

**BAZI KATKI MADDELERİNİN VANADYUM
REDOKS BATARYALARDAKİ POZİTİF ELEKTROLİTİN
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞINA OLAN
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Metin GENÇTEN

Doktora Tezi

Eskişehir, 2017

**BAZI KATKI MADDELERİNİN VANADYUM REDOKS
BATARYALARDAKİ POZİTİF ELEKTROLİTİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞINA OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Metin GENÇTEN

DOKTORA TEZİ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
II. Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Eylül, 2017**

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu tarafından kabul edilen 1410F416 nolu proje kapsamından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Metin GENÇTEN'in "Bazı Katkı Maddelerinin Vanadyum Redoks Batarlardaki Pozitif Eelektrolitin Elektrokimyasal Davranışına Olan Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı tezi .../.../2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Yücel ŞAHİN	
Üye	: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ	
Üye	: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN	
Üye	: Prof. Dr. Ender SUVACI	
Üye	: Doç. Dr. İlhami ÇELİK	

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET
BAZI KATKI MADDELERİNİN VANADYUM REDOKS
BATARYALARDAKİ POZİTİF ELEKTROLİTİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞINA OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Metin GENÇTEN

Kimya Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 189 sayfa, 2017

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
II. Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Bu çalışmada, fumed silika, TiO_2 , B_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gibsit, böhmit, asetonitril ve TiOSO_4 maddeleri içeren vanadyum redoks bataryalara ait pozitif elektrolit çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan sistemler elektrokimyasal, spektroskopik ve termal olarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal olarak katkı maddelerinin optimum oranları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir. Kalem ucu grafit elektrot kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri analizlerinde tarama hızı optimize edilerek 20 mV/s olarak belirlenmiş ve elektrot yüzeyine kütle aktarımının difüzyonun yanında adsorpsiyonla da gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca, çalışılan elektrotların yüzey morfolojisi ve kimyasal yapısı SEM, EDX ve XPS analizleri incelenmiştir. Optimum oranda katkı içeren sistemlerin şarj-deşarj testleri yapılmış ve en yüksekdeşarj kapasitesi değerlerine sırasıyla 91,71; 91,19; 89,09 ve 86,19 mAh ile asetonitril, boroksit, fumed (dumanlı) silika ve $\gamma\text{-alümina}$ katkılarını içeren elektrolit sistemlerinde ulaşılmıştır. Katkı maddelerini içeren elektrolit çözeltileri UV-VIS ile karakterize edilmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin V(V) çözeltisinin termal kararlılığına olan etkileri -20, 25, 40 ve 60 °C’de incelenerek, bu katkı maddelerinin V(V) iyonunun çökme eğilimine olan etkileri belirlenmiştir. Bu kapsamda, 40 °C’de ve daha yüksek sıcaklıklarda fumed silika, TiO_2 , B_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gibsit, böhmit ve TiOSO_4 katkılarının vanadyum redoks bataryaların pozitif elektrolit bileşeni için çökme engelleyici ajanlar olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum redoks batarya, katkı maddesi, dönüşümü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, şarj-deşarj testi, çökme testleri.

ABSTRACT
INVESTIGATIONS THE EFFECTS OF SOME ADDITIVES ON THE
ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF POSITIVE ELECTROLYTE OF
VANADIUM REDOX BATTERY

Metin GENÇTEN

Chemistry Program
Anadolu University, Graduate School of Sciences, 189 pages, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ÖZCAN

In this study, positive electrolyte solutions of vanadium redox battery consisting of fumed silica, TiO_2 , B_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gibbsite, boehmit, acetonitril and TiOSO_4 as additive were prepared and the solutions were characterized electrochemically, spectrally and thermally. Optimum amount of additives were determined by electrochemical methods such as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The optimum scanning rate used cyclic voltammetric analysis with pencil graphite electrode was adjusted as 20 mV/s and the mass transfer mechanism on the electrode surface was determined as diffusion and adsorption. Besides, the surface morphology and chemistry of used electrodes were investigated SEM, EDX and XPS analysis. Cyclic charge-discharge tests were performed in the solution having optimum amount of additives and the highest discharge capacities were determined as 91,71; 91,19; 89,09 and 86,19 mAh in the solution consisting of acetonitrile, boroxide, fumed silica and $\gamma\text{-alümina}$ as additive, respectively. The solutions consisting of additives were characterized UV-VIS analysis. The effects of additives on the thermal stability of V(V) solutions were investigated at -20, 25, 40 and 60 °C and the effects of additives on thermal precipitation of V(V) were determined. In this concept, the result was obtained that the additives fumed silica, TiO_2 , B_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gibbsite, boehmite and TiOSO_4 can be used as anti-precipitation agents for the positive electrolyte component of vanadium redox battery.

Keywords: Vanadium redox battery, additive, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic charge-discharge, precipitation tests

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, her alanda ufukumun genişlemesini sağlayan saygıdeğer büyüğüm tez danışmanım sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e,

Çalışmalarım süresince fikir, görüş ve öneriyle çalışmalarına katkı sunan tez jürisi üyeleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölünü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ender SUVACI'ya ve Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e,

Çalışmalarım sırasında destek ve yardımını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma, laboratuvar grubumuza Hürmüş GÜRSU ve Hakan GÖRÇAY'a,

Çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum teknik ekipmanların kullanımını sağlayan II. tez danışmanım sayın Doç. Dr. Ali ÖZCAN'a, sayın Doç. Dr. İlhami ÇELİK'e ve Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'ne,

Tez çalışmamın desteklendiği, bursiyer olarak çalıştığım 114Z774 no'lu 'Vanadyum redoks bataryaların performanslarının artırılması' isimli 1001 projesi sebebiyle TÜBİTAK'a ve araştırmacı olarak çalıştığım 1410F416 no'lu 'Bazı katkı maddelerinin vanadyum redoks bataryalardaki pozitif elektrolitin elektrokimyasal davranışına olan etkilerinin incelenmesi' isimli BAP projesi sebebiyle T.C. Anadolu Üniversitesi'ne,

Doktora eğitimim süresince 2211-Yurt İçi Doğrudan Doktora Burs Programı desteğinden dolayı TÜBİTAK-BİDEB'e,

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

Teşekkür ederim...

Metin GENÇTEN

Eylül 2017

16/10/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Metin GENÇTEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Pil Sistemleri.....	3
1.1.1. Birincil piller	3
1.1.2. Rezerv piller	4
1.1.3. Yakıt hücreleri	4
1.1.4. İkincil piller	4
1.4.1.1. Kurşun asit aküler	6
1.4.1.2. Nikel esaslı piller	6
1.4.1.3. Ergimiş tuz piller	8
1.4.1.4. Lityum-iyon piller	9
1.4.1.5. Akışkan batarya sistemleri	10
1.4.1.5.1. Bromür/polisülfür akışkan batarya sistemleri	11
1.4.1.5.2. Vanadyum redoks akışkan bataryalar (VRB)	11
1.4.1.5.3. VRB sistemlerinin kullanım alanları	20
2. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	24
2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	24
2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	25
2.2.1. Ohmik direnç (Rs)	25
2.2.2. Şarj transfer direnci (Rct)	25

2.2.3. Warburg empedansı (W)	26
2.2.4. Nyquist grafikleri.....	26
2.2.5. Eşdeğer devre.....	26
2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	27
2.4. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	29
2.5. Dönüşümlü Şarj-Deşarj Yöntemi	29
2.6. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi.....	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
3.1. Cihazlar.....	31
3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar	33
3.3. Derişik V(V) Çözeltilerinin Hazırlanması ve Derişimlerinin UV-VIS Spektrofotometresi İle Tayini	34
3.4. Elektrokimyasal Analizler	38
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Elektrokimyasal ve Spektroskopik Karakterizasyon.....	40
4.1.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları için tarama hızı ve kütle aktarım türünün belirlenmesi	40
4.1.2. Dönüşümlü voltametri çalışmaları için tarama hızı ve kütle aktarım türünün belirlenmesi	41
4.1.3. Sülfürik asit derişim optimizasyonu	47
4.1.4. Vanadyum derişim optimizasyonu	52
4.1.5. Fumed silika (SiO ₂) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	58
4.1.6. Titanyum (IV) oksit (TiO ₂) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokim- yasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	67
4.1.7. TiOSO ₄ katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektrosko- pik davranışına olan etkisinin incelenmesi.....	75

4.1.8. α -Alüminyum oksit (α -Al ₂ O ₃) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	83
4.1.9. γ -Alümina (γ -Al ₂ O ₃) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	91
4.1.10. Böhmit katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	100
4.1.11. Gibsit katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	108
4.1.12. Bor oksit (B ₂ O ₃) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	116
4.1.13. Asetonitril katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi	124
4.1.14. Katkı maddeleri V(V) iyonu ile elektrot yüzeyi arasındaki olası reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi	132
4.2. Katkı Maddelerinin Derişik V(V) Çözeltilerinin Termal Kararlılığına Olan Etkilerinin İncelenmesi	133
4.2.1. -20 °C’de çökme testlerinin yapılması	133
4.2.2. 25 °C’de çökme testlerinin yapılması	135
4.2.3. 40 °C’de çökme testlerinin yapılması	137
4.2.4. 60 °C’de çökme testlerinin yapılması	143
4.3. Katkı İçeren Elektrolit Sistemlerinin Şarj-Deşarj Analizleri ve Deşarj Kapasitelerinin Belirlenmesi	145
5. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	147
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Bazı ikincil pil sistemlerine ilişkin özellikler	5
Tablo 1.2. VRB sistemlerinin karşılaştırılması	14
Tablo 3.1. Farklı V(V) derişimine sahip çözeltilerin UV pik alanları değerleri	36
Tablo 4.1. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s ⁻¹) elde edilmiş anodik piklerin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	42
Tablo 4.2. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s ⁻¹) elde edilmiş katodik piklerin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	43
Tablo 4.3. Kalem ucu elektrot yüzeyinin dönüşümlü voltamogram öncesi ve sonrası bileşimi.....	47
Tablo 4.4. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş anodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	49
Tablo 4.5. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş katodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	50
Tablo 4.6. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct) ve Warburg empedansı (W) değerleri	52
Tablo 4.7. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş anodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	54
Tablo 4.8. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş katodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	55

Tablo 4.9. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct) ve Warburg empedansı (W) değerleri	57
Tablo 4.10. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	59
Tablo 4.11. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	60
Tablo 4.12. Kalem ucu elektrotun SiO ₂ katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	62
Tablo 4.13. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct) ve Warburg empedansı değerleri (W)	65
Tablo 4.14. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	68
Tablo 4.15. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik maksimumu, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	69
Tablo 4.16. Kalem ucu elektrotun TiO ₂ katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	71
Tablo 4.17. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct) ve Warburg empedansı değerleri (W)	73
Tablo 4.18. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO ₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	76
Tablo 4.19. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO ₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	77

Tablo 4.20. Kalem ucu elektrotun TiOSO_4 katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	79
Tablo 4.21. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	81
Tablo 4.22. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) Al_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	84
Tablo 4.23. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	85
Tablo 4.24. Kalem ucu elektrotun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	88
Tablo 4.25. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	90
Tablo 4.26. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	93
Tablo 4.27. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	94
Tablo 4.28. Kalem ucu elektrotun $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	96
Tablo 4.29. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	98
Tablo 4.30. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	101

Tablo 4.31. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	102
Tablo 4.32. Kalem ucu elektrotun böhmit katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	105
Tablo 4.33. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	107
Tablo 4.34. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gıbsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	109
Tablo 4.35. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	110
Tablo 4.36. Kalem ucu elektrotun gıbsit katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	112
Tablo 4.37. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gıbsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	114
Tablo 4.38. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	117
Tablo 4.39. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	118
Tablo 4.40. Kalem ucu elektrotun B_2O_3 katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	121
Tablo 4.41. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	123

Tablo 4.42. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	125
Tablo 4.43. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	126
Tablo 4.44. Kalem ucu elektrotun asetonitril katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi	129
Tablo 4.45. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)	131
Tablo 4.46. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin -20 °C'deki derişimle- rinde meydana gelen azalma değerleri (%).....	135
Tablo 4.47. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 25 °C'deki derişimle- rinde meydana gelen azalma değerleri (%).....	137
Tablo 4.48. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 40 °C'deki derişimle- rinde meydana gelen azalma değerleri (%).....	139
Tablo 4.49. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 60 °C'deki derişimle- rinde meydana gelen azalma değerleri (%).....	144
Tablo 4.50. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin kütlece/hacimce opti- mum katkı miktarı oranları, deşarj potansiyeli ve deşarj kapasitesi değele- ri	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Bazı enerji depolama teknolojilerinin güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu parametrelerinin karşılaştırılması.....	2
Şekil 1.2. Vanadyum iyonunun farklı yükseltgenme basamaklarındaki renk değişimleri.....	12
Şekil 1.3. Vanadyum Redoks Bataryaların (VRB) genel şeması	13
Şekil 1.4. Kashima-Kita Electric Power Corporation tarafından geliştirilen 800 kWh'lik ilk orta boyutlu VRB enerji istasyonu a) VRB hücreleri ve b) elektrolit akışını sağlayan pompa ve boru sistemleri.....	21
Şekil 1.5. a) SEI vanadyum sistemleri kabinleri b) SEI 125 kW'lik kübik sistemler c) Yokohama'da kurulan 1 MW/5 MWh VRB sistemi.....	22
Şekil 2.1. (a) Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği ve (b) Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram.....	24
Şekil 2.2 Elektrokimyasal empedans spektrumlarını fit etmede kullanılan eşdeğer devre.....	27
Şekil 2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazının şematik gösterimi	28
Şekil 3.1. CHI 660 D model potantiyostat/galvanostat cihazı.....	31
Şekil 3.2. Gamry marka Referance 3000 model potantiyostat/galvanostat cihazı	32
Şekil 3.3. FB-25 (Greenlight, Canada) model akışkan batarya test hücresi	32
Şekil 3.4. Elektrokimyasal analizlerin yapıldığı üç boyunlu hücre ve bileşenleri	34
Şekil 3.5. Farklı V(V) derişimine sahip çözeltilerin absorbands değişimleri.....	35
Şekil 3.6. Farklı V(V) derişimine sahip çözeltilerin UV spektrumları.....	36
Şekil 3.7. V(V) derişime karşılık UV-pik alanlarının değişimi.....	37
Şekil 3.8. Eklenen titrant hacmi-pH değişimi grafiği	38
Şekil 3.9. a) Şarj edilmemiş pozitif ve negatif elektrolit çözeltileri b) Tam deşarjda pozitif ve negatif elektrolit çözeltileri	39
Şekil 3.10. Şarj-deşarj testlerinin yapıldığı deney düzeneği	39
Şekil 4.1. Dönüşümlü voltametrde gerilim çalışma aralığının belirlenmesi kapsamında elde edilen voltamogramlar	40

Şekil 4.2. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s ⁻¹) elde edilmiş voltamogramları	41
Şekil 4.3. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s ⁻¹) elde edilmiş anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimleri	43
Şekil 4.4. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s ⁻¹) elde edilmiş katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimleri	44
Şekil 4.5. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s ⁻¹) elde edilmiş anodik ve katodik pik akımı değerlerinin tarama hızının kareköküne karşı değişimi	45
Şekil 4.6. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve 0.2 M V(V) çözeltisinde bir voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 1000× büyütme boş KUE, b) 1000× büyütme M-KUE, c) 5000× büyütme KUE, d) 5000× büyütme M-KUE, e) 10000× büyütme KUE, f) 10000× büyütme M-KUE.....	46
Şekil 4.7. Kalem ucu elektrot yüzeyinde gerçekleşen V(IV)/V(V) ve V(V)/V(IV) reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	47
Şekil 4.8. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışı	48
Şekil 4.9. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş anodik piklerinin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	49
Şekil 4.10. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş katodik piklerinin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	50
Şekil 4.11. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş elektrokimyasal empedans spektrumları.....	51

Şekil 4.12. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direnci (R_{ct}) değerlerinin değışimi	52
Şekil 4.13. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinin elektrokimyasal davranışı	53
Şekil 4.14. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değışimi	54
Şekil 4.15. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değışimi	55
Şekil 4.16. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları.....	56
Şekil 4.17. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direnci (R_{ct}) değerlerinin değışimi.....	57
Şekil 4.18. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları.....	59
Şekil 4.19. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değışimi	60
Şekil 4.20. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değışimi	61
Şekil 4.21. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark	61

