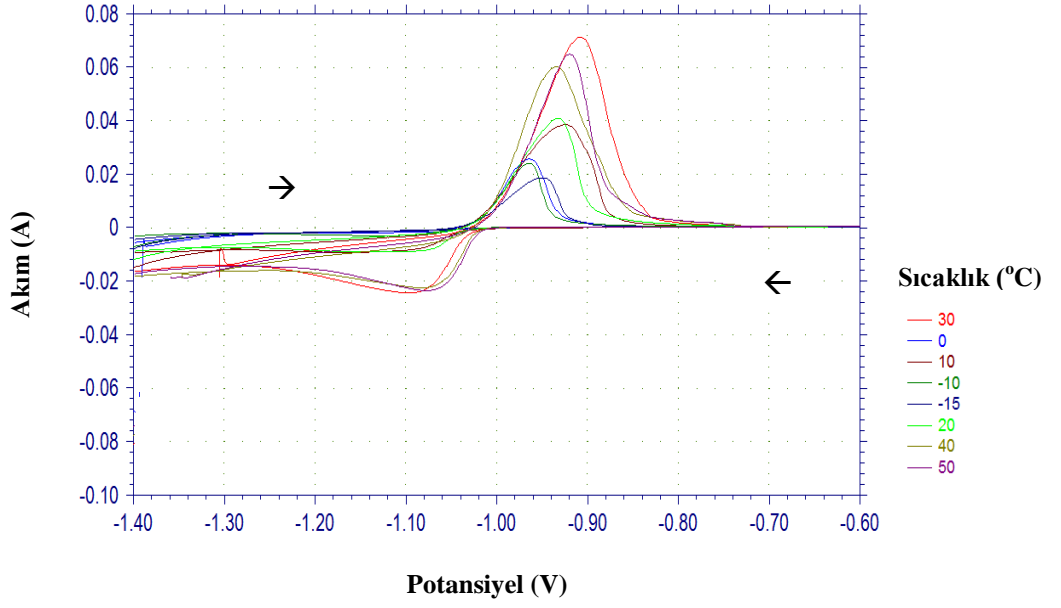


Şekil 4.54. %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

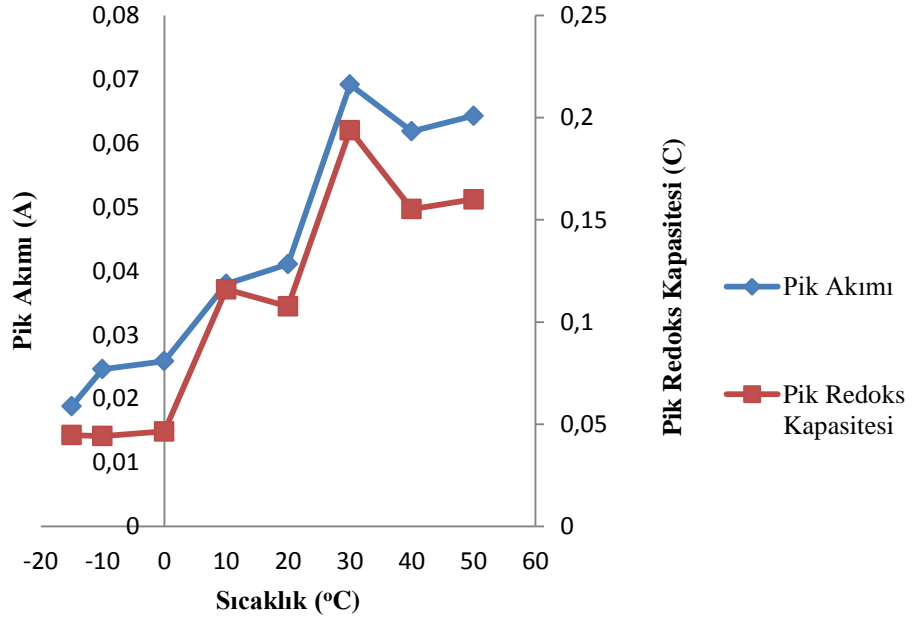
**Çizelge 4.27.** %6'lık fumed silika için farklı sıcaklıklarda (-10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerleri

Sıcaklık (°C)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)
-10	1,114	7,078
0	0,560	25,00
10	0,470	14,00
20	0,608	2,510
30	0,671	1,533
40	0,639	1,198
50	0,699	1,371

Sıcaklık optimizasyonunun ikinci bölümünde %6'lık fumed silika içerisine birebir oranda (1:1)  $TiO_2$  eklenmiş ve anodik pik akımı, anodik pik redoks kapasitesi,  $R_s$ , ve  $R_{ct}$  değerleri incelenmiştir. Karışım için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.55'de görülmektedir. Bu çalışmada, en yüksek anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesine 30 °C'de ulaşılmıştır (Şekil 4.56). Yüksek sıcaklıklarda bu değerlerin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda aküde gözlenen kendiliğinden deşarjı azaltıcı bir etki göstereceğinden önemlidir.



Şekil 4.55. %6'lık fumed silika+TiO<sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (-15, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar



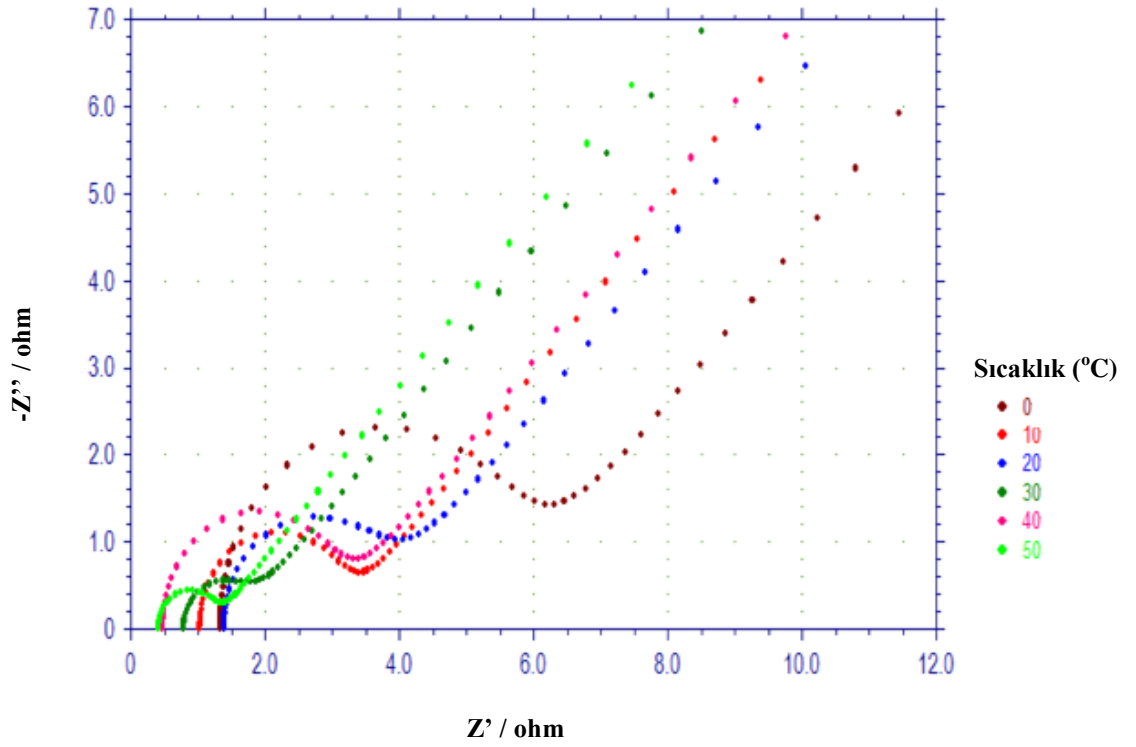
Şekil 4.56. %6'lık fumed silika+TiO<sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (-15, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen pik akımı ve pik redoks kapasite değerleri

**Çizelge 4.28.** %6'lık fumed silika+TiO<sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (-15, -10, 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen anodik pik gerilimi, pik akımı, ve pik redoks kapasite değerleri

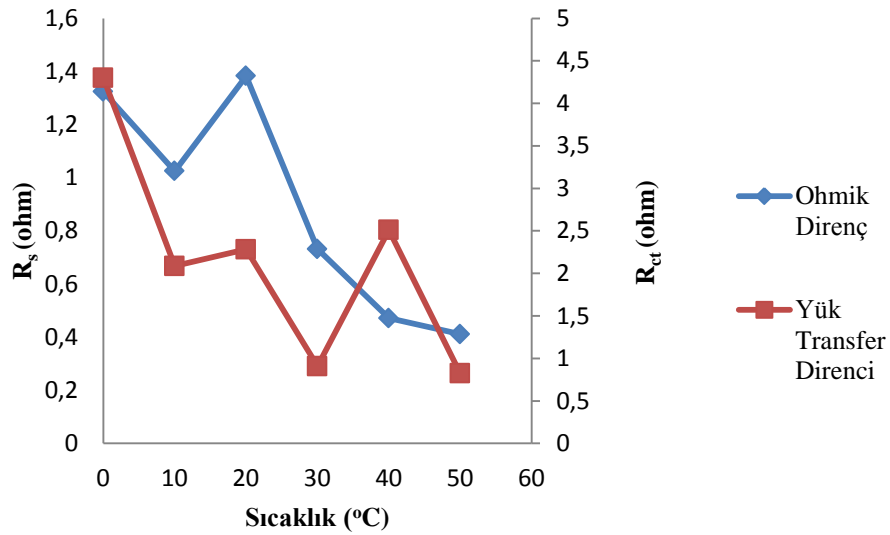
Sıcaklık (°C)	Anodik Pik		
	Ep (V)	Ip (A)	Ah (C)
-15	-0,950	0,0188	0,0447
-10	-0,965	0,0246	0,0442
0	-0,964	0,0259	0,0465
10	-0,925	0,0379	0,1160
20	-0,933	0,0410	0,1076
30	-0,908	0,0692	0,1938
40	-0,935	0,0619	0,1552
50	-0,920	0,0643	0,1600

%6'lık fumed silika içerisine TiO<sub>2</sub> eklenen karışım için elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.57'de görülmektedir.