Şekil 4.22. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve SiO ₂ katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	62
Şekil 4.23. SiO ₂ içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	63
Şekil 4.24. Katkı maddelerinin elektrot ve etkin vanadyum türü ile olan olası etkileşimleri a) grafit elektrotun asidik çözeltideki yüzeyi b) optimum oranda katkı içeren elektrolit sistemindeki elektrot yüzeyi c) aşırı miktarda katkı içeren elektrot yüzeyi.....	64
Şekil 4.25. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları.....	65
Şekil 4.26. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi.....	66
Şekil 4.27. SiO ₂ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları	66
Şekil 4.28. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları	68
Şekil 4.29. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	69
Şekil 4.30. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	70
Şekil 4.31. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO ₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark.....	70

Şekil 4.32. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve TiO_2 katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	71
Şekil 4.33. TiO_2 içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	72
Şekil 4.34. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO_2 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları.....	73
Şekil 4.35. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO_2 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi	74
Şekil 4.36. TiO_2 katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları.....	74
Şekil 4.37. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları.....	76
Şekil 4.38. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	77
Şekil 4.39. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	78
Şekil 4.40. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark.....	78
Şekil 4.41. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve TiOSO_4 katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	79
Şekil 4.42. TiOSO_4 içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	80

Şekil 4.43. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO ₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları.....	81
Şekil 4.44. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO ₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi	82
Şekil 4.45. TiOSO ₄ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları.....	82
Şekil 4.46. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları	84
Şekil 4.47. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi.....	85
Şekil 4.48. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi.....	86
Şekil 4.49. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark.....	86
Şekil 4.50. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltilisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	87
Şekil 4.51. α -Al ₂ O ₃ içeren V(V) çözeltilisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	88
Şekil 4.52. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları	89
Şekil 4.53. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi.....	90

Şekil 4.54. α -Al ₂ O ₃ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrum- ları.....	91
Şekil 4.55. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamog- ramları	93
Şekil 4.56. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	94
Şekil 4.57. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	95
Şekil 4.58. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark.....	95
Şekil 4.59. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve γ -Al ₂ O ₃ katkısı içeren 0.2 M V(V) çö- zeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	96
Şekil 4.60. γ -Al ₂ O ₃ içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	97
Şekil 4.61. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empe- dans spektrumları	98
Şekil 4.62. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi	99
Şekil 4.63. γ -Al ₂ O ₃ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrum- ları.....	99
Şekil 4.64. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin voltamogramları ...	101

Şekil 4.65. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	102
Şekil 4.66. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	103
Şekil 4.67. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark	103
Şekil 4.68. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve böhmit katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltilisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	104
Şekil 4.69. Böhmit içeren V(V) çözeltilisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	105
Şekil 4.70. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları.....	106
Şekil 4.71. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi.....	107
Şekil 4.72. Böhmit katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları..	108
Şekil 4.73. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları	109
Şekil 4.74. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	110
Şekil 4.75. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi	111

Şekil 4.76. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark	111
Şekil 4.77. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve gibsit katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltilerinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	112
Şekil 4.78. Gibsit içeren V(V) çözeltilerinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	113
Şekil 4.79. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları	114
Şekil 4.80. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi.....	115
Şekil 4.81. Gibsit katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları	115
Şekil 4.82. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları	117
Şekil 4.83. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi.....	118
Şekil 4.84. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi.....	119
Şekil 4.85. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark	119
Şekil 4.86. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve B_2O_3 katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltilerinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	120

Şekil 4.87. B ₂ O ₃ içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu.....	121
Şekil 4.88. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları	122
Şekil 4.89. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B ₂ O ₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R _s) ve yük transfer direncinin (R _{ct}) değişimi.....	123
Şekil 4.90. B ₂ O ₃ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları	124
Şekil 4.91. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları	125
Şekil 4.92. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi.....	126
Şekil 4.93. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi.....	127
Şekil 4.94. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark.....	127
Şekil 4.95. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve asetonitril katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE	128
Şekil 4.96. Asetonitril katkısı içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu	129
Şekil 4.97. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları	130
Şekil 4.98. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R _s) ve yük transfer direncinin (R _{ct}) değişimi.....	131

Şekil 4.99. Asetonitril katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrum- ları.....	132
Şekil 4.100. Kalem ucu elektrot yüzeyinde, katkı maddeleri içeren elektrolit sistem- lerinde gerçekleşen V(IV)/V(V) ve V(V)/V(IV) reaksiyonu için önerilen mekanizma (M: Si, Ti, Al, B)	133
Şekil 4.101. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin -20 °C’deki termal çök- me davranışları eğrisi	134
Şekil 4.102. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 25 °C’deki termal çök- me davranışları eğrisi	136
Şekil 4.103. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 40 °C’deki termal çök- me davranışları eğrisi	138
Şekil 4.104. Hidrolize olmuş silika yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim meka- nizması	139
Şekil 4.105. Hidrolize olmuş titanyum yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim me- kanizması.....	140
Şekil 4.106. Hidrolize olmuş bor yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekaniz- ması	141
Şekil 4.107. Hidrolize olmuş alüminyum yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması.....	142
Şekil 4.108. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 60 °C’deki termal çök- me davranışları eğrisi	144
Şekil 4.109. Katkı maddeleri içiren ve içermeyen 0,75 M V(V) çözeltilerine ait deşarj kapasitesi değerleri.....	145
Şekil 4.110. Katkı maddeleri içeren ve içermeyen 0,75 M V(V) çözeltilerine ait potan- siyele karşı deşarj süreleri eğrileri.....	146

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

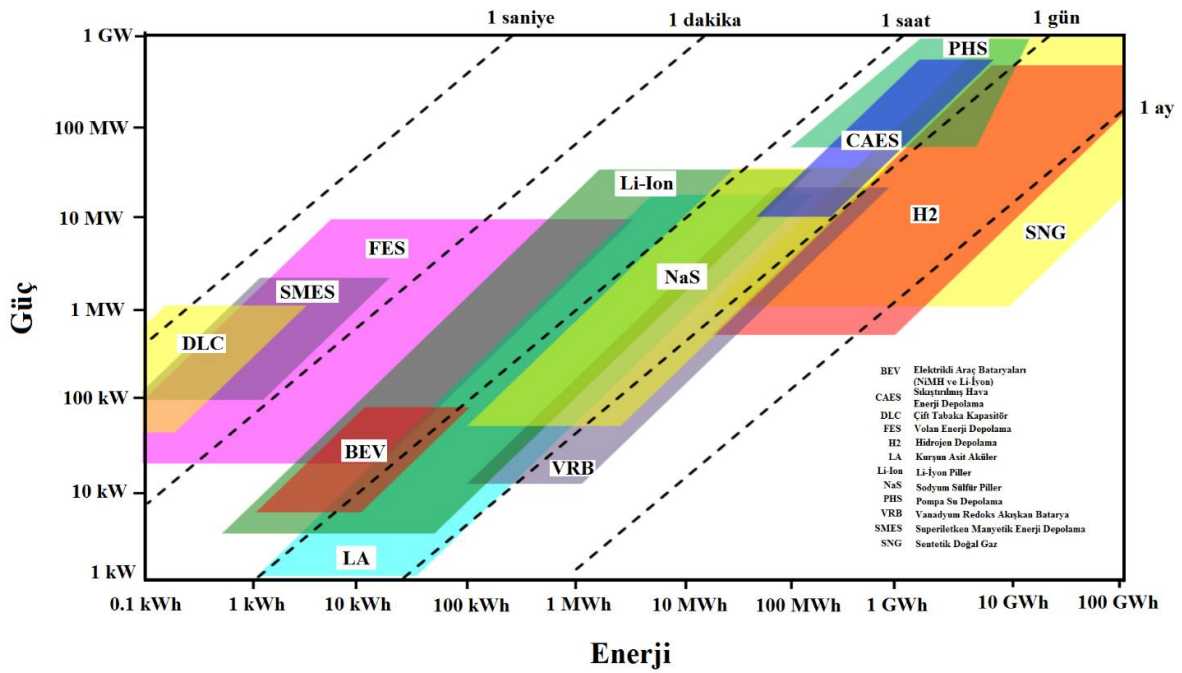
SiO ₂	Fumed silika
TiO ₂	Titanyum (IV) oksit
TiOSO ₄	Titanyum (IV) oksosülfat
α -Al ₂ O ₃	Alfa-alümina
γ -Al ₂ O ₃	Gama-alümina
B ₂ O ₃	Boroksit
V(V)	V ⁵⁺ iyonu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XPS	X-ışınları fotoelektron spektrometeresi
Rs	Çözelti direnci
Rct	Yük transfer direnci
W	Warburg empedansı
KUE	Kalem ucu elektrot
CV	Dönüşümlü voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
A	Amper
V	Volt
mAh	Miliamper saat
UV	Ultraviyole
VRB	Vanadyum redoks batarya
W	Watt

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüz bilgi toplumlarında yeni teknolojik gelişmeler bir birini takip etmekte ve bu teknolojilerin ürünü olan, hayatımızı kolaylaştıran teknolojik araç ve gereçlerin sayısı her geçen gün daha da artmaktadır. Geliştirilen her yeni cihaz, hali hazırda yüksek olan enerji ihtiyacımızı daha da artan bir düzeye taşımaktadır. İhtiyaç duyulan bu enerjinin büyük bir kısmı karbon esaslı fosil yakıtlardan sağlanmakta ve bu durumda hem sürdürülebilirlik açısından hem de çevre açısından önemli sorunlar oluşturmaktadır (IEA, 2015). Klasik enerji kaynaklarının en önemli alternatifleri olan yenilenebilir enerji kaynakları olarak bildiğimiz güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji ve hidroelektrik enerjisi gibi kaynaklar sürdürülebilir ve çevre dostu olmaları nedeniyle ilgi çekmektedirler. 2014 yılı içerisinde 273 milyar Amerikan dolarını bulan bir yatırımla küresel enerji talebinin %19,2'si yenilenebilir enerji kaynaklarından kaynaklanmış ve bu yatırım oranı 2015 yılı içerisinde büyük bir artış göstererek 285,9 milyar doları bulmuştur (REN21, 2016). Talep edilen enerjinin büyük oranda elektrik enerjisi olarak tüketilmesi bu kaynaklardan elde edilen enerjinin kullanım potansiyelini de önemli ölçüde artırmaktadır (IEA, 2015). Fakat özellikle rüzgâr ve güneş enerjisi gibi kesintili enerji kaynaklarından elde edilen enerji, günün istenilen saatinde üretilmemekte ve bu kaynağa bağlı olarak çalışan sistemlerin kullanım alanlarını önemli ölçüde engellemektedir. Bu durum, özellikle güneş ve rüzgâr enerjisi gibi kaynaklardan elde edilen enerjinin gün içinde kullanılmayan kısmının depolanmasını önemli bir konuma getirmekte ve yüksek verimle enerjinin depolanmasına ve kullanımına olanak sağlayacak olan sistemlerin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Elektrik enerjisinin depolanması amacıyla kullanılan sistemler piller (bataryalar) ve kapasitörlerdir.

Kapasitörlerde, elektrik enerjisi iki yalıtkan plaka arasında depolanırken, enerjinin kimyasal olarak depolandığı sistemler pillerdir. Kapasitörler, enerji yoğunlukları yüksek olmalarına karşın büyük miktarlarda enerjinin depolanması için uygun sistemler değildir. Ancak piller, büyük miktarlarda enerjilerin depolanması da dâhil birçok kaynaktan elde edilen enerjinin depolanması için en uygun enerji depolama sistemleridirler (Şekil 1.1). Pil sistemleri tek kullanımlık olan birincil piller ve bir birini takip eden çok sayıda şarj-deşarj süresince kullanıma olanak sağlayan ikincil piller olarak iki ana başlık altında toplanırlar. İkinci pil sistemleri arasında yer alan ve otomotiv, telekomünikasyon ve elektronik araçlar

da dâhil birçok alanda kullanılan geleneksel enerji depolama sistemleri olarak bilinen sistemlerden bazıları kurşun asit aküler, lityum-iyon ve lityum-polimer pillerdir. Bu sistemlerin yanı sıra yeni nesil enerji depolama sistemleri olarak karşımıza çıkan redoks akışkan batarya sistemleri, yüksek döngü sayısı (>10.000), kendiliğın deşarj sorunu olmaması, düşük bakım maliyeti ve yüksek deşarj kapasitesi gibi sundukları önemli avantajlar nedeniyle oldukça ilgi çekmektedirler. Vanadyum redoks batarya sistemleri akışkan batarya sistemleri arasında en önemli türlerden biridir.



Şekil 1.1. Bazı enerji depolama teknolojilerinin güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu parametrelerinin karşılaştırılması (Yoon ve ark., 2016)

Vanadyum Redoks Batarya (VRB) sistemi ilk olarak Universty of New South Wales (UNSW)'da denenmiş ve uygulama alanı açısından bakıldığında oldukça büyük bir ilgi toplamıştır (Skyllas-Kazacos ve ark., 1986; Skyllas-Kazacos ve Grossmith, 1987). VRB sistemleri, vanadyum metalinin farklı yükseltgenme basamağında bulunabilmesi temeline dayanan ve elektrik enerjisinin kimyasal enerji formunda depolanmasına olanak sağlayan bir sistemdir. VRB sistemleri, sınırsız enerji kaynağına sahip olan yenilenebilir (güneş, rüzgâr gibi) enerji kaynaklarında kullanılabilmeleri, yüksek oranda şarj-deşarj verimliliğine sahip

olmaları, yüksek hızda şarj ve deşarj edilebilmeleri, alev alma, yanma ve patlama risklerinin olmamaları, bakım ihtiyacı az ve servis maliyetlerinin çok düşük olması, W değerlerden MW değerlerine kadar geniş bir yelpazede tasarlanabilmeleri, atık sorunu olmayan temiz ve çevre dostu bir batarya sistemi olmaları gibi önemli özelliklere sahiptirler (Liang ve ark., 2013). VRB sistemlerinin kapasite ve enerji çıkış değerleri elektrolit hacmi ve derişimine bağıdır (Skylas-Kazacos ve ark., 1999). Ancak, vanadyum türlerinin kararlılığının düşük olması ve özellikle de pozitif elektrolit bileşeninde kullanılan V(V) iyonunun, artan sıcaklıkla ($> 40^{\circ}\text{C}$) çözünürlüğünün yani kararlılığının azalması, bu sistemin kullanım alanını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Artan sıcaklık ile V(V) iyonu, V_2O_5 formunda çökmektedir (Rahman ve Skylas-Kazacos, 2009).

Bu tez çalışmasında, vanadyum redoks bataryaların pozitif bileşenine eklenen katkı maddeleri ile yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip, yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun, hafif ve yüksek kapasiteli bir elektrolit bileşimi oluşturularak bataryanın performansının artırılması amaçlanmaktadır.

1.1 Pil Sistemleri

Piller elektrik enerjisini, yapısında bulunan aktif maddelerin gerçekleştirdiği yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ile kimyasal enerji formunda depolayan cihazlardır. Bu sistemler yapılarında kullanılan malzemelere ve kullanım ömürlerine bağı olarak birincil piller, rezerv piller, yakıt hücreleri ve ikincil piller olmak üzere dört ana başlık altında incelenirler (Linden, 2001).

1.1.1. Birincil piller

Birincil piller elektrik enerjisi kullanılarak tekrar şarj edilemeyen pillerdir ve tek kullanımlıktırlar. Bu sistemlerin çoğunda elektrolit bir absorban veya separatör içerisinde bulunur ve kuru hücreler olarak adlandırılırlar. Birincil piller pahalı olmamaları ve hafif olmaları gibi sebeplerle oyuncaklar, ılıdaklar ve fotoğraf makinaları gibi taşınabilir elektronik gereçlerde tercih edilirler. Birincil pillerin en önemli avantajları uzun raf ömürleri, orta düzeyde deşarj oranında yüksek deşarj kapasiteleri ve bakım gerektirmemeleri olarak

sıralanabilir. ınko-karbon piller, magnezyum-mangan(IV)oksit piller, ınko-gümüş oksit piller ve lityum katı elektrolit piller birincil pillere bazı örneklerindendir (Linden, 2001).

1.1.2. Rezerv piller

Rezerv piller, birincil pillerin bir türü olarak bilinir. Ancak, bu sistemlerde pil içerisindeki aktif türler birbirlerinden ayrı olarak tutulur ve kullanılmak istendiklerinde aktivasyon gerçekleştirilir. Bu sayede pillerde gözlenen, kimyasal bozulma veya yaygın tabirle kendiliğinden deşarj sorununun önüne geçilmiş olur. Bu sistemlerde, elektrolit genellikle sistemden izole halde tutulur. Termal bataryalarda görüldüğü üzere, sisteme uygulanan ısıtma ile birlikte katı elektrolitin eriyip iletken hale gelmesi sağlanır ve pilden elektrik enerjisi sağlanır. Bu sistemler genellikle askeri amaçlar gibi kullanım alanı bulmaktadırlar. Li/SO_2 , $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$, Li/SOCl_2 ve $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ pilleri, başlıca rezerv pillere örnek olarak gösterilebilirler (Linden, 2001).