R<sub>s</sub> değeri artan sıcaklıkla azalırken R<sub>ct</sub> değeri artmaktadır. R<sub>ct</sub> değerinin yüksek sıcaklıklarda yüksek olması da kendiliğinden deşarj reaksiyonun gerçekleşme eğiliminin daha düşük olacağına bir göstergesidir. Sadece fumed silika içeren jelden farklı olarak TiO<sub>2</sub> içeren jelin artan sıcaklıkla gösterdiği bu davranış TiO<sub>2</sub> katkısının yüksek sıcaklıklarda çalıştırılan akülerin performansı için olumlu bir etki yaratacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.57. %6'lık fumed silika+TiO<sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen empedans spektrumları



Şekil 4.58. %6'lık fumed silika+TiO<sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

**Çizelge 4.29.** %6'lık fumed silika+TiO<sub>2</sub> için farklı sıcaklıklarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen R<sub>s</sub> ve R<sub>ct</sub> değerleri

Sıcaklık (°C)	R <sub>s</sub> (ohm)	R <sub>ct</sub> (ohm)
0	1,324	4,298
10	1,025	2,087
20	1,383	2,282
30	0,731	0,909
40	0,471	2,510
50	0,411	0,822

#### 4.13. Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

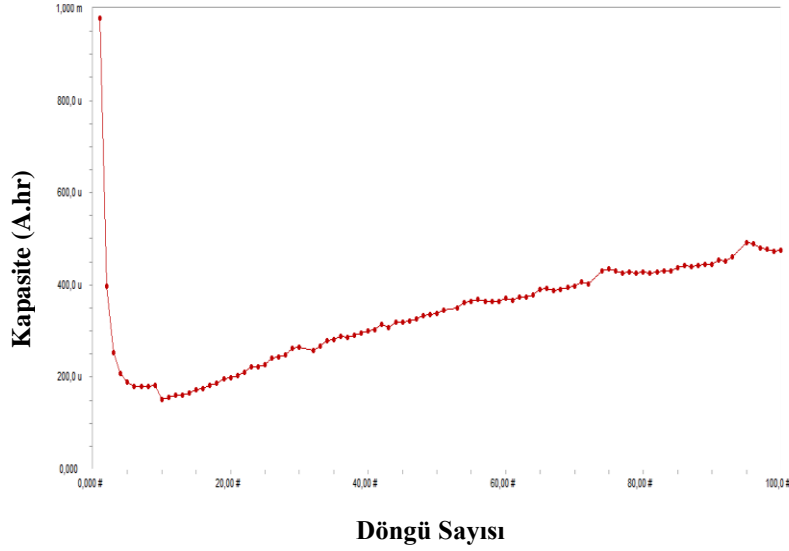
Fumed silika ve katkı maddeleri eklenerek hazırlanan jel sistemleri ile yapılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları sonuçlarına göre belirlenen optimum formülasyonlar Çizelge 4.30'da gösterildiği gibidir. Yapılan şarj deşarj testleri belirlenen optimum formülasyonlar için yapılmıştır.

Yapılan tüm testlerde akü sistemleri 1,75-2,15 volt aralığında şarj ve deşarj edilmiştir. Şarj edilirken sisteme 0,01 A, deşarj edilirken ise 0,025 A akım uygulanmıştır. Döngü sayısı ise yine tüm ölçümlerde 100 olarak belirlenmiştir.

Bu deneyler sonucunda elde edilen deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.59-4.68).

Kütlece % 30 oranında sülfürik asit çözeltisi içeren akü sistemi için elde edilen deşarj kapasitesi eğrisi Şekil 4.59' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ilk 10 döngüde deşarj kapasitesinde büyük oranda düşme gözlenirken daha sonraki döngülerde küçük artışlar olmuştur. Ancak jel elektrolit sistemleri hazırlanarak yapılan testlere göre sadece sülfürik asit içeren (kütlece %30) sistemde deşarj kapasitesi değeri beklenildiği gibi küçük bir değer (0,500 mAh) çıkmıştır. Bu durumun oluşmasının sebebi; yapılan hızlı şarj ve deşarjda jel sistemlerinin elektrolit ile elektrotlar arasındaki reaksiyonu daha kontrollü bir şekilde gerçekleştiriyor olmasıdır. İyonlar üç boyutlu silika yapısı içerisinde homojen

olarak dağıldığından diğer bir deyişle absorplandığından elektrot yüzeyine difüzyonları jel elektrolit sisteminde daha kontrollü gerçekleşmektedir. Özellikle, kütlece %6 oranında fumed silika içeren jel elektrolit sisteminin deşarj kapasitesi değeri sadece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit sisteminden yaklaşık olarak 6-7 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir.



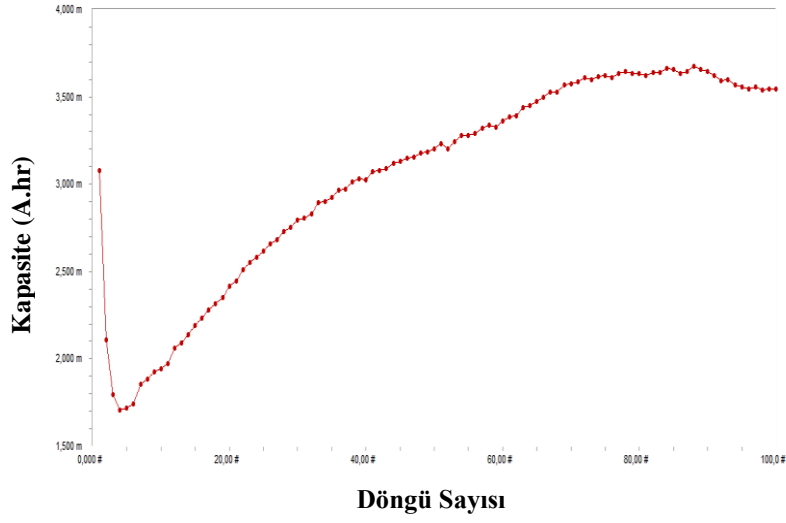
Şekil 4.59. %30'luk sülfürik asit çözeltisi ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilen deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

Kütlece %6 oranında fumed silika içeren % 30'luk sülfürik asit çözeltisi ile hazırlanmış jel elektrolit sistemi için elde edilen deşarj kapasitesi eğrisi Şekil 4.60' de görülmektedir. Denemesi yapılan elektrolit sistemleri içerisinde en yüksek kapasiteye (yaklaşık 3.5 mAh) sadece fumed silika içeren jel sisteminde ulaşılmıştır. Jel sistemlerde iyonlar jel yapı içerisinde hapsedildiklerinden elektrot yüzeyine erişimleri kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Bu sebeple jel sistemi için elde edilen deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisinde ilk 10 döngüde meydana gelen deşarj kapasitesi düşüşü % 30'luk sülfürik asit içeren sisteme göre oldukça sınırlıdır. Sonraki döngülerde % 30'luk sülfürik asit çözeltisinin aksine başlangıç kapasite değerinden (yaklaşık 3 mAh) yüksek bir değere ulaşılmıştır (yaklaşık 3,5 mAh).

**Çizelge 4.30.** Dönüşümü voltmetri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak belirlenen optimum değerler.

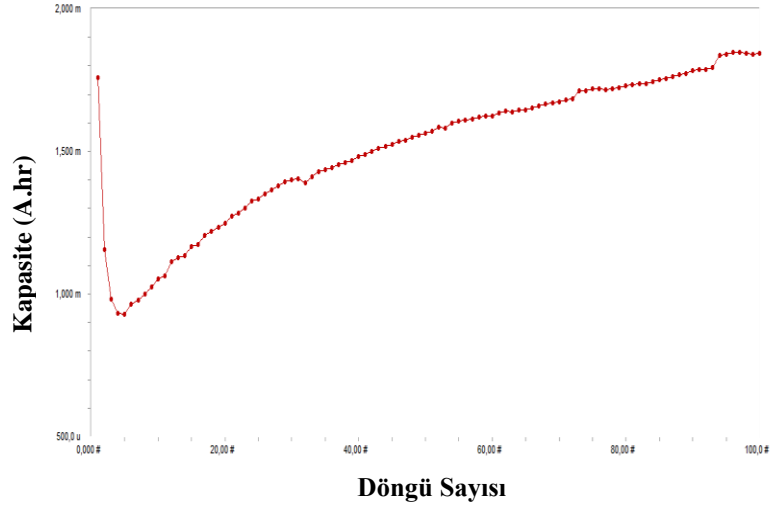
<b>Maddeler</b>	<b>Optimum Formülasyonlar*</b>
Sülfürik Asit, (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Kütlece % 30'luk Çözelti
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Sodyum Sülfat, (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem + 0,25 g Sodyum Sülfat
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Magnezyum Sülfat, (MgSO <sub>4</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem + 0,04 g Magnezyum Sülfat
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Alüminyum Oksit, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika ile kütlece 1:1 oranında alüminyum oksit içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Titanyum (IV) Oksit, (TiO <sub>2</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika ile kütlece 1:0,75 oranında alüminyum oksit içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Boroksit, (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika ile kütlece 1:0,75 oranında alüminyum oksit içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Alüminyum Oksit, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + Titanyum (IV) Oksit, (TiO <sub>2</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika ile kütlece 1:1:1 oranında alüminyum oksit ve titanyum oksit içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Alüminyum Oksit, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + Boroksit, (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika ile kütlece 1:1:0,25 oranında alüminyum oksit ve boroksit içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem
Fumed Silika, (SiO <sub>2</sub> ) + Alüminyum Oksit, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + Titanyum (IV) Oksit, (TiO <sub>2</sub> ) + Boroksit, (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Kütlece % 6 oranında fumed silika ile kütlece 1:1:1:0,5 oranında alüminyum oksit, titanyum oksit ve boroksit içeren kütlece % 30 sülfürik asit kullanılarak hazırlanan sistem

\* Tüm elektrolit sistemleri için hesaplamalar 17,4 mL sülfürik aside göre yapılmıştır. Şarjdeşarj-testlerinde oranlar değişmemekle beraber asit hacmi 30 mL olarak kullanılmıştır.