1.1.3. Yakıt hücreleri

Yakıt hücreleri, piller gibi kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisi formuna dönüştüren galvanik hücrelerdir. Bu sistemler piller ile benzer olmalarına karşın aktif maddelerinin sistemin bütünleşik bir parçası olmaması noktasında ayrılırlar ve elektrik enerjisi ihtiyaında yakıt beslemesi dış bir kaynaktan sağlanır. Yine pillerden farklı olarak yakıt beslemesi sürdüğü sürece sürekli elektrik üretimi yakıt hücrelerinde gerçekleştirilebilmektedir (Linden, 2001).

Yakıt hücrelerinde elektrot malzemeleri elektro-indirgenme ve elektro-yükseltgenme reaksiyonlarını katalizleyecek inert malzemelerden oluşur ve reaksiyon sırasında harcanmazlar. Anot aktif malzemeleri genellikle gaz veya sıvı olurlar ve anot tarafından sisteme besleme yapılır. Katot tarafından ise oksijen veya hava ile yükseltgeyici beslemesi yapılır (Linden, 2001).

1.1.4. İkincil piller

İkincil piller terimi, deşarj edildikten sonra sistemden ters yönde akım geçirilerek tekrar şarj edilip kullanıma hazır hale gelebilen pilleri tanımlar. Bu tür sistemler elektrik enerjisini depolama araçlarıdır ve “depolama pilleri” veya “akümülatör” olarak da

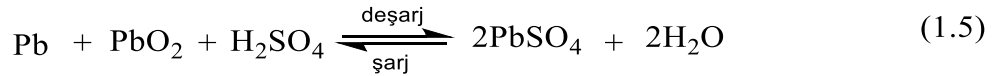
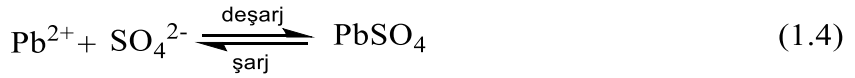
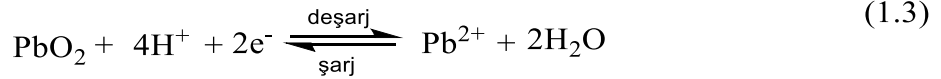
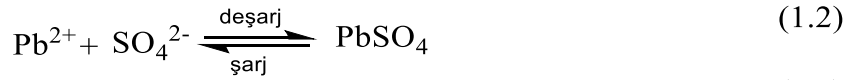
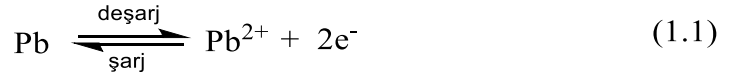
isimlendirilirler. Yüksek enerji yoğunlukları, düz deşarj eğrileri, yüksek deşarj oranları ve düşük sıcaklıklarda yüksek performans ikincil pil sistemlerinin en önemli özellikleri arasındadır (Linden, 2001). İkinci pil sistemlerinin deşarj kapasiteleri ve servis ömürleri pilin türüne göre değişmekle birlikte belli başlı bazı ikincil pil sistemlerine ilişkin bilgiler Tablo 1.1’de gösterilmiştir. Yeni nesil enerji depolama sistemleri arasında gösterilen VRB sistemleri düşük kurulum-servis maliyeti ve gösterdikleri uzun döngü ömrüyle bu sistemler arasında ön plana çıkmaktadırlar.

Tablo 1.1. Bazı ikincil pil sistemlerine ilişkin özellikler (Linden, 2001; Zhang ve ark., 2014)

Pil türü	Pb-Asit	Ni-Cd	Zn-Br ₂	Na-S	Li-iyon	Vanadyum Redoks Akışkan Bataryalar (VRB)
Açık Devre Potansiyeli (V)	2,10	1,35	1,83	2,08	3-4	1,40
Yaklaşık Kapalı devre Potansiyeli (V)	1,98	1,20	1,60	2,00	3-4	1,25
Döngü Sayısı	500	800	2500	3000	2000	13000
Enerji Verimi (%)	45	70	68	80-85	90-95	75-85
Kurulum Maliyeti (\$/kWh)	550	1700	520	1000	3000	989
Çevreye Olan Olumsuz Etki	Orta	Orta	Yüksek	Orta	Yok	Yok
Yanıt Süresi	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi
Dip Deşarj	Kötü	Kötü	İyi	İyi	Kötü	İyi
Kurulum ve Bakım Maliyeti (\$/kWh)	3860	2833	3191	4639	6346	1327

1.1.4.1. Kurşun asit aküler

Kurşun asit aküler ilk olarak Fransız kimyacı Gaston Plante tarafından 1859 yılında geliştirilmiştir. Sistemin temeli sülfürik asit içeren elektrolit çözeltisinde metalik kurşundan (katot) ve kurşun oksitten (anot), kurşun sülfat oluşması ilkesine dayanır (Plante', 1860). Kurşun asit akülerin katot ve anot bileşenlerinde gerçekleşen tepkimeler sırasıyla eşitlik 1.1; 1.2 ve 1.3; 1.4'de, toplam reaksiyon ise Eşitlik 1.5'de gösterilmiştir (Salkind ve ark., 2001).



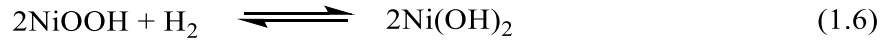
Kurşun asit aküler görece düşük maliyetleri göz önüne alındığında bir amper saatten binlerce amper saate uzanan kapasitelerde kurulup kullanılabilir. Ancak, bu sistemlerde kullanılan kurşun, çevreye olan zararlı etkisi sebebiyle önemli sorunlar oluşturmaktadır. Kullanılan kurşunun geri kazanılıp kullanılması ile de sistemin çevreye olan zararı elimine edilmeye çalışılmaktadır (Enos, 2014). Yine diğer sistemlere göre gösterdiği düşük döngü ömrü ve yüksek kurulum-bakım maliyeti sistem için diğer önemli dezavantajlardır (Tablo 1.1). Kurşun asit aküler, sulu (bakım gerektiren) ve kuru (bakımsız aküler) olmak üzere ikiye ayrılır. Sulu akülerde sülfürik asit direkt olarak elektrotları içeren sisteme doldurulur. Kuru akülerde ise elektrolit bir jel içerisinde veya cam keçesi gibi bir sistem tarafından absorbe edilir ve bu sistemler de genel olarak basınç düzenlemeli kurşun asit aküler (VRLA) olarak adlandırılır (Salkind ve ark., 2001; Tantichanakul ve ark., 2011; Gençten ve ark., 2014).

1.1.4.2. Nikel esaslı piller

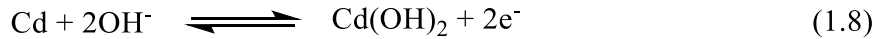
Nikel esaslı piller nikel-kadmiyum (Ni-Cd), nikel-demir (Ni-Fe), nikel-çinko (Ni-Zn), nikel-hidrojen (NiH₂) ve nikel metal hidrür (Ni-MH) türlerini kapsayan geniş bir pil

grubudur. Anotun nikel oksihidroksit (NiOOH) olduğu tüm bu piller nikel esaslı piller olarak bilinir. Performansları ve kullanım alanları göz önüne alındığında, nikel esaslı piller enerji depolama sistemleri pazarında önemli bir yere sahiptirler (Huang ve Du, 2014).

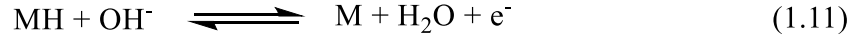
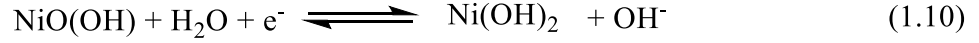
Ni-H₂ sisteminde gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 1.6'da gösterilmiştir. Deşarj süresince, nikel oksihidroksit nikel hidroksite indirgenir ve hidrojen tüketilir. Şarj sırasında ise tersi yönde reaksiyon gerçekleşir (Shukla ve ark., 2001). Uzun döngü ömürleri, yüksek kütleli enerji yoğunlukları, yüksek güç yoğunlukları ve aşırı şarj durumunda gösterdikleri tolerans ile Ni-H₂ piller genellikle uydular gibi havacılık ve uzay uygulamalarında kullanılırlar. Ancak hidrojen gazına bağlı olarak düşük hacimsel enerji yoğunlukları, yüksek kendiliğinden deşarj oranları ve yüksek maliyetleri diğer alanlarda kullanımlarını önemli ölçüde kısıtlamaktadır (Huang ve Du, 2014).



Nikel esaslı piller arasında bulunan en önemli iki tür Ni-Cd ve Ni-MH pilleridir. Ni-Cd piller yüksek şarj-deşarj döngüleri, düşük sıcaklıklarda gösterdikleri yüksek performansları ve amaca göre istenilen boyutlarda tasarlanabilmeleri göz önüne alındığında önemli avantajlar sunmaktadır. Bu avantajları ile bir zamanlar taşınabilir ve sabit sistemlerde oldukça fazla kullanılan Ni-Cd piller, kadmiyumun zehirli özelliği sebebiyle popülerliğini Ni-MH ve lityum iyon pillere bırakmıştır. Ni-Cd pillerde, deşarj süresince anot ve katotda gerçekleşen tepkimeler ile toplam tepkime sırasıyla Eşitlik 1.7, 1.8 ve 1.9'da gösterilmiştir (Brendt, 2003).



Ni-MH piller temel özellikleri bakımından Ni-Cd pillere benzerlik gösteren sistemlerdir. Kullandıkları anot ile elektrolitleri aynı olmakla birlikte katot malzemeleri farklılık gösterirler. Ni-MH pillerin Ni-Cd pillere göre en önemli avantajları çevreye olan görece daha az zararları ve yüksek kapasiteleridir (Huang ve Du, 2014). Ni-MH pillerde deşarj süresince anot ve katotda gerçekleşen reaksiyonlar ile toplam reaksiyon Eşitlik 1.10, 1.11 ve 1.12'de gösterilmiştir (Brendt, 2003).



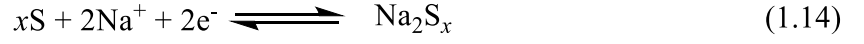
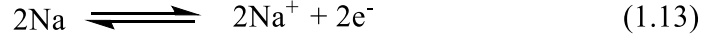
1.1.4.3. Ergimiş tuz piller

Ergimiş tuz piller, ergimiş tuzun elektrot veya elektrolit olarak kullanıldığı bir elektrokimyasal enerji depolama cihaz türüdür. Yanıcı ve uçucu olmayan, yüksek iletkenliğe sahip ergimiş tuzlar içeren bu pil türü, sundukları yüksek enerji ve güç yoğunlukları ile sabit uygulamalar ve ulaşım uygulamaları için tasarlanabilirler (Lu ve Yang, 2014).

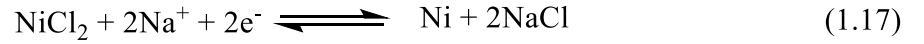
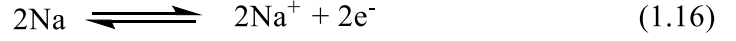
Eğer ergimiş tuz elektrot olarak seçilirse, geçirimsiz bir katı elektrolit elektrotları ayırmak için kullanılır. Bu durumda kullanılacak olan katı elektrolitin yüksek iyonik iletkenlik; reaktantlar ile yüksek kimyasal kararlılık ve yeterli mekanik kararlılığa sahip olması istenir. β -alümina, gösterdiği yüksek iyon iletim hızıyla bu alanda kullanılabilecek en önemli katı elektrolitlerden birisidir. β -alümina içindeki hareketli iyon ise üretim tekniğine ve kullanım amacına göre Li^+ , K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} gibi iyonlar olabilir. En yüksek iletkenlik değeri ise Na^+ içeren β -alümina sisteminde sağlanmıştır. Düşük redoks potansiyeli, kolay bulunması ve ucuz olması gibi sebeplerle metalik sodyum anot için en uygun metallerdendir ve bu grup ergimiş tuz piller genellikle sodyum- β -alümina (NBBs)'ler olarak bilinir (Lu ve Yang, 2014).

NBBs sistemleri sodyumsülfür (NaS) ve sodyum-metal halojenür (ZEBRA) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu pillerde anot olarak ergimiş sodyum kullanılır, fakat kullanılan katot malzemesi farklıdır. Na-S pillerde katot ergimiş sülfür iken ZEBRA sistemlerde katı geçiş metal halojenürler katot için erişilmiş tuz olarak kullanılır. Ergimiş tuzun eriyik halde tutulabilmesi için 300 °C gibi yüksek bir sıcaklık gerekmektedir. Fakat gerekli olan bu uygulama sıcaklığı kullanılan malzemelerin kararlılıklarının etkilenmesi, maliyet ve güvenlik gibi önemli sorunlar ortaya çıkarmaktadır (Lu ve Yang, 2014).

Na-S pillerde gerçekleşen anot, katot ve toplam reaksiyonlar Eşitlik 1.12, 1.13 ve 1.14'de gösterilmiştir (Lu ve Yang, 2014).



ZEBRA ergimiş tuz içeren pil sistemlerinde gerçekleşen anot, katot ve toplam reaksiyonlar ise Eşitlik 1.16, 1.17 ve 1.18’de gösterilmiştir (Lu ve Yang, 2014).



1.1.4.4. *Lityum-iyon piller*

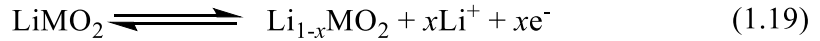
Lityum-iyon (Li-iyon) piller, anot ve katot malzemelerinde lityum katkılanmış olan ikincil pil sistemleridir. Her bir döngüde, lityum iyonu anot ve katot arasında yer değiştirir. Sistemin anot, alüminyum folyo toplayıcı üzerinde lityum kobalt oksit (LiCoO_2) gibi katmanlı yapıda bir metal oksit veya tünellenmiş yapıda lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) olabilir. Katot malzemesi ise genellikle bakır bir toplayıcı üzerinde katmanlanmış grafitik karbondan oluşur. Şarj/deşarj süresince lityum iyonları, aktif elektrot dokuları arasındaki atomik katmanlar arasında eklenir veya çıkarılır (Ehrlich, 2001).

Ticari olarak ilk üretilen ve günümüzde de hala kullanılan pillerde, kolay hazırlanması, yüksek güvenlik özelliği ve neme karşı dayanıklı olması gibi sebeplerle anot materyali olarak LiCoO_2 kullanılmıştır. Daha sonraki zamanlarda gelişen teknolojiyle birlikte daha düşük maliyet ve daha yüksek performans ile lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve lityum nikel kobalt oksit ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) anot olarak kullanılmaya başlanmışlardır. Yine ilk geliştirilen pillerde katot malzemesi olarak kömür kullanılırken, gelişen grafit teknolojisiyle birlikte, bu endüstri yüksek spesifik kapasite ve geliştirilmiş döngü ömrü sayesinde grafitik karbonunun katot olarak kullanıldığı bir alana yönelmiştir (Ehrlich, 2001).

Li-iyon pillerin diğer pil sistemlerine göre en önemli avantajları yüksek spesifik enerji değerleri (150 Wh/kg) ve yüksek enerji yoğunluklarıdır (400 Wh/L). Bu durum, Li-iyon

pilleri kütlesi ve hacmin önemli olduğu alanlarda daha da kullanılabilir yapmaktadır. Döngü ömürleri 1000 döngüden yüksek olan Li-iyon piller geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilirler (şarj için -20 °C ile 60 °C, deşarj için -40 °C ile 65 °C) ve bu durum onlara geniş bir yelpazede kullanım alanı sunmaktadır. Kullanılan malzemeye göre tek bir hücrede 2.5 ile 4.2 V aralığında bir gerilim elde edilebilir. Ancak kendiliğinden deşarj durumu diğer pillere göre düşük olmakla birlikte bu pil sistemlerinin de önemli bir sorunudur ve ayda yaklaşık %2-8 aralığındadır (Ehrlich, 2001). Ayrıca lityum metalinin nadir bir element olması ve yakın bir gelecekte tükenerek olması lityum esaslı sistemlerin sürdürülebilirliği açısından önemli sorunları oluşturmaktadır (Wang ve ark., 2015).