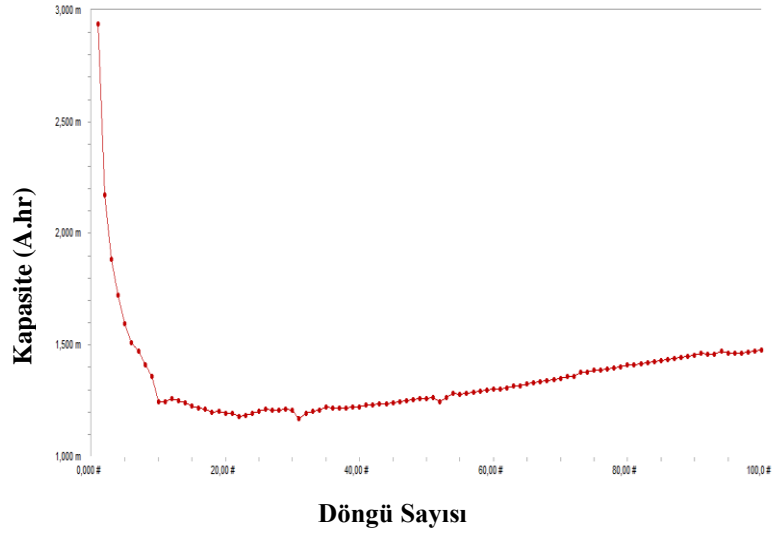
**Şekil 4.60.** %6 Fumed silika elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

% 6 Fumed silika + TiO<sub>2</sub> içeren jel elektrolit sistemi için elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi Şekil 4.61’te verilmiştir. Bu çalışma sonucuna göre; TiO<sub>2</sub> katkısı ile edilen jel sistemi için elde edilendeşarj kapasitesi değeri sadece sülfürik asit içeren akü sistemine göre daha iyi bir sonuç vermekte beraber (yaklaşık 2 mAh), %6 fumed silika içeren sisteme göre yaklaşık % 30 daha düşük birdeşarj kapasitesi değeri göstermiştir. Bu durum, sistemindeki katı madde miktarı artışına bağlı olarak iç direncin artması sonucu kapasitenin azalması nedeniyle gözlenmiş olabilir. Ancak 100. döngüde dahi kapasitesinin artma yönünde eğilim göstermesi akü performansının geliştirilmesi açısından önemlidir.



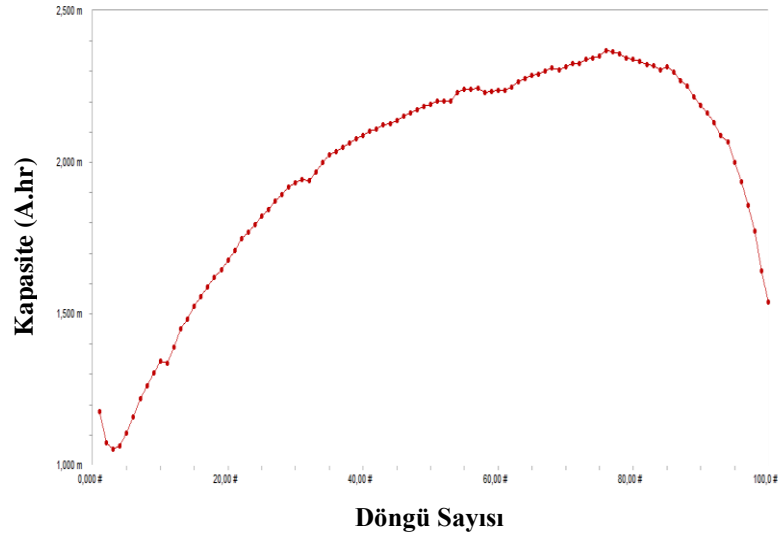
**Şekil 4.61.** %6 Fumed silika+ TiO<sub>2</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

% 6 Fumed silika + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren jel elektrolit sistemi için elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi Şekil 4.62’te verilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı grafiğine göre; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı sadece sülfürik asit içeren akü sistemine göre daha iyi bir sonuç vermiştir. %6 fumed silika içeren sisteme göre ise ilk döngülerinde birbirlerine yakın bir kapasite değeri (yaklaşık 3 mAh) gözlenmiştir. Ancak ilerleyen döngülerde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren jel elektrolit sisteminin kapasite değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu keskin kapasite azalmasına sebep olarak yapılan şarj vedeşarj testlerinin olması gösterilebilir. Hızlı şarj vedeşarj kapasitenin kısa bir sürede azalmasına sebep olan bir etkidir. Ancak denenecek sistem sayısının çok olması nedeniyle tüm denemelerde hızlı şarjdeşarj tekniği kullanılmıştır.



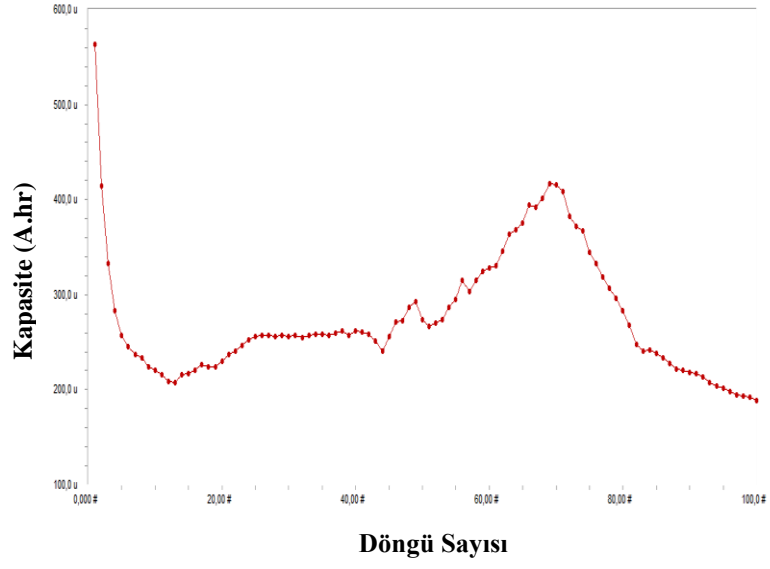
**Şekil 4.62.** %6 Fumed silika+ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

% 6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren jel elektrolit sistemi için elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi Şekil 6.63'te verilmiştir. Bu araştırma sonucuna göre; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı sülfürik sadece sülfürik asit içeren akü sistemine göre daha iyi bir sonuç (yaklaşık 2,5 mAh) vermiştir. Diğer jel sistemlerinden farklı olarak bu denemede 100 döngü sonucunda sistemindeşarj kapasitesindeki artış durmuş ve bu değerden sonra bir azalış eğilimi gözlenmiştir. 100. Döngü sonucundaki kapasite değeri ilk döngüdeki değere yaklaşmıştır. CV sonuçlarına göre en düşük kapasite ve pik akımı değeri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı yapılarak hazırlanan jel elektrolit sisteminde gözlenmiştir. Deşarj kapasitesinin düşük olması ve 100 döngü içerisinde bu değer azalma eğilimini göstermesinin nedeni ise, üç boyutlu yapı içerisinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün girmesiyle beraber elektrolitin hapsedilme şekli ve miktarının değişmesi ve bunun sonucu olarak da iç dirençteki artışa bağlı olarak akü performansının düşüşü gösterilebilir.

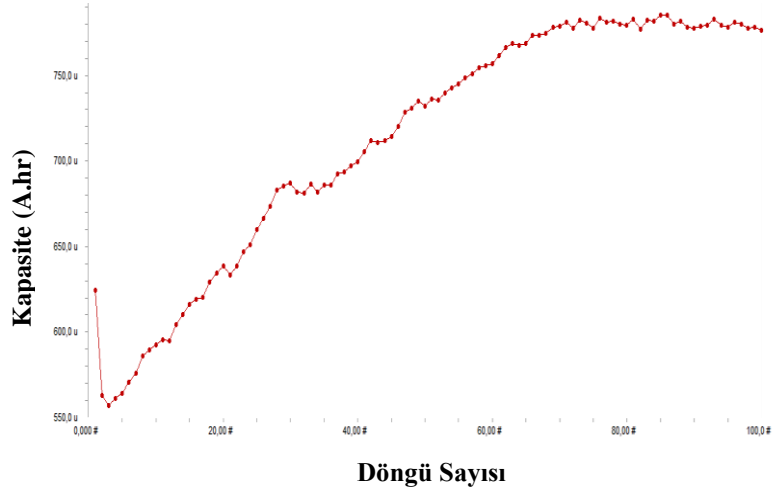


**Şekil 4.63.** %6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

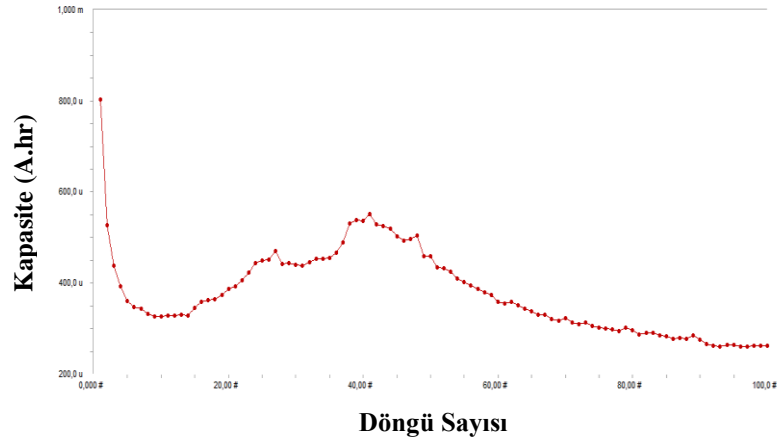
% 6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, ve % 6 Fumed silika+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren jel elektrolit sistemleri için elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrileri sırasıyla Şekil 6.64, Şekil 6.65 ve Şekil 6.66'da gösterildiği gibidir. Bu jel sistemleri için yapılandeşarj kapasitesi döngü sayısı deneyi sonuçları göre elektrolit sistemlerinin kapasite değerlerinin sadece sülfürik asit içeren jel sisteminde elde edilen kapasite değerleri ile yaklaşık olarak aynı olduğu saptanmıştır. Bu durum jel sistemlerinin hazırlanması sırasında eklenen katkı maddelerinin miktarlarının fazla olması sebebiyle sistemin daha viskoz bir hale gelmesi ve fumed silika ile oluşturulan üç boyutlu yapının oluşturulamaması ile açıklanabilir. Ayrıca yapı içerisinde artan katı madde miktarı sebebiyle sistemin çözelti direncinin artmış olması da bu jel sistemleri için hızlı şarj-deşarjdadeşarj kapasitesinin düşük bir değere sahip olmasına sebep olmuş olmalıdır.