Li-iyon pillerde anot ve katotda gerçekleşen şarj-deşarj tepkimeleri ve toplam reaksiyon sırasıyla Eşitlik 1.19, 1.20 ve 1.21’de gösterilmiştir (Ehrlich, 2001).



1.1.4.5. Akışkan batarya sistemleri

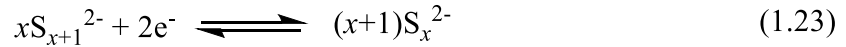
Fosil yakıtların sürdürülebilir olmamaları, yenilebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmış ve bu kaynaklardan elde edilen enerji dünya genelinde tüketilen enerjinin önemli bir oranını kapsar duruma gelmiştir (REN21, 2016). Bu durum, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin yüksek verimle depolanmasını ve tekrardan kullanılmasını önemli bir konu haline dönüştürmüştür. Yeni ve yüksek kapasiteli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyaç, yeni nesil ve sürdürülebilir enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Akışkan batarya sistemleri, bu alanda sundukları yüksek döngü ömrü, düşük kurulum-bakım maliyeti, dip deşarj sorunlarının olmaması ve çevre dostu olmaları gibi etmenler göz önüne alındığında önemli bir enerji depolama sistemi olarak karşımıza çıkmaktadır (Skylas-Kazacos ve ark., 2011; Zhang ve ark., 2014).

Redoks akışkan batarya sistemlerinde elektrolit ile elektrot arasındaki elektrokimyasal reaksiyon, elektrot yüzeyinde gerçekleşir. Yükseltgenip indirgenen elektrolitin akışı, harici bir sirkülasyon ile sağlanır. Elektrolitin nötrallığı ise destek elektrolitteki iyonların bir

membran vasıtasıyla sürekli yer değiştirmesi sayesinde gerçekleşir (Skylas-Kazacos ve ark. 2011; Zhang ve ark., 2014). Hali hazırda kullanılan en önemli iki redoks akışkan batarya türü brom/polisülfür akışkan bataryalar ve vanadyum redoks akışkan (VRB) bataryalardır (Zhang ve ark., 2014).

1.1.4.5.1. *Bromür/polisülfür akışkan batarya sistemleri*

Bu tarz bataryalarda pozitif elektrolitte bromür çözeltisi bulunurken negatif elektrolit çözeltisi polisülfür içerir. Her iki tarafta kullanılan kimyasallar tamamen suda çözünürler. Sistemin temel bileşenleri redoks akışkan bataryalarındaki gibidir ve elektrolit, elektrot ve membran bileşenlerini kapsar (Remick ve Ang 1984; Walsh 2001; Price ve ark. 1999; Zhang ve ark., 2014). Bromür/polisülfür akışkan bataryaların anot ve katotunda şarj-deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 1.22 ve 1.23’de gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2014).



Şarj boyunca, anotta bromür iyonu tribromür iyonuna yükseltgenirken, polisülfür iyonları katotda indirgenir. Bromür/polisülfür akışkan bataryaların açık devre potansiyelleri 1.515 V civarındadır. Ancak bu değer, elektrot cinsi, elektrolit bileşimi, ortam sıcaklığı ve şarj seviyesi gibi bir çok faktöre bağlı olarak değişebilir (Zhang ve ark., 2014). Maliyetinin düşük olması ve tüm bileşenlerinin suda çözünmesi gibi avantajlarına rağmen, anodik ve katodik çözeltilerin çapraz kontaminasyonu, elektrolit dengesinin kurulmasının zorluğu, oluşan sülfür türlerinin membrana zarar vermesi ve H₂S ile Br₂ gazlarının oluşumu sistemin en önemli dezavantajları arasındadır (Zhang ve ark., 2014).

1.1.4.5.2. *Vanadyum redoks akışkan bataryalar (VRB)*

Vanadyum, sembolü V olan 23 atom numaralı sert, gümüş gri renkli bir geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu, [Ar] 3d³ 4s² şeklinde olan metal iyonik çözeltilerinde, V(V) (VO₂⁺, sarı), V(IV) (VO²⁺, mavi), V(III) (yeşil) ve V(II) (mor) olmak üzere dört farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir (Şekil 1.2).

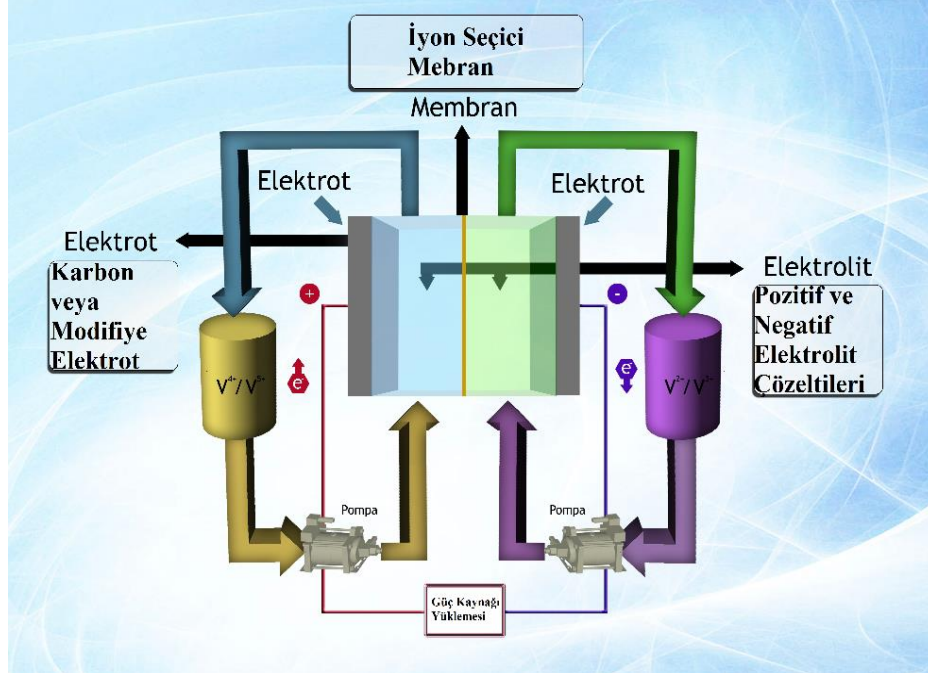


Şekil 1.2. Vanadyum iyonunun farklı yükseltgenme basamaklarındaki renk değişimleri

Vanadyum Redoks Bataryalar, vanadyum metalinin farklı yükseltgenme basamağında bulunabilmesi temeline dayanan ve elektrik enerjisinin kimyasal enerji formunda depolanmasına olanak sağlayan bir sistemdir (Skylas-Kazacos ve ark., 1986). VRB sistemleri, oldukça yüksek enerji potansiyeline sahip olan yenilenebilir (güneş ve rüzgâr gibi) bir enerji kaynağında kullanılabilimleri, yüksek oranda şarj-deşarj verimliliğine sahip olmaları, yüksek hızda şarj vedeşarj edilebilimleri, alev alma, yanma ve patlama risklerinin olmamaları, bakım ihtiyacı az ve servis maliyetlerinin çok düşük olması, watt(W) değerlerden megawatt(MW) değerlerine kadar geniş bir yelpazede tasarlanabilimleri, atık sorunu olmayan temiz ve çevre dostu bir batarya sistemi olmaları gibi önemli özelliklere sahiptirler (Liang ve ark. 2013). VRB sistemi ilk olarak New South Wales (UNSW) üniversitesinde denenmiş ve uygulama alanı açısından bakıldığında oldukça büyük bir ilgi toplamıştır (Skylas-Kazacos ve ark. 1986; Skylas-Kazacos ve Grossmith 1987).

VRB sistemleri, pozitif ve negatif elektrolit çözeltileri, elektrotlar ve membran bileşenlerinden oluşur (Rahman ve Skylas-Kazacos 2009). Sistemin genel yapısı ve bileşenleri Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Vanadyum redoks bataryalar için farklı elektrot malzemeleri kullanılabilir. Katot olarak grafit ve karbonun keçe, çubuk, bez ve plaka şeklinde kullanımları denenmiş ve iyi performans gösterdikleri saptanmıştır. Normal şarj-deşarj koşullarında karbon ve grafit elektrotlar fonksiyonel olarak kullanışlıdır, ancak anotta

aşırı şarj boyunca gözlenen oksijen dönüşümünün sonucu olarak yavaş yükseltgenme karbon veya grafit yüzeyinin parçalanmasına sebep olmaktadır. Bu durumda, anot yüzeyinde gözlenen parçalanma katotda gözlenmemektedir ve aylarca kullanım sağlanabilmektedir. Farklı elektrot malzemelerinin kullanımının denenmesine ilişkin yapılan çalışmalarda, kurşun, platin, altın, iletken polimer kaplanmış grafit ve platin kaplanmış titanyum veya iridyum oksit kullanılmıştır (Rychcik ve Skyllas-Kazacos 1987; Skyllas-Kazacos ve Grossmith 1987; Gao ve ark. 2013). VRB sistemlerinin proton alış verişine olanak tanıyan bir diğer bileşeni ise membranlardır. Bu amaçla şarj-deşarj sırasında su taşıma gibi problemi olmasına ve pahalı olmasına karşın, yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan Nafyon membranlar, en çok kullanılan yapılardandır (Hickner ve ark. 2014). Sistemin bir diğer önemli bileşeni ise elektrolit çözeltisidir. Elektrolit olarak sülfürik asit içerisinde çözülmüş vanadyum tuzları kullanılır (Rahman ve Skyllas-Kazacos, 2009). Bu tez kapsamında sistemin elektrolit bileşeni üzerine çalışıldığından dolayı bu kısım aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



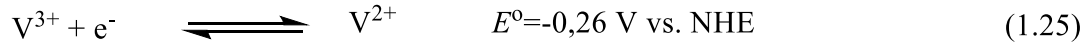
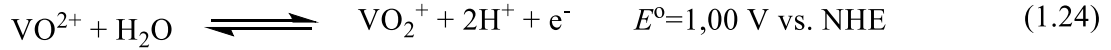
Şekil 1.3. Vanadyum Redoks Bataryaların (VRB) genel şeması

Kullanılan elektrolitin farklı olmasına göre VRB sistemleri G1, G2, G3, Fe/V ve Fe-V/2V sistemleri olarak beşe ayrılır ve bu sistemlere ilişkin teknik özellikler Tablo 1.2’de gösterilmiştir. Tez kapmasında ilk jenerasyon olarak bilinen ve pozitif/negatif elektrolit çözeltilerinde vanadyum iyonları içeren G1 sisteminin, pozitif elektrolit bileşeni üzerine çalışmalar yapılmıştır. G1 sistemlerinde kullanılan pozitif elektrolit V(IV) ve V(V) iyonlarını içermektedir. Bu bağlamda, V(V) iyonunun termal kararlılığının kullanılacak katkı maddeleri ile artırılması, bu sistemlerin kullanım alanlarının geliştirilmesi açısından önemlidir.

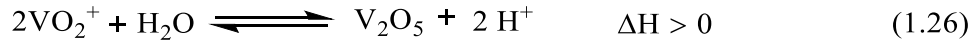
Tablo 1.2. VRB sistemlerinin karşılaştırılması (Skylas-Kazacos ve McCann, 2015)

Jenerasyon	G1	G2	G3	G3	Fe/V	Fe-V/2V
Redoks kimyası	H ₂ SO ₄ içinde V/V	HBr/HCl içinde V/polihaloje nür	HCl/H ₂ SO ₄ içinde V/V	HCl içinde V/V	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻ içinde Fe/V	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻ içinde Fe/V + V/V
Aktif iyon Redoks iyon derişimi	V/V 1.5-2.0 M V/ 4-6 M sulfat	V/polihaloje nür 2-3 N V/ 8-10 M halojenür	V/V 2.2-3 M V/6 M Cl ⁻ /2.5-3.0 M SO ₄ ²⁻	V/V 2.3 M V/ 10 M Cl ⁻	Fe/V 1.5 M FeCl ₂ /1.5 M VOSO ₄ /3-8 M HCl	1.5 M FeCl ₂ /1.5 M VOSO ₄ /3.8 M HCl
% 50 şarj durumunda açık devre potansiyeli (V)	~1.3-1.4	~1.2	~1.4	~1.4	~0.85	1. basamak: ~0.85 2. basamak: ~1.35
Ortalamadeşarj voltajı (V)	~1.2	~1	~1.2	~1.2	~0.75	1. basamak: ~0.75 2. basamak: ~1.2
%80 şarj durumunda elektrolit enerji yoğunluğu (Wh.L⁻¹)	~38-50	~42-63	~45-60 (%70 şarj aralığında)	~35-40 (%70 şarj aralığında)	~20-25	~25-30
%80 şarj durumunda elektrolit spesifik enerji yoğunluğu (Wh.L⁻¹)	~27-36	~30-45	~35-45 (%70 şarj aralığında)	~35-40 (%70 şarj aralığında)	~15-20	~20-25
Çalışma sıcaklık aralığı (°C)	~10-40	~0-50	~5-60	~0-50	~5-50	~5-50

Vanadyum redoks bataryaların şarj-deşarjı sırasında pozitif ve negatif elektrolit çözeltilerinde gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik 1.24 ve 1.25’de gösterilmiştir. Bu reaksiyonlarda tek bir hücre için ortalama gerilim değeri teorik olarak 1,26 V olarak hesaplanmaktadır (Liang ve ark. 2013; Skyllas-Kazacos ve ark. 1999).



VRB sistemlerinin kapasite ve enerji çıkış değerleri elektrolit hacmi ve derişimine bağlıdır (Skyllas-Kazacos ve ark., 1999; Gençten ve ark., 2016). Ancak, vanadyum türlerinin kararlılığının düşük olması ve özellikle de V(V)’in artan sıcaklıkla çözünürlüğünün yani kararlılığının azalması bu sistemin kullanım alanını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Artan sıcaklık ile V(V) iyonu, V_2O_5 katısını oluşturmakta ve çözünürlük düşmektedir (Eşitlik 1.26) (Rahman ve Skyllas-Kazacos 2009);



V(V) türleri düşük sıcaklıklarda H_2SO_4 içerisinde $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ formunda bulunur ve sıcaklık arttığında vanadyum(V)oksit katısı çöker (Eşitlik 1.27 ve 1.28) (Li ve ark. 2011a);



Artan vanadyum derişimi sistemin kapasitesini genel olarak artırır ancak düşük sıcaklıklarda V(II), V(III) ve V(IV) türlerinin çökme eğilimi fazla olurken artan sıcaklıklarda ($> 40^\circ\text{C}$) daha önce bahsedildiği üzere V(V) iyonu çökme eğilimi gösterir. Vanadyum türlerinin çözünürlüğünü etkileyecek bir diğer parametre ise elektroliti oluşturan diğer bileşenlerin derişimidir. Artan sülfat, bisülfat derişimi V_2O_5 ’in çözünürlüğünü artırır ancak bu durumda da V(IV) iyonunun çözünürlüğü azalır (Rahman ve Skyllas-Kazacos 2009).

V(V) iyonunun termal kararlılığı artan elektrolit derişimi ile artırılabilir. Artan elektrolit derişimi ile birlikte $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ ve $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ türlerinin oluşumu sağlanabilir (Madic ve ark. 1984). Bu durumda sülfirik asit derişimi V(V) iyonlarını dengede tutar ancak yüksek sülfirik asit derişimi V(II), V(III) ve V(IV) türlerinin çökmesine sebep olur (Rahman ve

Skyllas-Kazacos 1998). Buna ek olarak, artan asit derişimi ekonomik açıdan ve sistem malzemelerine olan aşındırıcı etkisinden dolayı problem oluşturmaktadır. Vanadyum derişimi azaltılarak ($< 2 \text{ M}$) geniş sıcaklık aralığında gözlenen çökme giderilebilir. Fakat azalan V(V) derişimiyle birlikte VRB sistemlerinin enerji yoğunluğu da azalır. $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl}$ elektrolit karışımı, yüksek vanadyum derişiminde ($2,5 \text{ M}$) ve geniş sıcaklık aralığında çalışma imkanı sunar ancak klor (Cl_2) gazı yayması çevre ve sağlık açısından önemli bir problem teşkil eder (Li ve ark. 2011a).

Çökmeyi engelleyici kimyasalların(inhibitörlerin) kullanılan elektrolit sistemine eklenmesi vanadyum elektrolitlerin kararlılığını artırmak için diğer bir yöntemdir. Skyllass-Kazacos ve ark. (2009) V(V) için çökme engelleyici bazı inhibitör maddeler için patentler almışlardır (Kazacos ve Skyllass-Kazacos, 2000; Skyllass-Kazacos ve ark. 2009).