Şekil 4.64. %6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi



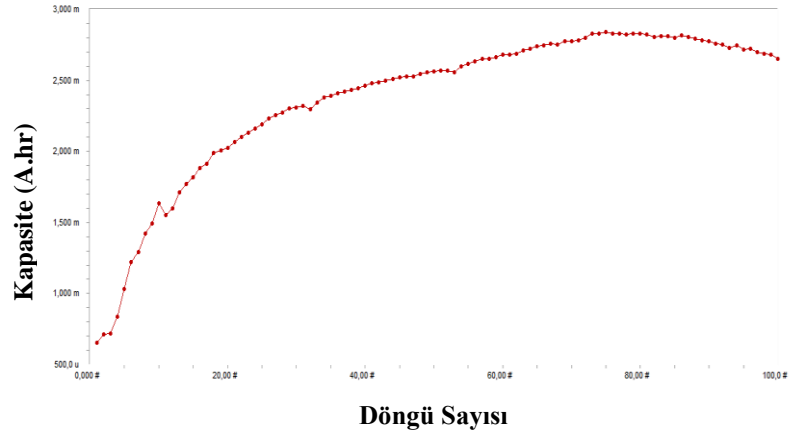
Şekil 4.65. %6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +TiO<sub>2</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi



**Şekil 4.66.** %6 Fumed silika+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>+ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

% 6 Fumed silika+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumed silika içeren jel elektrolit sistemi için elde edilendeşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi Şekil 4.67' da verilmiştir. Bu çalışmada, diğer atkı maddelerin eklenmesiyle elde edilen sonuçlardan farklı olarak ilkdeşarj kapasitesinden itibaren kapasitede keskin bir artış gözlenmektedir. Ayrıca 100. döngü sonucundadeşarj kapasitesindeki değişimin istikrarlı olduğu gözlenmiştir. Burada elde edilen yaklaşık 3 mAhdeşarj kapasitesi % 6 fumed silika içeren jel sistemine yakın bir değerde olup farklı olarak da yine kapasitedeki artış ilk döngüden itibaren gerçekleşmektedir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddesi akülerde yeniden şarj edilebilirliği artırmaktadır. Bu maddenin akünün yeniden şarj edilebilirliğine olan etkisi sert-yumuşak asit-baz kavramları ile açıklanabilir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlanabilirliği düşük olan, atom, molekül ve iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulamayan ve elektron göçü kolay olan, polarlanabilirliği yüksek olan, atom, molekül ve iyonları tanımlamaktadır (Özkar ve Tunalı, 2009). Eklenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddesi çözünerek çözelti ortamına geçmektedir. Sert asit-baz kavramı gereği az miktarda ortamda çözünmüş halde bulunan ve sert asit olarak nitelendirilen Na<sup>+</sup> iyonu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları ile reaksiyona girmeyi tercih etmekte ve bu kapsamda elektrot yüzeyinde bulunan PbSO<sub>4</sub> katısının çözünürlüğünün arttığı

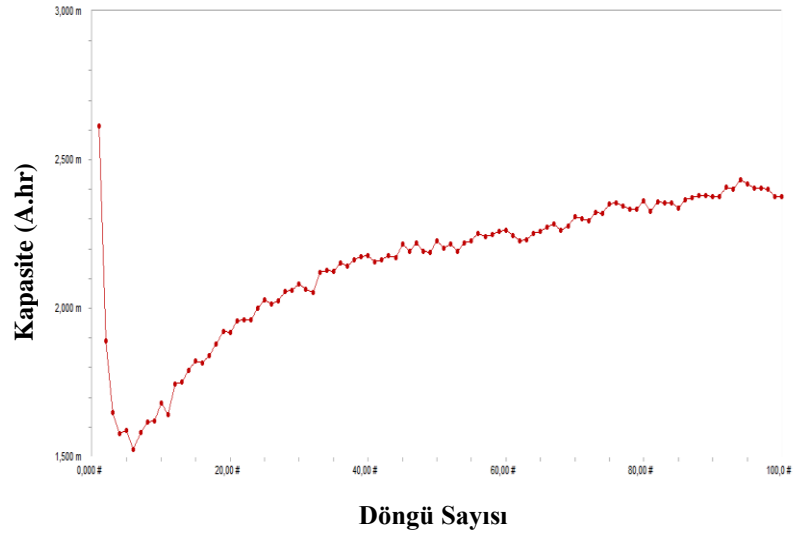
düşünülmektedir. Bu etki ortama çok miktarda bulunan  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonunun ortak iyon etkisiyle  $\text{PbSO}_4$  katısının çözünürlüğünü azaltıcı davranışından daha etkin olmaktadır. Bu durum elde edilen deşarj kapasitesi grafiği (Şekil 4.67) ile de desteklenmektedir ve ilk döngüden itibaren deşarj kapasitesinin değerinin keskin bir şekilde arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.67.** %6 Fumed silika+  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilen deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

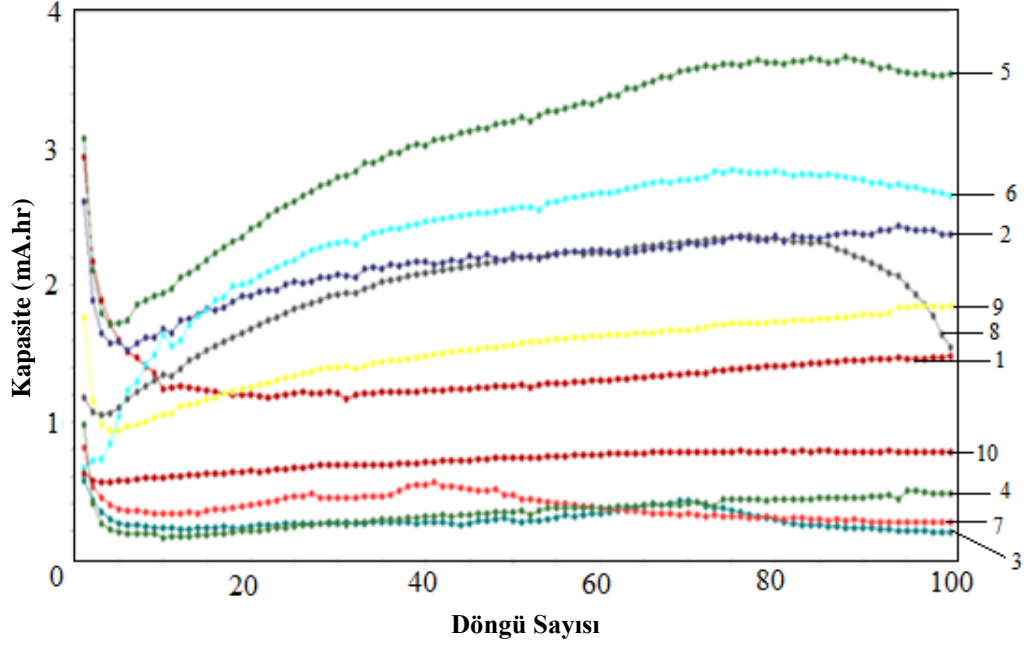
% 6 Fumed silika+  $\text{MgSO}_4$  fumed silika içeren jel elektrolit sistemi için elde edilen deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi Şekil 4.68’de verilmiştir. Elde edilen deşarj kapasitesi sonuçlarına göre, elektrolit sistemine  $\text{MgSO}_4$  maddesinin eklenmesi de akü performansına katkı sağlamış ve kapasite değeri sülfürik aside göre daha yüksek bir değerde gözlenmiştir (yaklaşık 2,5 mAh). Bu değer sadece sülfürik asit içeren sistemin deşarj kapasitesi değerinden yaklaşık olarak 3 kat daha fazladır. Bu kapasite değerinin 75. döngüden itibaren kararlı kaldığı görülmüştür. Eklenen  $\text{MgSO}_4$  maddesinin de akünün yeniden şarj edilebilirliğini artırıcı yönde etki gösterdiği bilinmektedir. Ortamda çözülmüş halde bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının elektrot yüzeylerinde oluşan  $\text{PbSO}_4$  katısının çözünürlüğü artırıcı yönde etki göstereceği düşünülmektedir. Bu kapsamda sert bir asit olan  $\text{Mg}^{2+}$  iyonu ile sert bir baz olan  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının reaksiyonu  $\text{Pb}^{2+}$  ile  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının gerçekleştireceği reaksiyondan daha istekli olmakta ve  $\text{PbSO}_4$  katısının çözünürlüğü artmaktadır. Bu etki ortamda çok fazla miktarda bulunan

$\text{SO}_4^{2-}$  iyonunun ortak iyon etkisiyle  $\text{PbSO}_4$  katısının çözünürlüğünü azaltıcı davranışından daha etkin olmaktadır. Deşarj kapasitesindeki değişim (Şekil 4.68) bu sonucu destekler nitelikte olup 100. döngü sonunda dahi sistemin deşarj kapasitesi değerinde bir azalma görülmemektedir.



**Şekil 4.68.** %6 Fumed silika+  $\text{MgSO}_4$  elektrolit ile hızlı şarj-deşarj testi sonucu elde edilen deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrisi

Bu tez çalışması kapsamında optimum formülasyonlar belirlenerek hazırlanan tüm elektrolit sistemleri için yapılan deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrilerinin üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.69.'da gösterildiği gibidir.



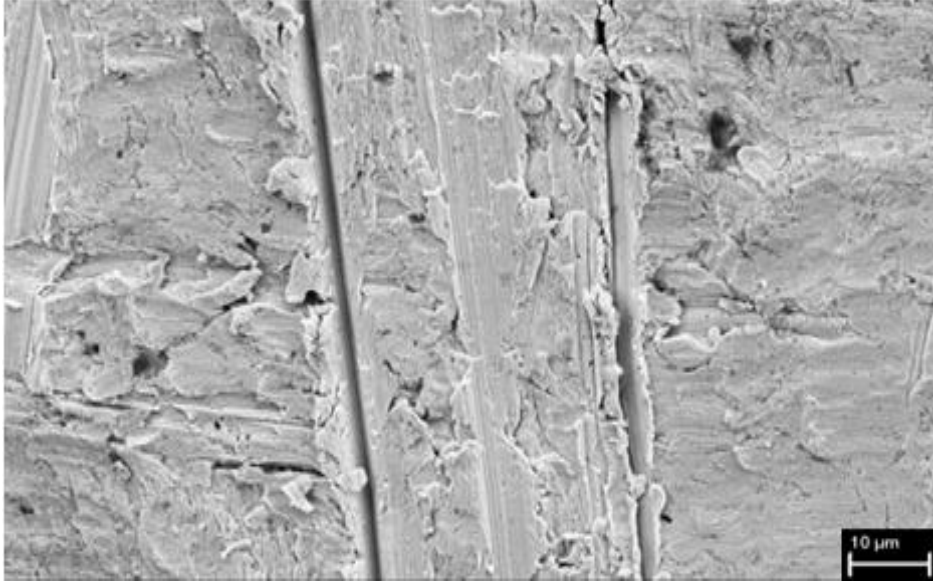
Şekil 4.69. Hazırlanan elektrolit sistemlerinin deşarj kapasitesi-döngü sayısı eğrileri.