Çökmeyi engelleyecek inhibitörlerin elektrolit sistemine eklenmesi, vanadyum türlerinin kararlılığının artırılmasında önemli rol oynamaktadır. Sodyum heksametafosfat ve alkali metal sülfatları, çökmeyi engelleyici ajanlar olarak daha önce kullanılmış ve bu çalışmalar bir patent kapsamında değerlendirilmiştir (Skyllass-Kazacos 1988; Skyllass-Kazacos ve ark. 1999). Buna ek olarak, $-\text{OH}$, $=\text{O}$, $-\text{NH}_2$ veya $-\text{SH}$ grubu içeren bazı organik katkı maddelerinin de çökme engelleyici ajan olarak kullanılabileceği öngörülmüş ve bu durum da yine bir ticari patent kapsamında değerlendirilmiştir (Kazacos ve Skyllass-Kazacos 2006). İkincil veya üçüncül $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ve $-\text{SH}$ grupları içeren yapıların katkı olarak kullanılmasıyla birlikte ise sistem düşük derişimlerde oksidasyona direnç gösterebilmektedir (Skyllass-Kazacos 2003).

Wu ve ark. (2012) inositol ve fitik asit gibi organik katkı maddelerinin etkilerini VRB sisteminin, pozitif elektrolit çözeltisi için incelemişlerdir ve her iki katkı maddesinin de elektrokimyasal performansı artırıcı etki gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Fitik asitin elektrot çözeltisinde zamanla azaldığını, bunun sebebinin ise elektrot yüzeyine birikmesinin olabileceğini yorumlamışlardır. İnositol katkısının fitik aside göre daha uygun katkı maddesi olduğunu vurgulamışlardır (Wu ve ark. 2012).

Li ve ark. (2011b) fruktoz, mannitol, glikoz, D-sorbitol katkı maddelerini pozitif elektrolit sistemine eklemiş ve bu katkıların hidroksillerle aktive edilmiş elektrot yüzeyindeki etkisini incelemişlerdir. Elektrokimyasal performansı artırıcı en iyi sonucu D-sorbitol katkı maddesi vermiştir ve sadece V(V) elektrolitin çözünürlüğünü artırmakla kalmamış VO^{2+} ile

kompleks oluşturarak, hidroksillerle aktive edilmiş olan karbon yüzeye V(V) iyonunun adsorpsiyonunu artırmış ve V(IV)/V(V) redoks reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamıştır (Li ve ark. 2011).

Peng ve ark. (2012) trishidroksimetil aminometan (tris) katkı maddesinin pozitif elektrolitin elektrokimyasal kararlılığı üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar katkı maddesi eklenmesiyle daha iyi şarj deşarj performansının elde edildiğini göstermiştir. Yine tris katkı maddesinin elektrot yüzeyine herhangi bir olumsuz etki yapmadığı ve çözelti içerisinde kompleks oluşturmadığı deneysel sonuçlarla desteklenmiştir (Peng ve ark. 2012).

Wang ve ark (2013) ise (-5) – (+60) °C sıcaklık aralığında metil oranj (MO), Triton X-100 (OP), sodyum ligninsülfonat (SL), sodyum dodesil sülfat (SDS), polivinil alkol (PVA) katkı maddelerinin V(V) elektrolitin elektrokimyasal kararlılığına etkilerini incelemişler ve eklenen katkı maddelerinin (-5)-(+45) °C sıcaklık aralığında çökme engelleyici madde olarak kullanılabilirliğini deneysel sonuçlarla göstermişlerdir (Wang ve ark. 2013).

He ve ark., In_2O_3 (In^{3+}) katkı maddesinin pozitif elektrolit çözeltisi üzerindeki etkisini incelemişler ve In^{3+} iyonlarının herhangi bir bileşik oluşturmadan hidrasyon derecesine olumlu katkı sağlayıp, vanadyum iyonları ile elektrot arasında elektrokimyasal performansı artırıcı etki gösterdiğini belirtmişlerdir. In^{3+} ilavesi sonucu pik akımı artmış, pik potansiyel aralığı ve yük transfer direnci azalmıştır (He ve ark. 2013a).

Huang ve ark., Cr^{3+} derişiminin VRB çözeltisinin pozitif elektrolit bileşenine olan etkisini incelemişler ve belirli derişim aralığında (0,10-0,30 g L⁻¹) elektrokimyasal performansı artırıcı etki yaptığını belirtmişlerdir (Huang ve ark. 2012).

He ve ark. ise $-\text{NH}_2$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarını içeren metansülfonik asit (MSA) ve aminometansülfonik asit (AMSA) katkı maddelerinin vanadyum redoks bataryaların pozitif elektrolit çözeltilerinin kararlılığına olan etkisini incelemişlerdir. AMSA katkı maddesinin elektrokimyasal performansa etkisinin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin $-\text{NH}_2$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının elektrotun hidrofilikliğini artırması olduğu ifade edilmiş ve XPS sonuçları ile elektrot yüzeyinde bu grupların oluştuğunu göstermişlerdir. AMSA katkı maddesinin elektrolit çözeltisine eklenmesiyle yüksek enerji verimliliği ile iyi bir döngü performansı sağlanmıştır (He ve ark. 2013b).

Park ve ark. (2014), sodyum pirofosfat tetrabazik (SPT) inorganik katkı maddesinin vanadyum redoks bataryaların pozitif elektrolit çözeltisine olan etkisini, elektrokimyasal performansı ve kararlılığı artırdığı şeklinde açıklamışlardır. UV-Vis ve dönüşümlü voltameteri sonuçları SPT'nin etkili şekilde çökmeyi geciktirebildiğini ve yeni bir bileşiğin oluşmadığını gösterilmiştir. SPT ilavesi sonucu döngü ile azalan deşarj kapasitesi sorunu ise büyük oranda aşılmıştır (Park ve ark. 2014).

Kazacos ve ark. (2000) tarafından bir patent kapsamında; amino asitlerin, kaynaklarının bol olması, suda çözünürlüklerinin yüksek oluşu ve yüksek koordinasyon yeteneğine sahip olmalarından dolayı katkı maddesi olarak vanadyum redoks bataryaların pozitif elektrolit çözeltileri için geleceği parlak katkı maddesi olabilecekleri belirtilmiş ve konuyla ilgili birkaç çalışma gerçekleştirilmiştir (Kazacos ve Skylas-Kazacos 2000). Liang ve ark. (2013) katkı maddesi olarak L-glutamik asitin etkisini incelemişlerdir. L-glutamik asidin V(IV) iyonları ile fiziksel adsorpsiyon etkileşimi sayesinde V_2O_5 oluşumunu engellediği gösterilmiştir. Ayrıca XPS analiz sonuçları L-glutamik asitin içerdiği oksijen ve azot grupları sayesinde karbon keçe elektrotun yüzeyi ile reaksiyona girebileceğini göstermiştir. Farklı miktarlarda eklenen katkıların sonucunda en iyi performansı %4'lük L-glutamik asit katkı maddesinin gösterdiği belirtilmiştir. %5'lik katkının sonucu ise pozitif etki göstermediği ve vanadyum iyonunun hidratlaşmış tabakasına zarar verdiği ifade edilmiştir (Liang ve ark. 2013).

Wang ve ark. (2014) elektrolit sisteminin kararlılığını ve elektrokimyasal aktivitesini artırmak amacıyla katkı maddesi olarak metansülfonik asit, borik asit, hidroklorik asit, trifluoroasetik asit, poliakrilik asit, okzalik asit, metakrilik asit ve fosfotungstik asit maddelerini pozitif elektrolit çözeltisine eklemiş ve önemli sonuçlar elde etmişlerdir. Eklenen katkı maddeleri ile V(V) çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (-5 °C - +60 °C) kimyasal kararlılığı incelenmiş ve bazı katkı maddelerinin geniş bir sıcaklık aralığında V(V) iyonunun kimyasal kararlılığını artırdığını belirlemişlerdir (Wang ve ark. 2014).

Zhang ve ark. (2011) ise poliakrilik asit + metansülfonik asit karışımının V(V) iyonunun kimyasal kararlılığına olan etkisini incelemiş ve bu katkı maddesi karışımını çökme engelleyici katkı olarak belirtmişlerdir. Ayrıca bazı inorganik katkılardan, potasyum, fosfat ve polifosfat içeren katkı maddelerinin V(V) iyonu ile çökelek oluşturacak şekilde reaksiyona girdiğini ($KVSO_6$, $VOPO_4$) ve katkı maddesi olarak kullanılamayacaklarını ifade

etmişlerdir. Yine eklenen bazı katkı maddelerinin (gliserol, fruktoz, tiyoüre, okzalot, etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), formik asit vb.) 40 °C’de 2 M V(V) / 5 M SO₄²⁻ içeren çözeltideki etkileri incelenmiş ve çözelti renginin sarıdan koyu maviye döndüğü gözlenmiştir. V(V) iyonlarının yüksek oksidatif özelliğinden dolayı katkı maddelerinin çoğu kararlı kalamamış ve kendileri V(V) iyonları tarafından yükseltgenerek, V(V) iyonlarını V(IV) iyonlarına indirgemişlerdir. Özellikle küçük moleküler yapıları ve -C=C-, -OH, CHO-, -C=O- fonksiyonel gruplarını içeren bazı organik katkı maddelerinin de (%1.0 borik asit, %0.3–1.0 sülfamik asit, % 0.3 CH₃(CH₂)₁₁SO₃Na, %0,1–2 sakkarin) pozitif elektrolit çözeltisinde negatif etki gösterdiklerini açıklamışlardır (Zhang ve ark. 2011).

Pozitif elektrolit bileşeninin kararlılığını artırmak amacıyla yapılan çalışmalar incelendiğinde temel olarak eklenen katkı maddelerinin, yüksek sıcaklıklarda sistemin kimyasal kararlılığını artırması istendiği saptanmıştır. İncelenen çalışmaların tamamında geniş bir aralıkta sıcaklık çalışmaları yapılmış ve V(V) iyonunun çökme eğiliminin azaltılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda eklenen katkı maddelerinin V(V) iyonu ile kompleks yapılar oluşturup, bu iyonunun termal kararlılığının artırılması sağlanmıştır. V(V) iyonunun derişiminin yüksek sıcaklıklarda 1,8 M ve üzeri bir değerde tutulması bazı katkı maddeleri ile başarıyla sağlanmıştır. Ancak bu 1,8 M V(V) derişiminden daha yüksek bir oranda kimyasal kararlılığı sağlayacak olan yeni katkı maddelerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Yine eklenecek olan katkı maddelerinin ucuz olması, kolay bulunabilir olması ve çevreye zehirli bir etkisinin olmaması önemlidir.

Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında; vanadyum redoks akışkan bataryalarda çeşitli çözücüler ve destek elektrolitlerin katkı maddesi olarak etkileri asetilasetonat (V(acac)₃) elektrolit çözeltisi üzerine incelenmiştir (Zhang ve ark. 2012; Herr ve ark. 2013; Shinkle ve ark. 2014). V(acac)₃, asetonitril ve demetil formamid’de çok iyi tersinir elektrokimyasal özellik göstermiş ve yapılan deneyler asetonitrilin ideal çözücü olduğunu göstermiştir (Shinkle ve ark. 2014). Ancak bu çalışmalarda, elektrolit çözeltisi için susuz elektrolit sistemi önerilmiştir. Organik çözücü karışımları ile farklı oranda sülfürik asit çözeltilerinin karışımları çalışılmamıştır. Katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen elektrolit sistemleri ekonomik açıdan da oldukça önem arz etmektedir.

Vanadyum redoks bataryaların elektrolit bileşenleri için jelleştirici (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) ajanların da kullanıldığı belirlenmiştir (Kazacos-Skyllas ve Banzato 2002). Bu çalışmada, bu

katkıların kütlege en az % 3 oranında eklendiğinde jelleştirici etki gösterdiği belirtilmiş ancak bu maddelerin %0.001-3 aralığında nasıl bir etki göstereceği incelenmemiş ve bu verilen açıklamalarda herhangi bir bilimsel veri sunulmamıştır. Vanadyum redoks bataryaların pozitif elektrolit bileşenleri üzerine patent kapsamında yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, eklenen katkı maddelerinin elektrolit ve elektrot sistemine olan olası etkilerinin açık bir şekilde ifade edilmemesi dikkat çekmiştir. Literatür çalışmaları kapsamlı olarak incelendiğinde, kullanılan katkı maddelerinin elde edilen sonuçlara ve/veya kapasiteye ne tür etki yaptığı bilimsel olarak net bir şekilde açıklanmamış hatta; kompleks oluşumu gibi hususlarda çelişkiler bulunduğu sonucu çıkarılmıştır. Çalışmalarda kullanılan katkı maddelerinin fonksiyonel gruplarının V(V) iyonu ile olan etkileşiminin mekanizmasına ilişkin herhangi bir örneğe taranabildiği kadarıyla rastlanmamıştır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ile vanadyum redoks bataryalar için yeni pozitif elektrolit çözeltilerinin geliştirilmesiyle sistemin performansının artırılmasının yanı sıra patent/literatür kaynaklarındaki saptanan eksikliklerin de giderilmesine çalışılmış bu kapsamda bilimsel verilere dayalı tartışmalar yapılmıştır. Katkı maddesi olarak SiO₂, α -Al₂O₃, TiO₂, B₂O₃ asetonitril, γ -Al₂O₃, gibsit (Al(OH)₃), böhmit (γ -AlO(OH)) ve TiOSO₄ içeren V(V) çözeltileri hazırlanarak bu katkıların optimum miktarı elektrokimyasal yöntemler (dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi) kullanılarak belirlenmiştir. Optimum oranda katkı içeren derişik V(V) çözeltileri çökme testlerine tabi tutularak V(V) iyonunun çökme eğilimi üzerine gösterdiği etkiler incelenmiştir. Çözelti içerisinde katkı ile V(V) arasındaki olası etkileşimler ve elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen olası etkileşimler ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

1.1.4.5.3. VRB sistemlerinin kullanım alanları

Yenilenebilen enerji kaynaklarına yapılan yatırımların artmasıyla birlikte bu kaynaklardan elde edilen enerjinin yüksek verimle depolanması önemli bir çalışma haline gelmiştir (REN21). Bu kapsamda VRB sistemleri yüksek verimle enerjinin depolanmasına olanak sağlamaları ve düşük kurulum/bakım maliyetleri ile büyük bir potansiyele sahiptirler (Skylas-Kazacos ve McCann, 2015).

Vanadyum redoks bataryaların ilk denemesi 90'lı yılların ortalarında UNSW ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. VRB sistemlerinin başlıca kullanım alanları olan güneş enerjisi santrallerine ilk uygulama ise 5-kW ve 12-kW'lik sistemlerle Tayland'da 1993 yılında gerçekleştirilmiştir (Largent ve ark., 1993; Skyllas-Kazacos ve McCann, 2015). 1997 yılında Mitsubishi Kimyasallar ve iştiraki KKEPC, geliştirdikleri 25 kW'lik modüller ile 800 kWh'lik ilk orta boyut VRB enerji istasyonunu Japonya'da kurmuşlardır (Şekil 1.4) (Chieng, 1993; Skyllas-Kazacos ve McCann, 2015). Bu sistem, önemli bir performans kaybına uğramaksızın 12000 döngüden fazla çalıştırılmıştır (Skyllas-Kazacos ve McCann, 2015).



Şekil 1.4. Kashima-Kita Electric Power Corporation tarafından geliştirilen 800 kWh'lik ilk orta boyutlu VRB enerji istasyonu a) VRB hücreleri ve b) elektrolit akışını sağlayan pompa ve boru sistemleri (Skyllas-Kazacos ve McCann, 2015)

2012 yılına gelindiğinde ise 1MW, 5 MWh'lik VRB sistemi, Sumitomo Electric Industries (SEI) tarafından Yokohama Works'da kurulmuş ve başarıyla denenmiştir (Şekil 1.5) Sistem her biri içerisinde 2 adet pompa ve pil kontrolörü içeren 8 adet 125 kW'lık VRB küpleri ile oluşturulmuştur (Shibata ve ark. 2013; Skyllas-Kazacos ve McCann, 2015). Rüzgârdan elde edilen enerjinin depolanması üzerine çalışmalar ve denemelerde yine SEI firması tarafından yürütülmektedir (Skylas-Kazacos ve McCann, 2015).