(1: Fumed Silika ( $\text{SiO}_2$ ) + Boroksit, ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 2: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Magnezyum Sülfat, ( $\text{MgSO}_4$ ), 3: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Alüminyum Oksit, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + Boroksit, ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 4: Sülfürik Asit, ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 5: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ), 6: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Sodyum Sülfat, ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 7: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Alüminyum Oksit, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + Titanyum (IV) Oksit, ( $\text{TiO}_2$ ) + Boroksit, ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 8: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Alüminyum Oksit, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 9: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Titanyum (IV) Oksit, ( $\text{TiO}_2$ ), 10: Fumed Silika, ( $\text{SiO}_2$ ) + Alüminyum Oksit, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + Titanyum (IV) Oksit, ( $\text{TiO}_2$ ))

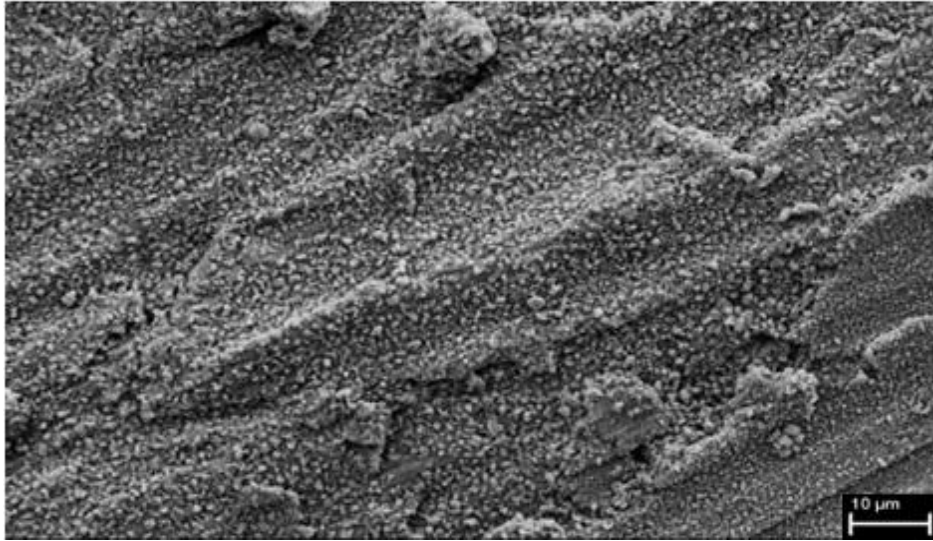
## 5. ELEKTROTLARIN SEM GÖRÜNTÜLERİ

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında optimum jel formülasyonunu belirlemek amacıyla çalışma elektrotu olarak  $0,5 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip kurşun kullanılmıştır. Yapılan çalışma sırasında elektrot yüzeyinde Pb/PbSO<sub>4</sub> dönüşümü nedeni ile değişim meydana gelmiş ve bu değişimi incelemek amacıyla elektrotun dönüşümlü voltametri çalışması öncesi ve sonrasında taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınmıştır.

a)



b)

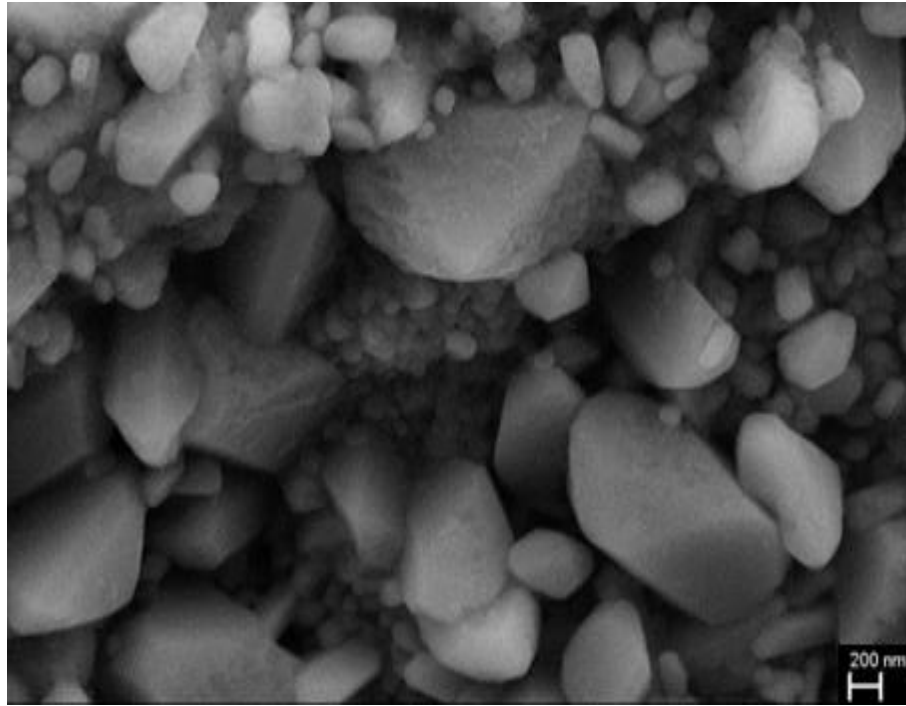


Şekil 5.1. Kurşun elektrodun a) CV öncesi 1000x ve b) CV sonrası görüntüleri

a)



b)

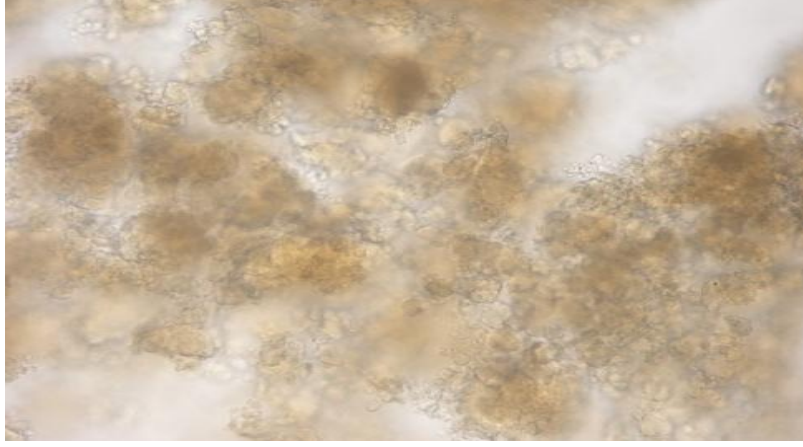


Şekil 5.2. Kurşun elektrodun a) CV öncesi 20000x ve b) CV sonrası 20000x görüntüleri

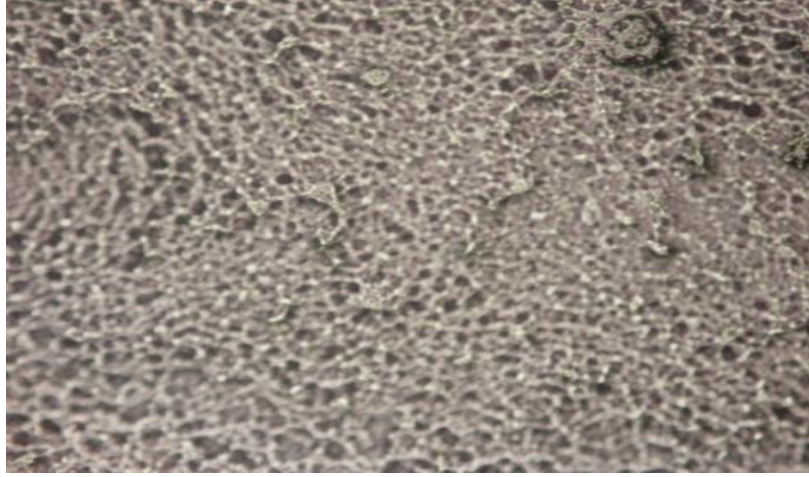
## 6. JEL ELEKTROLİTLERİN OPTİK MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ

Hazırlanan jel elektrolit sistemlerinde jelleşme öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri alınmış ve değişim incelenmiştir. Bu bağlamda elektrokimyasal yöntemlerle optimum derişimleri belirlenen jel formülasyonları hazırlanmış ve optik mikroskop ile 10x büyütme oranında görüntüler alınmıştır.

a)



b)



**Şekil 6.1.** Kütlece % 6 fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütmeli görüntüler

a)

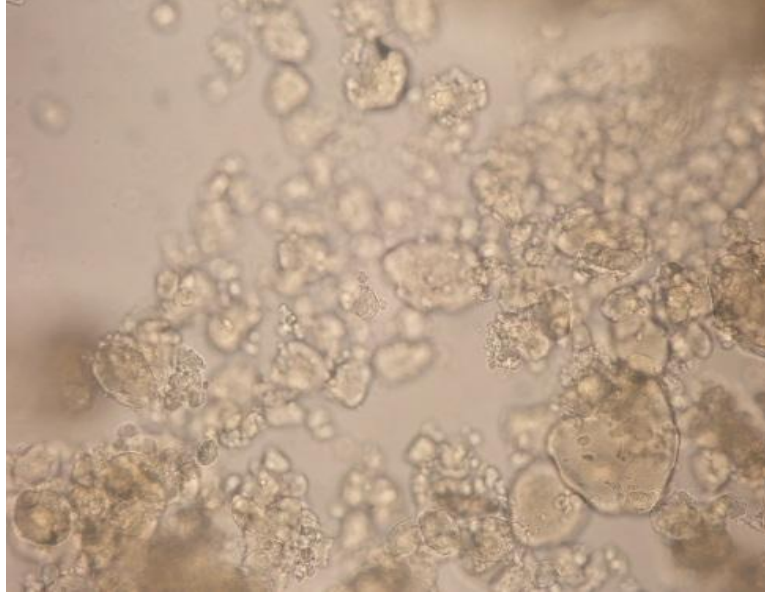


b)

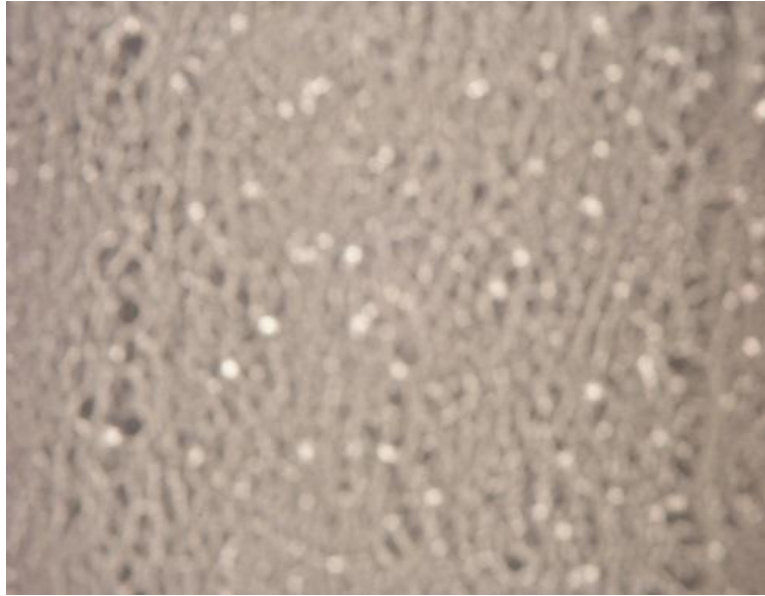


**Şekil 6.2.** Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)

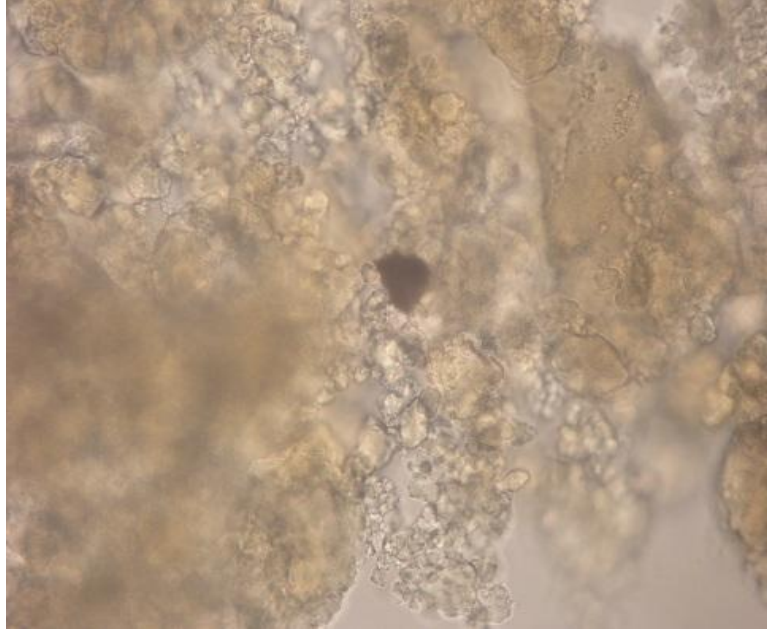


b)

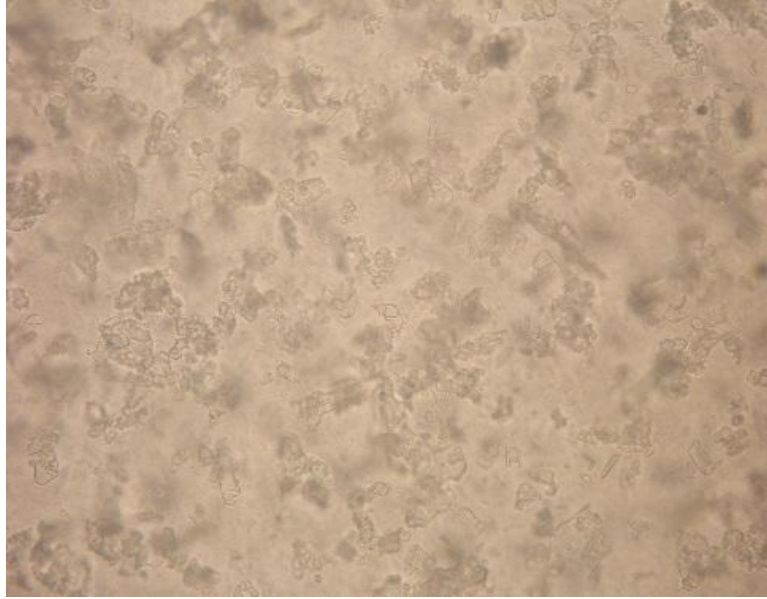


Şekil 6.3. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:0,75 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)

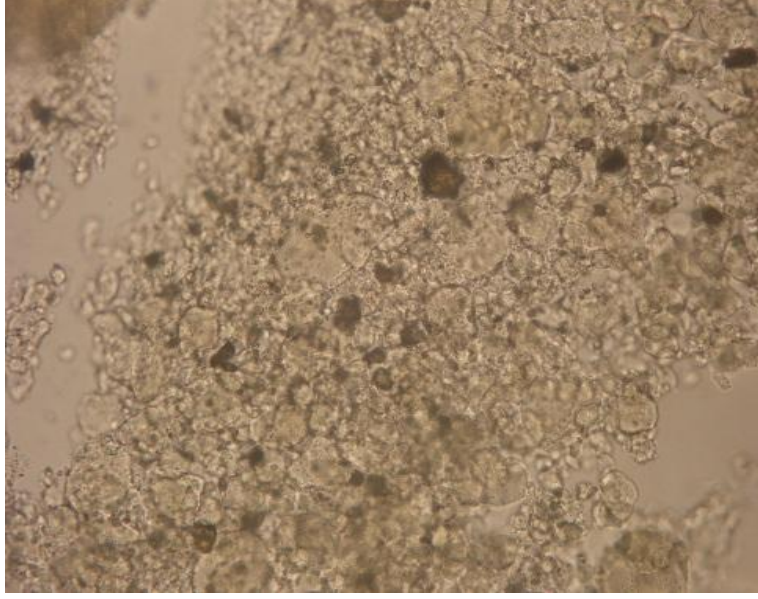


b)

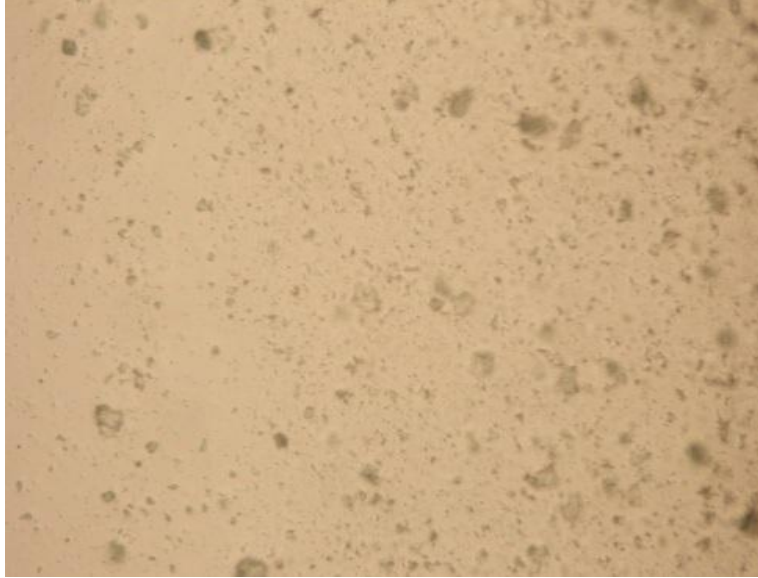


**Şekil 6.4.** Kütlece % 6 fumed silika ile 1:0,75 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)

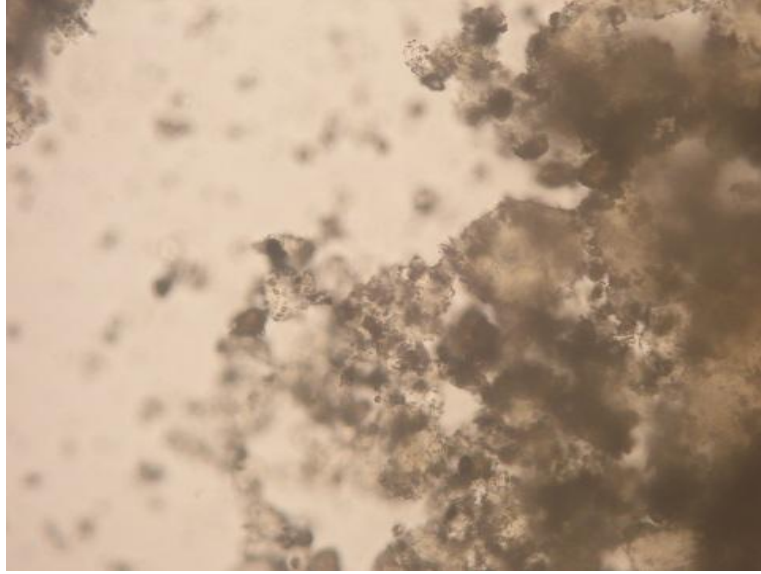


b)

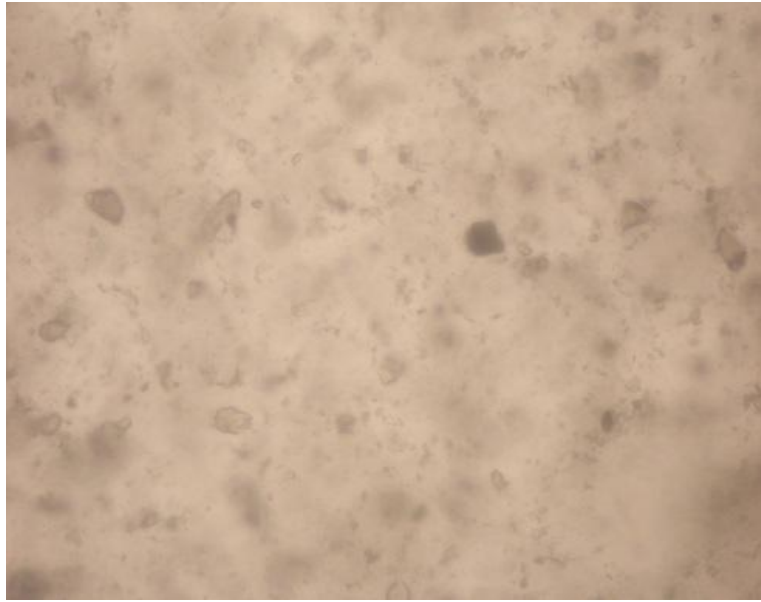


Şekil 6.5. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1:1 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)

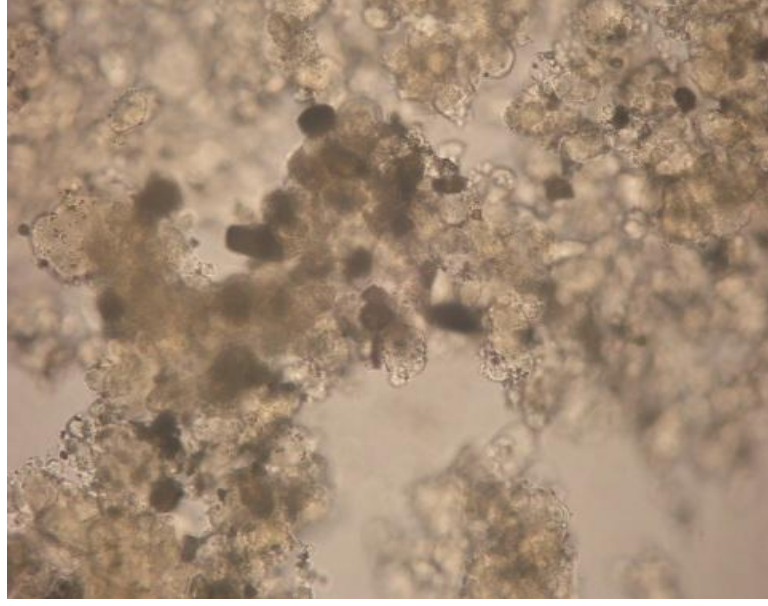


b)