Şekil 1.5. a) SEI vanadyum sistemleri kabinleri b) SEI 125 kW'lık kübik sistemler c) Yokohama'da kurulan 1 MW/5 MWh VRB sistemi (Shibata ve ark., 2013; Skyllas-Kazacos ve McCann, 2015)

VRB sistemlerinin bir diğ er önemli kullanım alanının ise elektrikler araçlar olacağı öngörülmektedir. Hali hazırda yüksek enerji yoğunlukları sebebiyle elektrikli araçlarda kullanılan Li esaslı piller, Li metalinin sürdürülebilir bir kaynak olmaması ve uzun şarj süreleri göz önüne alındığında elektrikli araçlar için uzun vadede kullanılabilirliklerini yitireceklerdir. VRB sistemleri bu noktada önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle deşarj edilen olan  z ltlerin kolaylıkla araçtan alınıp önceden şarj edilmiş olan  z ltlerin sisteme eklenmesi, elektrikli araçların en büyük sorunlarından birini oluşturan şarj için bekleme süresini de ortadan kaldıracaktır (Skylas-Kazacos ve ark., 2011; Skylas-Kazacos ve McCann, 2015).

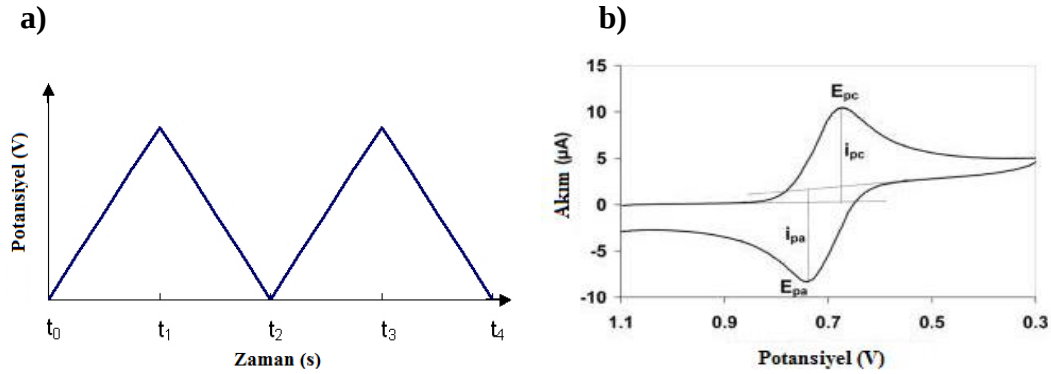
VRB sistemleri, günümüzde birçok yerde yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması amacıyla yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır. Ancak sistemin ana bileşeni olan hücre tasarımlarının geliştirilmesi hali hazırda önem arz etmektedir. Bu sebeple, yenilenebilir enerji kaynakları açısından önemli bir potansiyele sahip olan ülkemizde bu teknolojinin yerli imk nlarla geliştirilmesi ve bu alanda ülkemize dünya enerji arenasında önemli bir rekabet gücü kazandırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Sistemin elektrik araçlarda kullanımının başlaması ve yaygınlaşmasıyla birlikte ise büyüyecek olan enerji teknolojilerindeki VRB sistemlerinin payı, geliştirdiğimiz yerli iř gücü ve teknolojiyle birlikte ülkemize kalabilecektir.

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, uygulanan gerilim bir noktadan başlayarak belirli bir aralıkta taranır ve tekrar başlangıç noktasına döner. Bu arada uygulanan gerilimi olarak oluşan akım ölçülerek kaydedilir. Kullanılan gerilimin zamana göre değişimi genellikle üçgen şeklinde olur (Şekil 2.1a). Bu zamanın ne kadar olacağı ise çalışılan tarama hızına bağlı olarak değişir. Tam tersinir bir tepkimeye ilişkin örnek bir dönüşümlü voltamogram Şekil 2.1b'de gösterilmiştir (Özcan, 2010).



Şekil 2.1. (a) Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği ve (b) Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram (Özcan, 2010)

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon hakkında birçok önemli veri elde edilebilir. Reaksiyonun tam tersinir, yarı tersinir ve tersinmez olduğu elde edilen voltamogramlar ile ulaşılabilecek bilgiler arasındadır. Yine bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu sırasında aktarılan elektron sayıları da ilgili yöntemde elde edilen voltamogramların analizi ile belirlenebilir (Özcan, 2010).

Vanadyum redoks bataryaların elektrolit sistemlerinin karakterizasyonunda dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmaktadır (Gençten ve ark., 2016; Liang ve ark., 2013). Tez kapsamında V(V)/V(IV) ve V(IV)/V(V) indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiş ve pik akımı ile pik redoks kapasitesi parametreleri ölçülmüştür.

2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

AC empedans olarak da bilinen elektrokimyasal empedans spektroskopisi günümüzde çift tabaka kapasitansının ölçülmesinden birçok sürecin belirlenmesine ve karmaşık yüzeylerin incelenmesine kadar geniş bir alanda kullanılan bir metottur. Yöntemin temeli sisteme uygulanan küçük bir amplitüt AC sinyale karşılık gelen cevabın ölçülmesi ilkesine dayanır. Geniş bir aralıkta uygulanan amplitüt AC sinyalinin ölçülmesi ile yapılan analiz ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi adını alır. Elde edilen sonuçlar ile ara yüzeyler, bu yüzeylerin yapıları ve buralarda gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi verir (Lasia, 1999).

Vanadyum redoks bataryaların elektrolit sistemleri için bu yöntem uygulanabilmekte ve çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ile Warburg empedansı değerleri ölçülmektedir (Wen ve ark., 2006; Yue ve ark., 2010; Gao ve ark. 2013; Gençten ve ark., 2014; Wu ve ark., 2012). Tez çalışmasında eklenecek olan katkıların R_s , R_{ct} ve W empedansı değerlerine olan etkileri elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile belirlenecektir.

2.2.1. Ohmik direnç (R_s)

Ohmik direnç çözelti direncini, elektrot yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin direncini ve elektriksel bağlantılarında direncini kapsayan bir kavramdır. Bir diğer deyişle, temas yüzeyinin sınırlandırılmasından kaynaklanan iletkenlik düşmesi olarak da tanımlanabilir. Ohmik direnç, kullanılan elektrolitin cinsi, aktif kütle, sıcaklık ve viskozite gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Li ve ark. 2011b; Wen ve ark., 2006; Yue ve ark., 2010; Gao ve ark. 2013; Gençten ve ark., 2014; Wu ve ark., 2012).

2.2.2. Şarj transfer direnci (R_{ct})

Şarj transfer direnci elektrot malzemesinin elektron aktarımına karşı gösterdiği dirençtir. Diğer bir deyişle, korozyon prosesinin hız kontrollü elektrokimyasal reaksiyonun direncini ifade eder. 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 (Li ve ark.

2011b; Wen ve ark., 2006; Yue ve ark., 2010; Gao ve ark. 2013; Gençten ve ark., 2014; Wu ve ark., 2012).

2.2.3. Warburg empedansı (W)

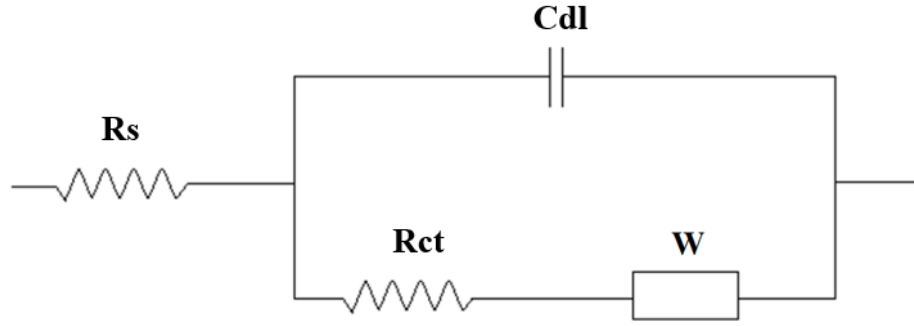
Elektrolit içerisindeki polar iyonların gözenekli elektrot yüzeyine nüfuz edebilme kapasiteleridir. Kullanılan elektrot malzemesinin türüne (gözenekli yapısına), elektrolit içerisindeki absorplayıcı madde miktarına ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Li ve ark. 2011b; Wen ve ark., 2006; Yue ve ark., 2010; Gao ve ark. 2013; Gençten ve ark., 2014; Wu ve ark., 2012).

2.2.4. Nyquist grafikleri

Bu eğriler VRB sistemleri 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 verilerin ve spektrumların yorumlanmasıyla birlikte sistemin direnç ve iletkenlik gibi verileri belirlenebilir.

2.2.5. Eşdeğer devre

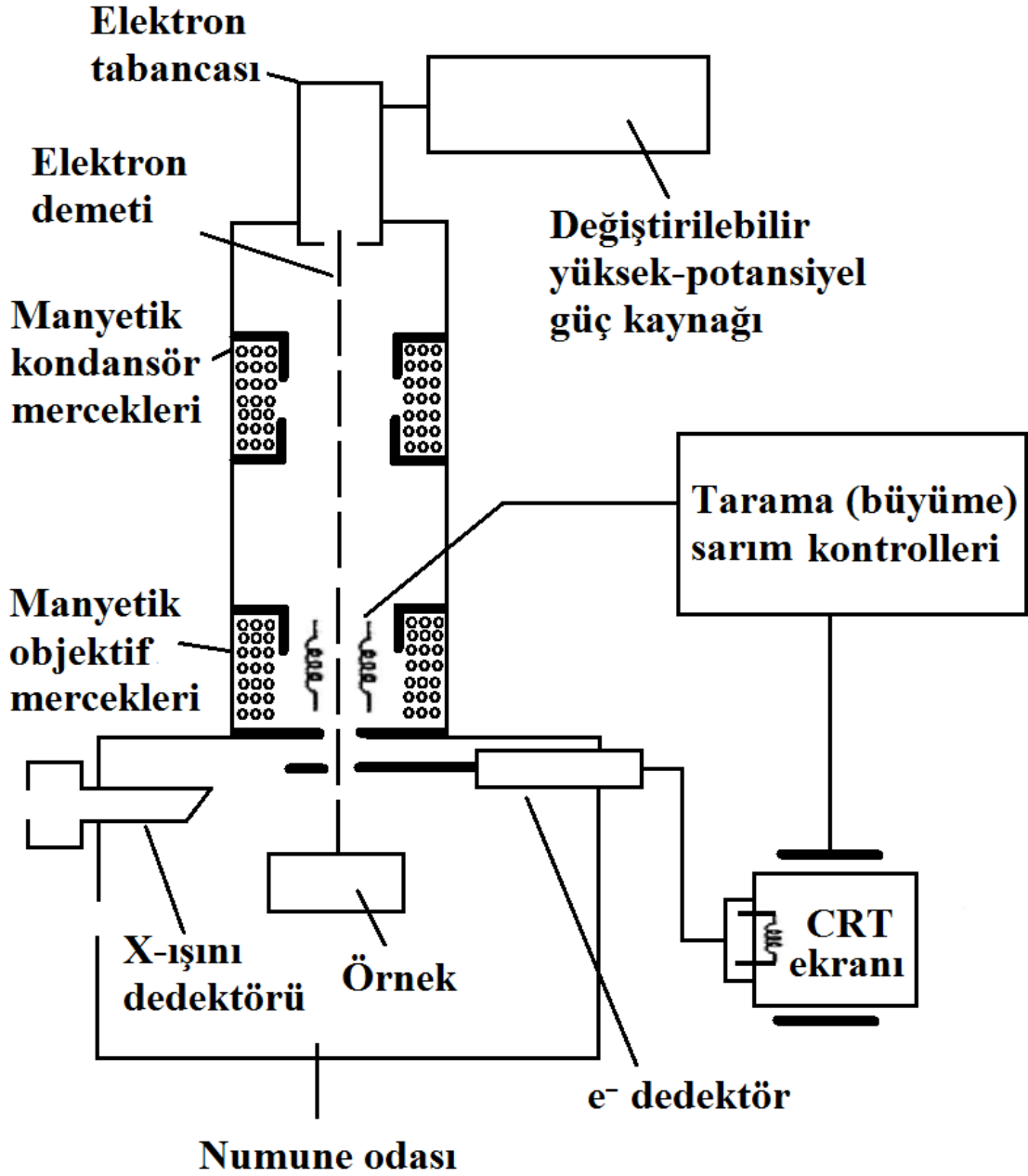
Empedans spektroskopisi ile elde edilen verilerin çeşitli bilgisayar programlarında işlenmesiyle elde edilen devre sistemleridir. Bu devre sistemleri ile elde edilen grafikler sayısal verilere dönüştürülerek direnç ve difüzyon gibi parametrelerin yorumlanması kolaylaştırılır. Tez kapsamında elde edilen empedans spektrumları Şekil 2.2’de gösterilen eş değer devre yardımıyla fit edilmiştir ve ham veriler ile fit edilmiş değerler arasındaki hata oranı %5’den daha düşük bir değerdedir (Gençten ve ark., 2016; Wu ve ark., 2012).



Şekil 2.2 Elektrokimyasal empedans spektrumlarını fit etmede kullanılan eşdeğer devre

2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda analiz edilecek katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjiye sahip bir elektron demetiyle taranır. Taranan yüzeyden, geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlar çeşitli türde sinyaller oluşturur. Tüm bu sinyaller yüzey karakterizasyon çalışmalarında kullanılmakla birlikte 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 mikroskobu (SEM) cihazının genel olarak bileşenleri Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazının şematik gösterimi (Skoog ve ark., 1998)

SEM ile tarama işlemi, objektif ile 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 kalem ucu elektrotun dönüşümlü voltametri ölçümü öncesi ve sonrasında yüzeyinde meydana gelen değişiklikler

incelenmiştir. Elektrotun yüzey bileşiminde meydana gelen değişim ise SEM-EDX yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

2.4. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), numunenin atomik bileşiminin yanı sıra, incelenen elementlerin ait olduğu bileşikler yapıları ve elementlerin yükseltgenme basamakları hakkında da bilgi sağlayan bir yöntemdir (Skoog ve ark., 1998).

Tez çalışmasında bu yöntem, katkı maddesi içeren elektrolit sistemlerinde voltametrik analizler sonrası kalem ucu elektrot yüzeyinin yüzey kimyasını incelemek amacıyla kullanılmıştır.

2.5. Dönüşümlü Şarj-Deşarj Yöntemi

Dönüşümlü şarj-deşarj yönteminde, geliştirilen ikincil pil sistemine uygulanan bir birbirini takip eden bir şarj vedeşarj tek döngü olarak tanımlanır. Bu yöntemde pile uygulanan şarj vedeşarjlar ile birlikte, sistemin döngü ömrü,deşarj kapasitesi ve bu süreçte gösterdiği performans belirlenebilir (Gençten, 2013).

Bu tez çalışmasında dönüşümlü şarj-deşarj testleri farklı katkı maddeleri içeren elektrolit sistemleri için yapılmış ve bu sistemlere ait kapasiteler iledeşarj süresince meydana gelen potansiyel değişimleri incelenmiştir.

2.6. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi

Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalması olayına absorpsiyon denir. Absorpsiyonda elektromanyetik enerji maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölge ışınlarının, moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan metoda, moleküler absorpsiyon veya spektrofotometrik analiz metodu denir. UV bölgesi elektromanyetik spektrumda 10 nm-780 nm aralığında gösterilir ve bu aralığın 10-180 nm dalga boyu aralığı uzak UV (vakum bölgesi), 180-400 nm aralığı yakın UV, yaklaşık 400-780 nm aralığı görünür bölgedir. 200-780 nm dalga boyu aralığında yapılan çalışmalar UV ve UV-VIS spektroskopisi olarak bilinir. Bir UV spektrofotometrenin temel bileşenleri

ışık kaynağı, dalga boyu seçici, numune hücresi, detektör ve kaydedicidir (Skoog ve ark., 1998).

Tez çalışması kapsamında UV spektroskopisi, çökme testlerinde etkin V(V) derişimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Cihazlar

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



Şekil 3.1. CHI 660 D model potantiyostat/galvanostat cihazı

Hazırlanan elektrolit sistemlerinin şarj deşarj işlemleri Gamry marka Reference 3000 (Gamry Instruments, A.B.D) serisi potantiyostat/galvanostat ile yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Gamry marka Reference 3000 model potantiyostat/galvanostat cihazı

Şarj-deşarj işleminde FB-25 (Greenlight, Canada) model akışkan batarya test hücresi ile çalışılmıştır (Şekil 3.3).