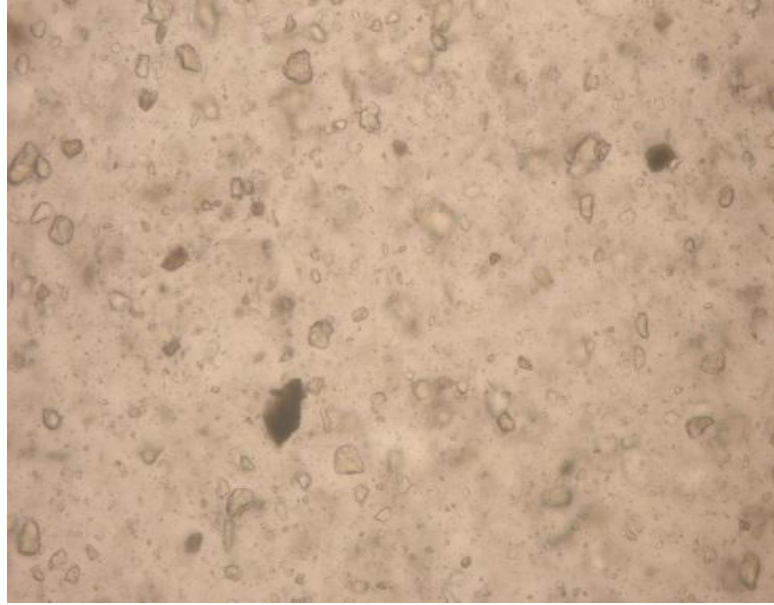


Şekil 6.6. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1:0,25 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)

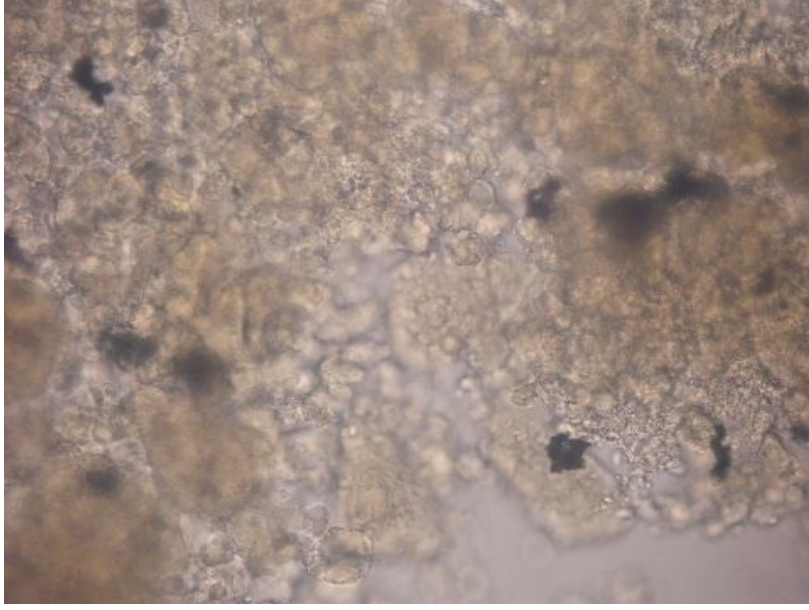


b)

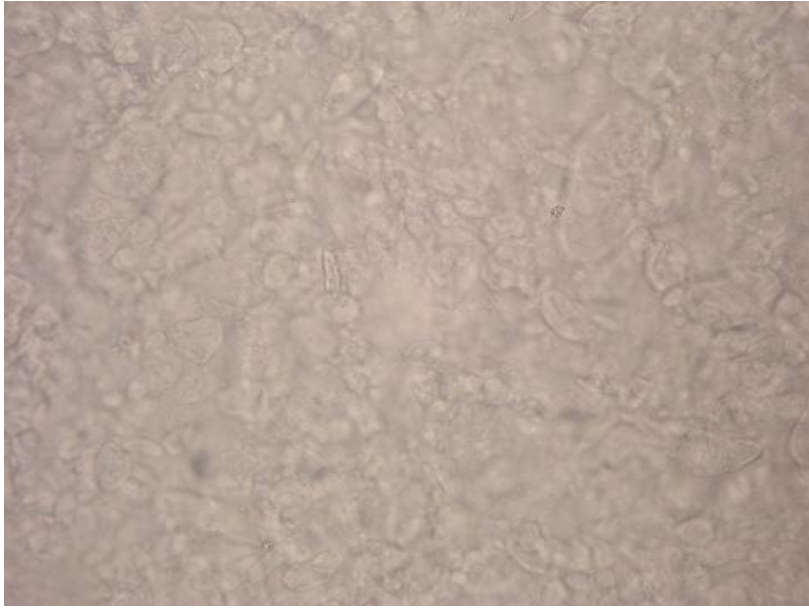


Şekil 6.7. Kütlece % 6 fumed silika ile 1:1:1:0,5 oranında hazırlanan  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$  elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)

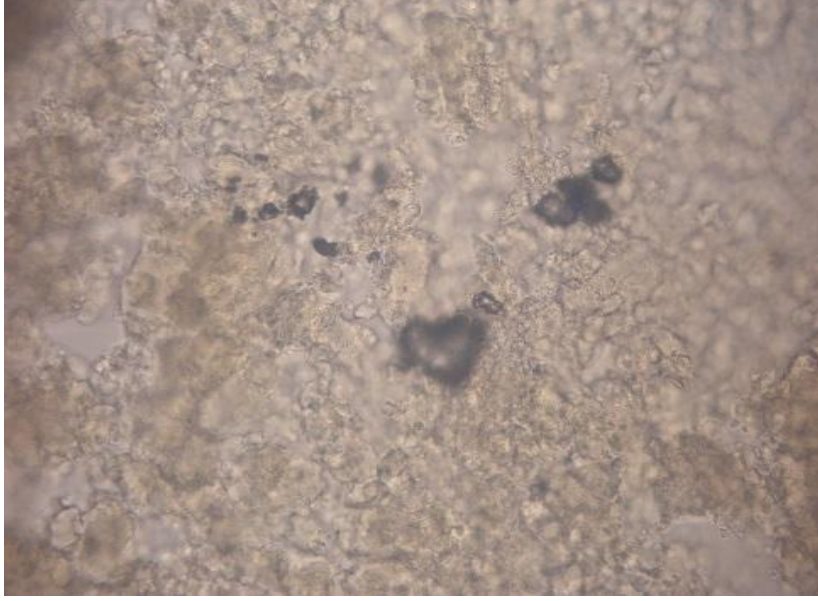


b)



**Şekil 6.8.** Kütlece % 6 fumed silika karışımına 0,04 g  $MgSO_4$  eklenerek hazırlanan elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

a)



b)



**Şekil 6.9.** Kütlece % 6 fumed silika karışımına 0,25 g  $MgSO_4$  eklenerek hazırlanan elektrolit sistemine ait a) jelleşme öncesi ve b) jelleşme sonrası 10x büyütme görüntüleri

Hazırlanan jel elektrolit sistemlerinin jelleşme öncesi ve sonrası görüntüleri incelendiğinde görülmektedir ki jelleşme ile beraber katkı maddeleri sistem içerisinde homojen olarak dağılmakta ve gözenekli sistemler oluşmaktadır.

## 7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

VRLA akü sistemlerinde kullanılan jel elektrolit sistemleri üzerine birçok çalışma yapılmış ve bu kapsamda yapılan çalışmaların büyük kısmı patent alınarak ticari ürünlere dönüştürülmüştür (Varma 1980, Misra ve Noveske, 1994, Anonim 2006). Bu kapsamda alınan patentler arasında fumed silikanın jelleşme ajanı olarak kullanıldığı jel elektrolit sistemi en yaygın kullanılan elektrolit sistemlerini oluşturmaktadır. Geliştirilen patent sistemlerinde ise farklı oranlarda fumed silika içeren elektrolit sistemlerine farklı katkı maddeleri eklenmekte ve bunların akü performanslarına etkileri belirtilmektedir. Bu patent sistemleri arasında da ticari ürüne dönüştürülmüş uygulamalar bulunmaktadır.

Bu çalışmada, kurşun asit akülerin performanslarını artırmak amacıyla farklı elektrolit sistemleri hazırlanarak bu sistemlerin akü performansına olan etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda elektrolit sistemlerinin oluşturulması için ilk olarak, kullanılacak olan sülfürik asidin kütlece en uygun oranı literatürden farklı olarak ilk kez elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile akü sistemlerinde kullanılacak asidin miktar olarak aşırısı veya azıyla oluşturulacak sistemlerin önüne geçilerek kapasite değerinin maksimumda olacağı optimum oran belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen optimum sülfürik asit derişimi (a/a, %30) ile jel oluşturma amacıyla kullanılan fumed silika miktarı için optimizasyon yapılmış ve bu değer için de kütlece % 6 (hacimce % 66) fumed silika oranı en uygun değer olarak saptanmıştır. Jel yapıların oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden olan karıştırma süresi ve hızı için optimum değerler sırasıyla 30 dakika ve 500 rpm olarak belirlenmiş ve jel sistemlerinin hazırlanmasında bu parametreler kullanılmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında patent çalışmalarında kullanılmayan  $Al_2O_3$  ve  $B_2O_3$  maddeleri ilk kez katkı maddeleri kullanılarak akü performanslarına olan etkileri incelenmiştir. Kapasite testlerinde ise  $Al_2O_3$  katkısı içeren jel sisteminin kapasite değerinde 100. döngü sonunda azalma olurken  $B_2O_3$  katkısı içeren sistemde 100. döngü sonunda dahi kapasite değeri artarak devam ettiği saptanmıştır. Ancak katkı maddeleri ile hazırlanan tüm sistemlerdeki kapasite değerleri sadece fumed silika içeren sisteme göre düşük değerler olarak

gözlenmişlerdir. Yeni jel formülasyonları optimum derişim belirlenerek hazırlanan jel elektrolit yapısı içerisinde farklı katkı maddeleri ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), farklı oranlarda eklenerek oluşturulmuş ve bu katkı maddelerinin akü performanslarına olan etkileri tüm sistemler için ayrı ayrı incelenmiştir. Bu kapsamda kütlece %6 (hacimce % 66) oranında fumed silika ve kütlece % 30 oranında sülfürik asit kullanılarak oluşturulmuş jel formülasyonu için elde edilen deşarj kapasitesi eğrisinde kapasitenin 3,5 mAh gibi sadece sülfürik asit içeren sisteme (0,5 mAh) göre yaklaşık 6-7 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum oluşturulan jel elektrolit sistemi ile beraber akü performansının artırıldığına bir göstergesidir. Farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle elde edilen jel elektrolit sistemleri için iki, üç ve dört katkı maddesi ( $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ ) aynı anda eklenerek jeller oluşturulmuştur. Elde edilen sistemlerdeki deşarj kapasitesi değerlerinin sadece sülfürik asit içeren jel sisteminden daha yüksek değerlere sahip olmalarına karşın, sadece fumed silika içeren sisteme göre daha düşük değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. Ancak bu sistemlerde incelenen döngü sayısı olan 100. döngüye ulaşıldığında kapasite değeri artan bir şekilde devam etmektedir. Dolayısıyla bu durum bu katkı maddelerini içeren sistemler ile elde edilen kapasite değerlerinin daha yüksek döngü sayılarında azalmadan devam edeceğine göstergesidir. Eklenen bu katkı maddeleri akünün büyük oranda kapasite kaybına uğramaksızın, uzun şarj-deşarj döngü sayılarında kullanılabilirliklerini artıracaklardır.