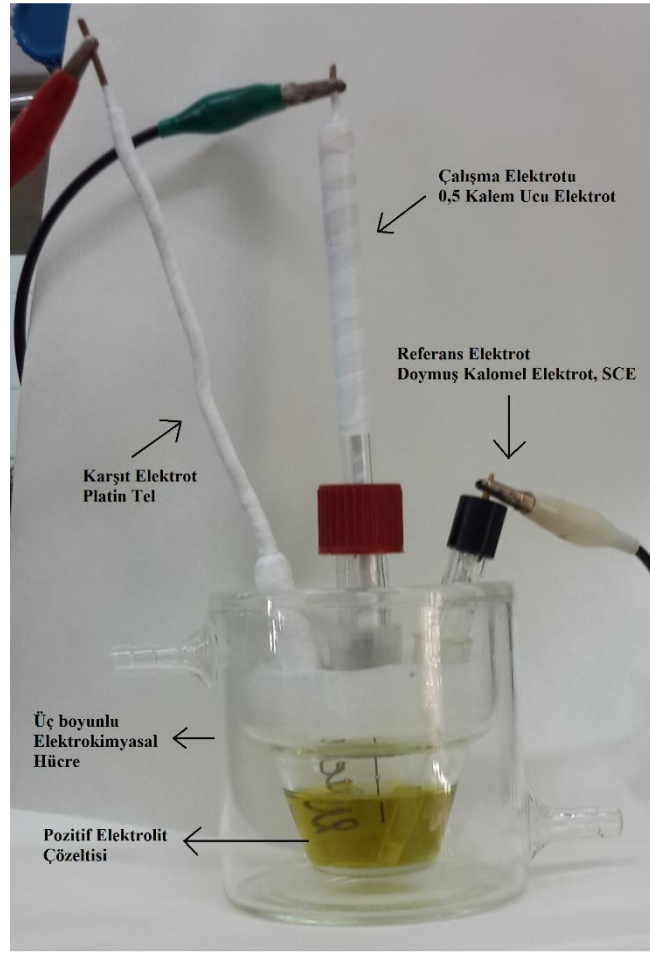
Şekil 3.3. FB-25 (Greenlight, Canada) model akışkan batarya test hücresi

Derişik V(V) çözeltilerinin hazırlanmasında iki elektrotlu (Hameg Triple Power Supply, HM8040-3) akım gerilim kaynağı kullanılmıştır. V(V) iyonunun etkin derişiminin tayini ise SHIMADZU UV-3150 UV-VIS-NIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrotların yüzey morfolojisi ve bileşimi Carl Zeiss-Ultraplus taramalı elektron mikroskopu (Scanning Electron Microscopy-SEM) ve Energy Dispersive X-ray Spectrophotometer (EDX) ile analiz edilmiştir. XPS analizleri SPECS marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltileri 5 M sülfürik asit (H_2SO_4) (J.T. Baker, %95-97) çözeltisi içerisinde V_2O_5 (Sigma-Aldrich, > % 99) tuzunun çözülmesi ile hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücre olarak sıcaklık kontrolüne olanak sağlayacak boş bir 3 boyunlu hücre kullanılmıştır (Şekil 3.4). Her ölçümde 10 mL elektrolit çözeltisi sisteme eklenmiştir. Katkı maddesi olarak kullanılan maddeler fumed silika (SiO_2) (Sigma-Aldrich, 7 nm), α -alüminyum oksit ($\alpha-Al_2O_3$) (Sigma-Aldrich, $\geq$ %98), γ -alüminyum oksit ($\gamma-Al_2O_3$) (Entekno, $\geq$ %95), böhmit ($AlOOH$) (Entekno, $\geq$ %95), gibsit ($Al(OH)_3$) (Entekno, $\geq$ %95), bor oksit (B_2O_3) (Sigma-Aldrich, $\geq$ %99), titanyum (IV) oksit (Sigma-Aldrich, $\geq$ %99), titanyum (IV) oksit sülfat (Alfa-aesar, $\geq$ %98 $TiOSO_4$) ve asetonitril (Sigma-Aldrich, $\geq$ %99) farklı miktarlarda vanadyum çözeltilerine eklenmiştir.



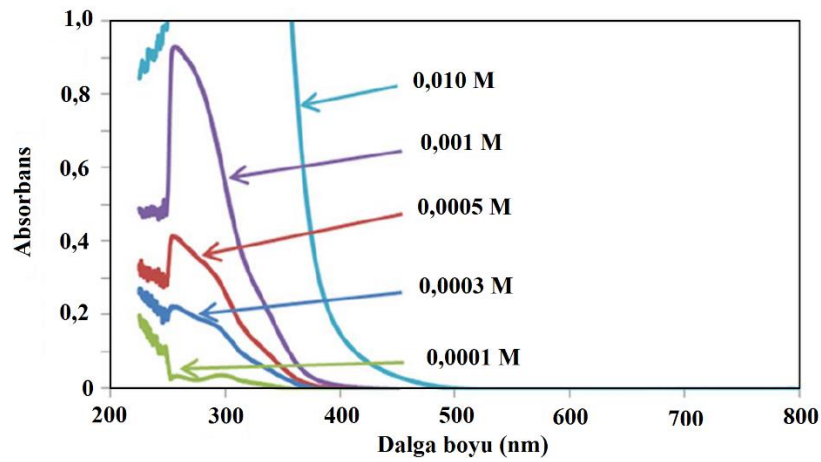
Şekil 3.4. Elektrokimyasal analizlerin yapıldığı üç boyunlu hücre ve bileşenleri

Çalışma elektrotu olarak yaklaşık $0,1 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip 0,5 kalem ucu (Tombow, HB) kullanılmış ve her ölçümde eşit yüzey alanına sahip elektrot yüzeyi çözelti içerisine daldırılmıştır. Karşıt elektrot ve referans elektrot olarak ise sırasıyla platin tel ve doymun potasyum klorür içinde kalomel elektrot kullanılmıştır.

3.3. Derişik V(V) Çözeltilerinin Hazırlanması ve Derişimlerinin UV-VIS Spektrofotometresi İle Tayini

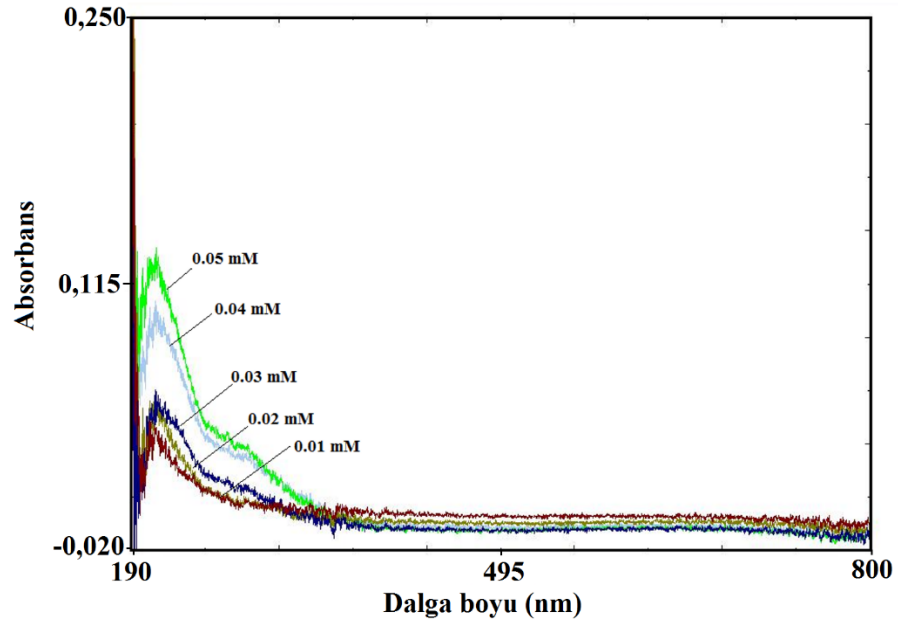
VRB sistemlerinde, vanadyum derişimi sisteminin kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Skyllas-Kazacos ve ark. 1999). Bu kapsamda etkin vanadyum türlerinin derişimin tayini ve takibi önemli bir çalışma parametresini oluşturmaktadır. Etkin vanadyum türlerinin derişimi literatüre göre redoks titrasyonları, atomik absorbsiyon spektrofotometresi

ve UV-spektrofotometresi ile yapılabilmektedir (Liang ve ark. 2013; Rahman ve Skyllas-Kazacos 2009; Brooker ve ark. 2015). Tez kapsamında pozitif elektrolit sisteminin termal kararlılığına eklenen katkı maddeleri çalışıldığından yüksek sıcaklıklarda çökme sorunu gözlenen V(V) iyonunun derişiminin takibi UV-spektrofotometresi cihazı yapılmıştır. Artan V(V) derişimi ile pik alanı doğru orantılı değışmekte ve çözelti absorbansı daha yüksek dalga boylarından başlayarak absorbans göstermektedir (Şekil 3.5) (Brooker ve ark. 2015).



Şekil 3.5. Farklı V(V) derişimine sahip çözeltilerin absorbans değışimleri (Brooker ve ark., 2015)

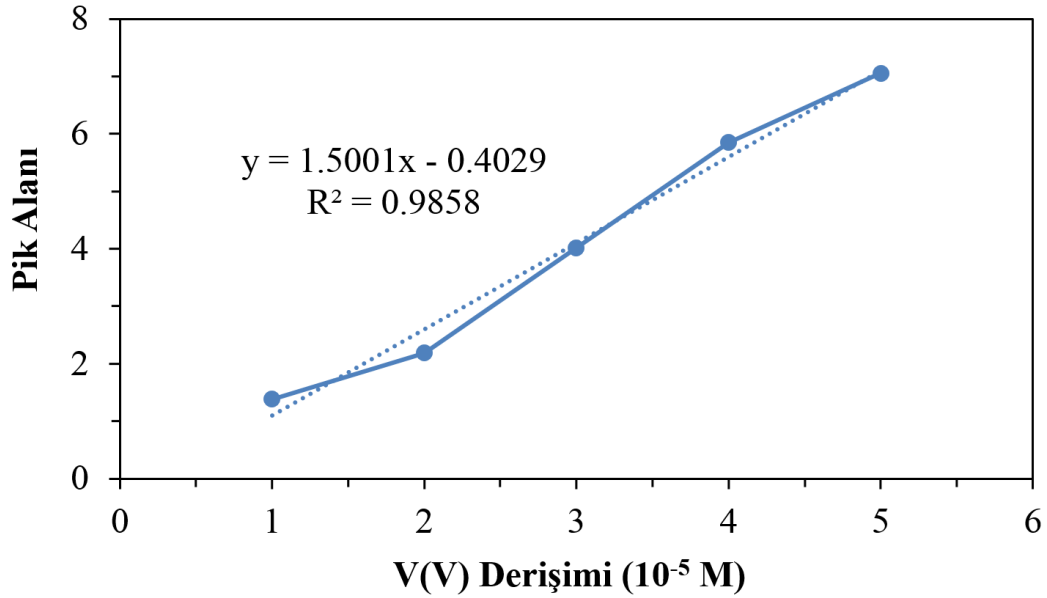
Çökme testlerinde V(V) derişimini belirlemek için kullanılacak kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla 1; 2; 3; 4 ve 5×10^{-5} M derişimlerinde V(V) çözeltileri hazırlanmış ve UV absorbansları ölçülmüştür (Şekil 3.6). Tablo 3.1'de elde edilen spektrumlardaki pik alanları görülmektedir. Bu veriler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve etkin V(V) derişimi ile pik alanı arasındaki analitik bağıntı belirlenmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.6. Farklı $V(V)$ derişimine sahip çözeltilerin UV spektrumları

Tablo 3.1. Farklı $V(V)$ derişimine sahip çözeltilerin UV pik alanları değerleri

V(V) Derişimi (1×10^{-5} M)	Pik Alanı
1	1.386
2	2.184
3	4.015
4	5.847
5	7.055

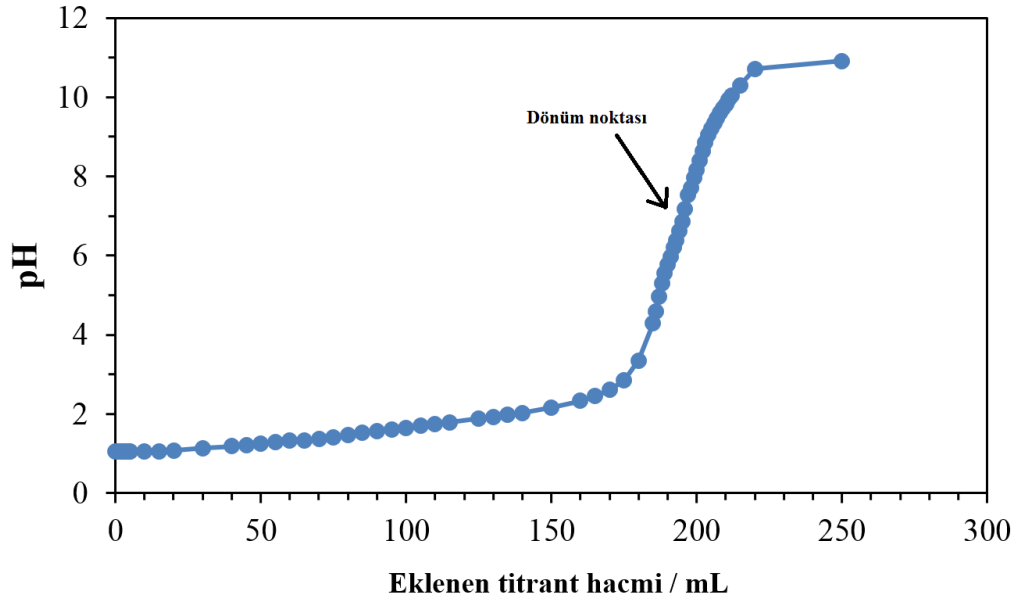


Şekil 3.7. V(V) derişime karşılık UV-pik alanlarının değışimi

Elde edilen sonuçlar V(V) iyonunun absorbansı ile derişimi arasında analitik bir bağıntı olduğunu göstermiş ve V(V) derişimi ile pik alanları arasındaki ilişkiden faydalanarak analiz çözeltilerindeki etkin V(V) derişimleri belirlenmiştir.

Derişik V(V) çözeltileri, V₂O₅ tuzunun elektrolitik çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Bu kapsamda çökme testlerinde kritik sınır olarak bilinen 1.8 M'den daha yüksek derişimlere sahip V(V) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin etkin V(V) derişimleri Şekil 3.7'de gösterilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır.

Derişik çözeltilerin hazırlanması sırasında ortamda değışen sülfürik asit derişimi ise potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. Bu kapsamda derişik olarak hazırlanan V(V) çözeltilerindeki sülfürik asit miktarı 0,1 M NaOH'e karşı yapılan titrasyon ile belirlenmiştir. Elde edilen, eklenen titrant hacmi-pH değışimi grafiğı ile derişik çözeltilerdeki sülfürik asit derişimi 9,75 M olarak hesaplanmış ve 5,0 M derişimine seyreltme işlemi yapılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Eklenen titrant hacmi-pH değişimi grafiği

3.4. Elektrokimyasal Analizler

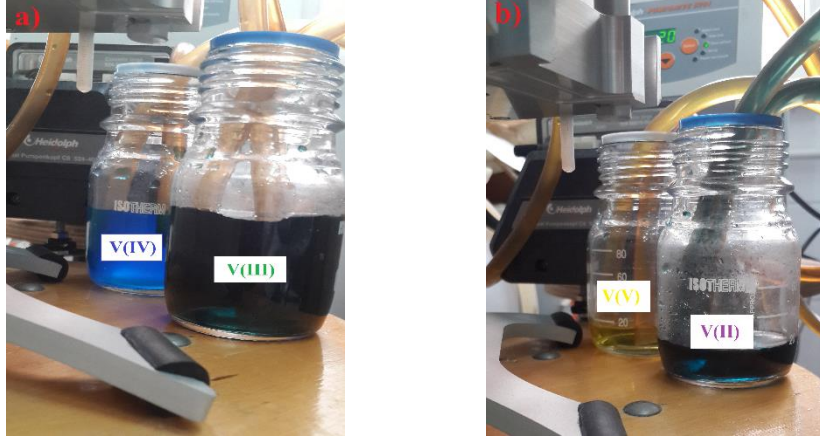
Elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal olarak karakterizasyonları dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj-deşarj yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları, kalem ucu elektrot çalışma elektrotu kullanılarak, SCE elektrota karşı 0,45-1,45 V aralığında 20 mV.s^{-1} tarama hızı ile gerçekleştirilmiş ve anodik-katodik piklerin, pik akımı ile pik redoks kapasitesi değerleri ölçülmüştür.