Sonuç olarak günümüzde başta otomotiv ve telekomünikasyon olmak üzere birçok alanda kullanılan kurşun asit akülerin performanslarının artırılması ve değişik çevre şartlarında kapasite kaybına uğramaksızın kullanılabilen akülerin geliştirilmesi özellikle yukarıda belirtilen sektörler başta olmak üzere birçok alanda önemli kazançlar sağlayacaktır. Bu bağlamda bu amaca yönelik çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Albert L, A. Chabrol, L. Torcheux, Ph. Steyer, J.P. Hilger, J. “*Improved lead alloys for lead/acid positive grids in electric-vehicle applications*”  
Journal of Power Sources, 67 (1997) 257–265
- Anonim (2005), “*Battery Performance Characteristics*”,  
<http://www.mpoweruk.com/performance.htm>
- Anonim (2006), “*Lead acid battery with gelled electrolyte formed by filtration action of absorbent separatorscomm; electrolyte thereforcomma; and absorbent separators therefor*” EP 1495502 A4
- Anonim (2011), *Key World Energy Statistics from the IEA, 2011*, International Energy Agency, Paris, France, 2011
- Bagotsky V.S. (2006), *Fundamentals Of Electrochemistry, Second Edition*, John Wiley & Sons.
- Bui N., P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, J., “*The tin effect in lead-calcium alloys*” Journal of Power Sources, 67 (1997) 61–67
- Catherino H.A., Feres F.F., Trinidad F. “*Sulfation in lead–acid batteries*” Journal of Power Sources 129 (2004) 113–120
- Chen M.Q., H.Y. Chen, D. Shu, A.J. Li, D.E. Finlow, “*Effects of preparation condition and particle size distribution on fumed silica gel valve-regulated lead–acid batteries performance*” Journal of Power Sources 181 (2008) 161–171
- Cuplin B. (2005) “*Energy storage devices*” US Patent Pub. No: US2005181284
- Ferreira A.L., H.A. Lingscheidt “*Impact of separator design on the performance of gelled-electrolyte valve-regulated lead/acid batteries*” Journal of Power Sources 67 (1997) 291-297
- Gerner S.D. (1994) “*Lead-acid battery of the absorptive mat type with improved heat transfer*” US Patent 5,376,479 (1994)

- Hejabi M., A. Oweisi , N. Gharib “*Modeling of kinetic behavior of the lead dioxide electrode in a lead–acid battery by means of electrochemical impedance spectroscopy*” *Journal of Power Sources* 158 (2006) 944–948
- Hernández J.C., M.L. Soria, M. González, E. García-Quismondo, A. Muñoz, F. Trinidad “*Studies on electrolyte formulations to improve life of lead acid batteries working under partial state of charge conditions*”, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 851–863
- Jache O. (1966), “*Lead acid storage batteries*” U.S. Patent 3,257,237
- Kölbel D. (1998), *International Telecommunications Energy Conference (Proceedings)*, pp. 156–160
- Kamiya H., M. Mitsui, H. Takano, S. Miyazawa, (2000) “*Influence of Particle Diameter on Surface Silanol Structure, Hydration Forces, and Aggregation Behavior of Alkoxide-Derived Silica Particles*” *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2) 287–293.
- Kettering C. (1911), “*Engine starting device*” US Patents 1,150,523
- Kramm F. (1998), *International Telecommunications Energy Conference (Proceedings)*, pp. 161–165.
- Lambert D.W.H, Greenwood P.H.J., M.C. Reed “*Advances in gelled-electrolyte technology for valve-regulated lead-acid batteries*” *Journal of Power Sources* 107 (2002) 173–179
- Lasia A.(1999), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
- Letcher T. M. (2008) *Future Energy - Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet* - Elsevier

- Li He, Heping Liu, Qianming Wang, Hongyu Chen, Anfu Ren, Jianqiang Hu, (2010), “*Effects of covalently bonded siloxane on the electrochemical and physical behaviour of GEL-VRLA battery*” *Electrochimica Acta* 56 (2010) 663–666
- Linden D. ve Reddy T. B. (2001) *Handbook of Batteries* , Pub. McGraw Hill
- Linden D.,(1984). *Handbook of batteries and fuel cells*, McGraw-Hill Book company.
- Madigan M. T., Martinko J. M., (Çeviri Editörü: Prof. Dr. Cumhuri ÇÖKMÜŞ) 2010 *Mikroorganizmaların Biyolojisi (Brock Biology Of Microorganisms)* Palme Yayıncılık-ANKARA (Pearson Education, Inc. Publishing as Prentice Hall)
- Mao G.W., P. Rao, J.F. Trenter, (1979) “*Maintenance-free battery*” U.S. Patent 4,166,155
- Martha S.K., Hariprakash B., Gaffoor S. A. and Shukla A. K. (2003), “*Performance characteristics of a gelled-electrolyte valve-regulated lead-acid battery*” *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26, No. 5, August 2003, pp. 465–469. © Indian Academy of Sciences.465
- Martha S.K, (2005), Hariprakash B, Gaffoor SA, Ambalavanan S, Shukla A. K. “*Assembly and performance of hybrid-VRLA cells and batteries*” *Journal of Power Sources* 144 (2005) 560–567
- Mauracher P. ve Karden E., (1997) “*Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification*” *Journal of Power Sources* 67 (1997) 69-84
- May G.J. “*Meeting European requirements with advanced designs of valve-regulated lead/acid batteries*” *Journal of Power Sources* (1993) 147–153
- May G.J., “*Development of valve-regulated lead/acid batteries for distributed power requirements*” *Journal of Power Sources* 59 (1996) 147–151

- McClelland D.H.ve J.L. Devitt,(1975) “*Maintenance-free type lead acid*” U. S. Patent 3,862,861
- Meiwes Heide Budde, Kowal Julia, Sauer D. U., Karden E. (2011) “*Influence of measurement procedure on quality of impedance spectra on lead–acid batteries*” Journal of Power Sources 196 - 10415– 10423
- Misra S. S., Noveske M.T. (1994) “*Alkali metal polysilica gel electrolyte lead-acid battery and method for making the same*” EP 0374187 B1
- Misra S.S., “*Advances in VRLA battery technology for telecommunications*” Journal of Power Sources, 168 (2007) 40–48
- Rand D.A.J., Moseley P.T., J. Garche, C.D. Parker (2004) *Valve-regulated Lead–Acid Batteries*, ELSEVIER
- Osório W.R. Rosa D. M., Garcia A. (2011) “*Electrolyte features and microstructure affecting the electrochemical performance of a Pb–Sb alloy for lead-acid battery components*” Electrochimica Acta 56 (2011) 8457– 8462
- Özcan, A. (2010), “Polarografi ve voltametrik yöntemler”, *Aletli Analiz Labaratuvarı* (Ed: Diltemiz E.S.), Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, Eskişehir.
- Özkar, S., Tunalı N. K. (2009), “*Anorganik Kimya*”, Gazi Kitapevi Ankara 2009
- Plante G. ’,(1860), C.R. Acad. Sci. Paris, 50 (1860) 640–642.
- Raghavan S.R., H.J.Walls, S.A. Khan, “*Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding*” Langmuir 16 (2000) 7920–7930.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (1998), “*Enstrümantal Analiz İlkeleri*”, (Ed: Kılıç, E. ve Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık.
- Şahin, Y. 2010, *Endüstriyel Kimya*, TC. Anadolu Üniversitesi Yayını No: 2095, Açıköğretim Fakültesi Yayını No: Eskişehir, Ağustos 2010.

- Tantichanakul Titiporn, Orawon Chailapakul, Nisit Tantavichet “*Gelled electrolytes for use in absorptive glass mat valve-regulated lead-acid (AGM VRLA) batteries working under 100% depth of discharge conditions*” *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8764– 8772
- Thele M., E. Karden , E. Surewaard, D.U. Sauer “*Impedance-based overcharging and gassing model for VRLA/AGM batteries*” *Journal of Power Sources* 158 (2006) 953–963
- Toniazzo V. “*Amersorb: a new high-performance polymeric separator for lead-acid batteries*” *Journal of Power Sources* 144 (2005) 365–372
- Toniazzo V. “*The key to success: Gelled-electrolyte and optimized separators for stationary lead-acid batteries*” *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1124–1132
- Tuphorn H., “*Valve-regulated lead/acid batteries: systems, properties and applications*” *Journal of Power Sources*, 46 (1993) 361-373
- Varma P. B. 1980 “*Lead acid battery with gel electrolyte*” U.S. Patent No: 4,317,872
- Vinod M.P., K. Vijayamohanan “*Effect of gelling on the impedance parameters of Pb/PbSO<sub>4</sub> electrode in maintenance-free lead-acid batteries*” *Journal of Power Sources* 89 (2000) 88–92
- Wu L., Chen H.Y., X. Jiang “*Effect of silica soot on behaviour of negative electrode in lead-acid batteries*” *Journal of Power Sources* 107 (2002) 162–166
- Yoon R.H., Vivek S., “*Effects of Short-Chain Alcohols and Pyridine on the Hydration Forces between Silica Surfaces*” *Journal of Colloid and Interface Science*, 204 (1998) 179–186