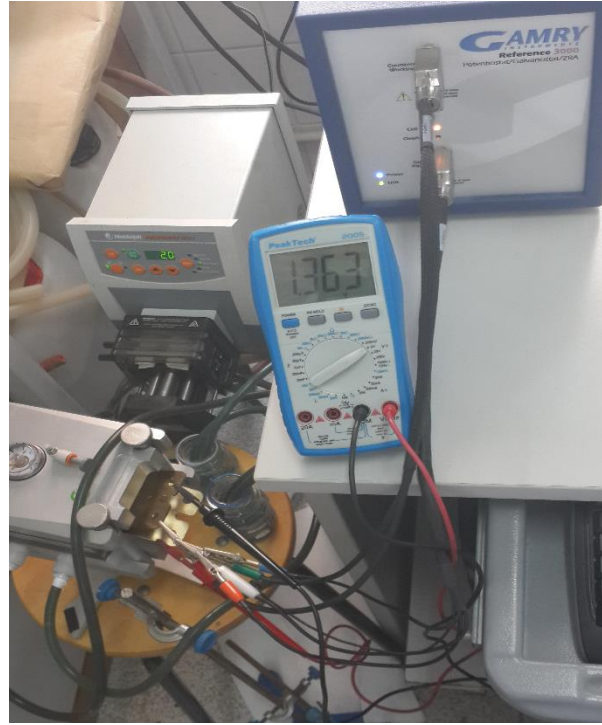
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ise dönüşümlü voltametri ölçümlerinde kullanılan aynı elektrokimyasal hücre sistemi kullanılarak 10 mV amplitüt voltaj ile açık devre potansiyelinde 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 2.2’de gösterilen eşdeğer devreye fit edilerek R_s , R_{ct} ve W empedansı parametreleri belirlenmiştir.

Katkı maddesi içeren elektrolit sistemleri 0,6-1,6 V aralığında sırasıyla 10 mA/cm^2 ile şarj edilmiş ve 2 mA/cm^2 akım iledeşarj edilmiştir. Elektrot olarak 25 cm^2 yüzey alanına sahip karbon keçe kullanılmıştır. Pozitif elektrolit ve negatif elektrolit çözeltileri olarak ise sırasıyla 60 mL 0,75 M V(IV) ile 70 mL 0,75 M V(III) çözeltileri kullanılmıştır.

Elektrolitlerin şarj edilmeden önce ve sonraki görünimleri Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Şarj-deşarj sisteminin gerçekleştiği deney düzeneği Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. a) Şarj edilmemiş pozitif ve negatif elektrolit çözeltileri b) Tam şarjda pozitif ve negatif elektrolit çözeltileri



Şekil 3.10. Şarj-deşarj testlerinin yapıldığı deney düzeneği

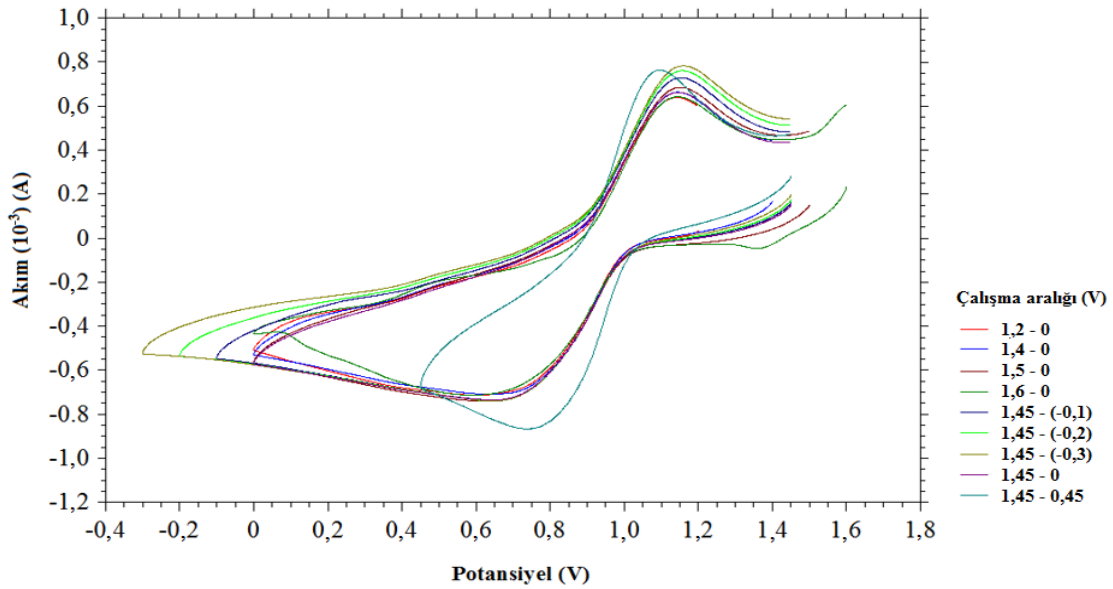
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal ve Spektroskopik Karakterizasyon

4.1.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları için gerilim çalışma aralığının belirlenmesi

Dönüşümlü voltametri yöntemi ideal olarak polarize edilebilen bir elektrot yüzeyinde elektroaktif türlerin uygulanan gerilim ile yükseltgenmesi ve indirgenmesi sonucu oluşan akımın ölçülmesi ilkesine dayanır (Özcan, 2010). Yapılan olan tez çalışmasında dönüşümlü voltametri yöntemi ile $V(V)/V(IV)$ ve $V(IV)/V(V)$ redoks reaksiyonu incelendiği için öncelikle çalışılacak olan gerilim aralığı belirlenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak farklı referans elektrotlar ile denemeler yapılmış ve çalışılan bölgede en uygun referans elektrotun kalomel elektrot olduğu saptanmıştır.

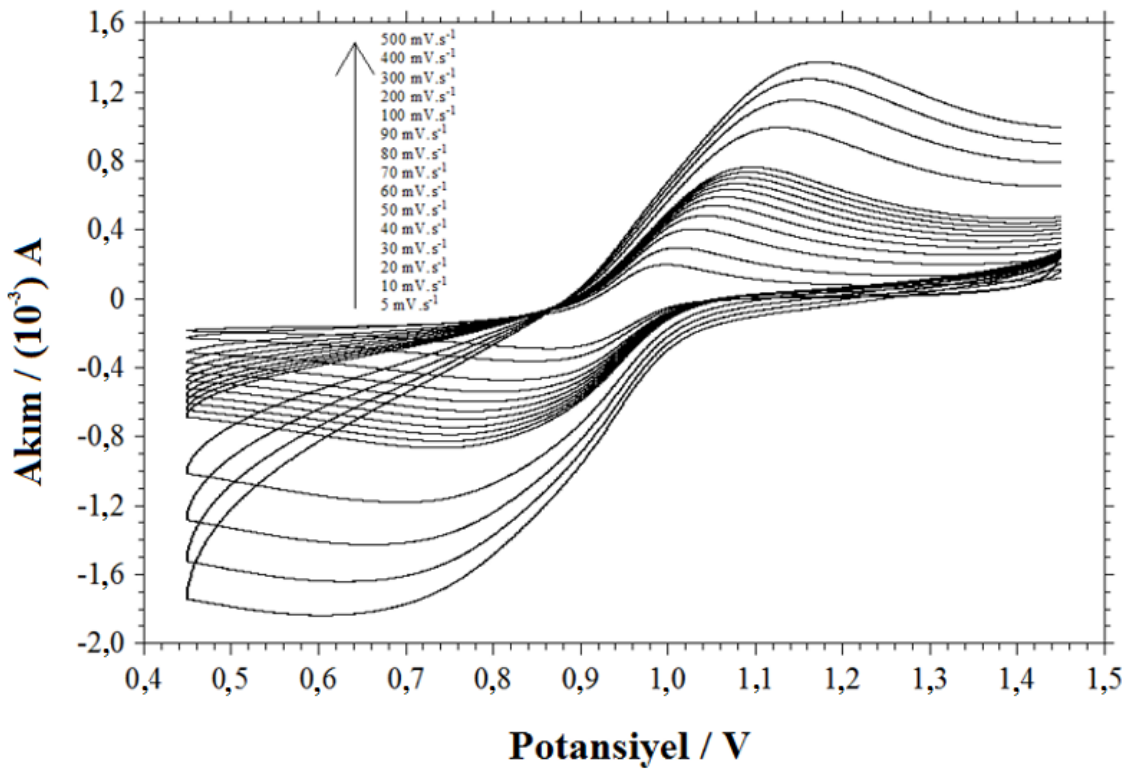
Kalomel elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarda ((-0,3)-(1,6) V) aralığındaki gerilim değerleri denenmiş ve $V(V)/V(IV)$ - $V(IV)/V(V)$ redoks reaksiyonunun en iyi gözleendiği gerilim aralığının 0,45-1,45 V olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.1 farklı gerilim aralıklarında çalışıldığında elde edilen voltamogramları göstermektedir. 0,45-1,45 V gerilim aralığı dışında çalışıldığında elektrokimyasal sistemde farklı redoks reaksiyonlarının olduğu gözlenmektedir. Çalışılacak olan gerilim aralığında sadece $V(V)/V(IV)$ ve $V(IV)/V(V)$ redoks reaksiyonunun gerçekleşmesi sistemin elektrokimyasal karakterizasyonunun doğru yapılması açısından önem arz etmektedir.



Şekil 4.1. Dönüşümlü voltametrde gerilim çalışma aralığının belirlenmesi kapsamında elde edilen voltamogramlar

4.1.2. Dönüşümlü voltametri çalışmaları için tarama hızı ve kütle aktarım türünün belirlenmesi

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının belirlenmesiyle amacıyla farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s^{-1}) voltamogramlar alınmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2’te gösterilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda görülen anodik ve katodik pikler sırasıyla, V(IV) iyonunun V(V) iyonuna yükseltgenmesini ve V(V) iyonunun V(IV) iyonuna indirgenmesini göstermektedir (Kim, 2011; Gençten ve ark. 2016).



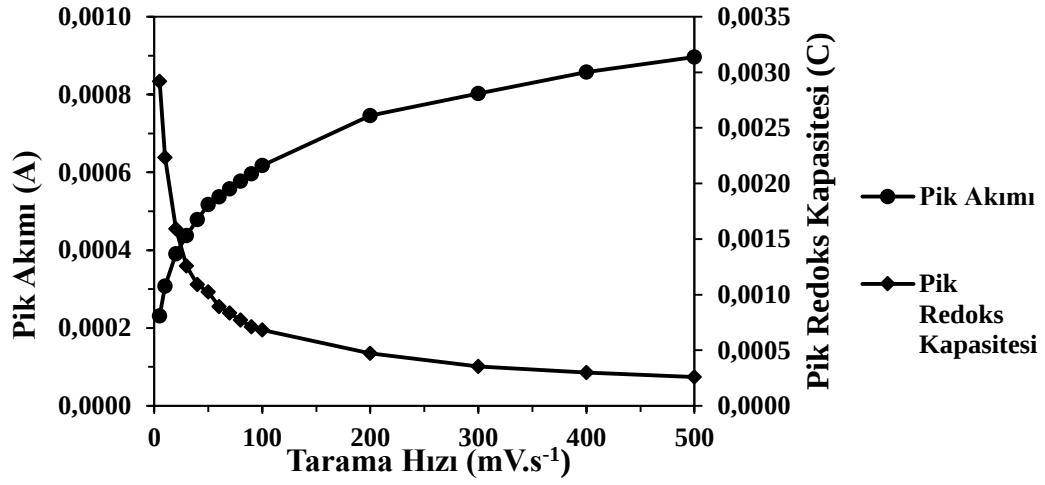
Şekil 4.2. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s^{-1}) elde edilmiş voltamogramları

Çalışmalarda kullanılacak tarama hızının belirlenmesi incelenecek olan parametrelerin doğru ölçülmesi açısından önemlidir. Bu kapsamda değişen tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarda anodik ve katodik piklerin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değişimleri incelenmiştir (Tablo 4.1 ve 4.2). Elde edilen verilerden pik akımı ve redoks kapasitesi değerleri anodik ve katodik pikler için aynı grafiklere geçirildiklerinde pik akımı ve kapasite

değerlerinin kesiştiği değer 20 mV.s⁻¹ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4). Bu sonuca göre tez çalışmasının ilerleyen kısımlarında alınan voltametrik analizlerde tarama hızı 20 mV.s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s⁻¹) elde edilmiş anodik piklerin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

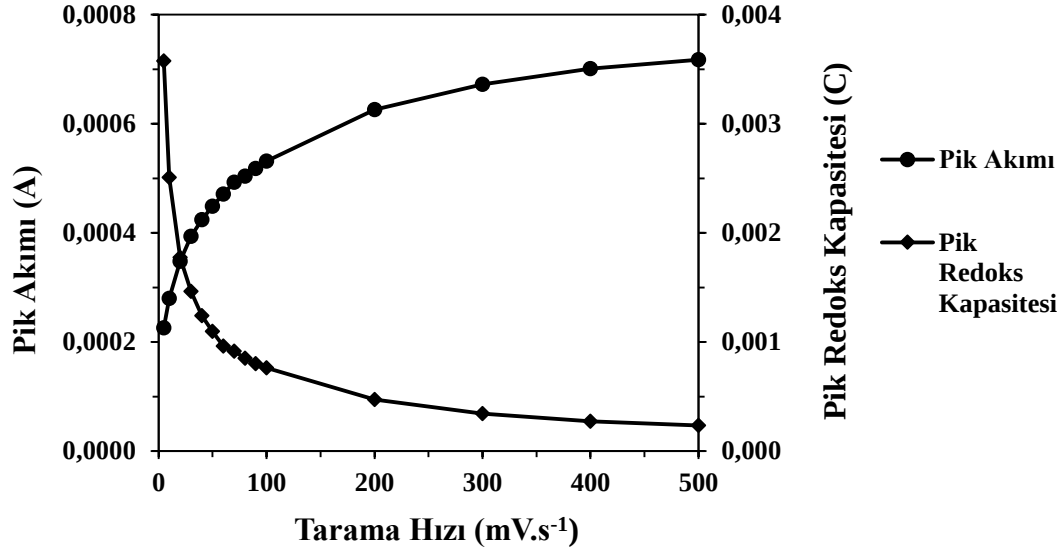
Tama Hızı (mV.s ⁻¹)	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
5	0,991	0,00023	0,00292
10	1,006	0,00031	0,00224
20	1,022	0,00039	0,00159
30	1,033	0,00044	0,00126
40	1,044	0,00048	0,00109
50	1,052	0,00052	0,00102
60	1,058	0,00054	0,00089
70	1,065	0,00056	0,00083
80	1,069	0,00058	0,00077
90	1,071	0,00060	0,00071
100	1,077	0,00062	0,00068
200	1,105	0,00075	0,00047
300	1,119	0,00080	0,00035
400	1,135	0,00086	0,00030
500	1,141	0,00090	0,00026



Şekil 4.3. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s⁻¹) elde edilmiş anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimleri

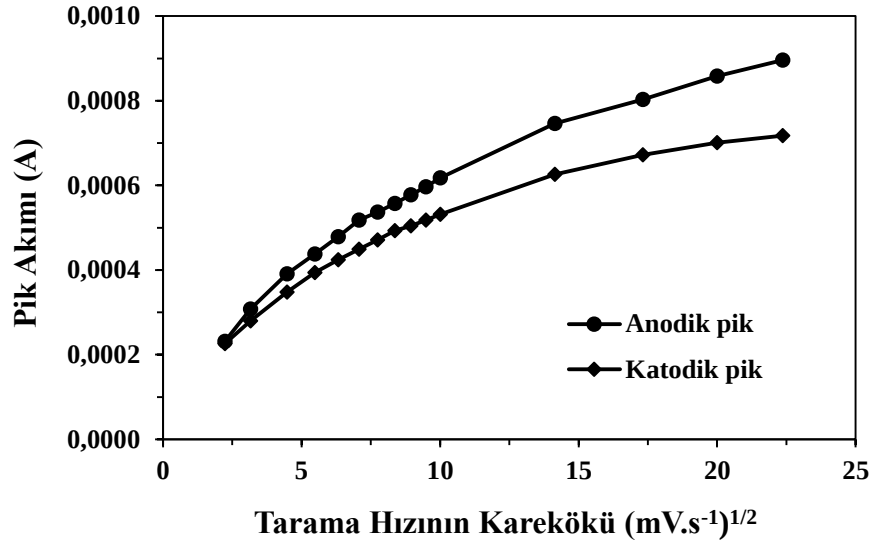
Tablo 4.2. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s⁻¹) elde edilmiş katodik piklerin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Tarama Hızı (mV.s ⁻¹)	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
5	0,881	0,00023	0,00292
10	0,868	0,00031	0,00224
20	0,852	0,00039	0,00159
30	0,840	0,00044	0,00126
40	0,831	0,00048	0,00109
50	0,823	0,00052	0,00102
60	0,821	0,00054	0,00089
70	0,812	0,00056	0,00083
80	0,804	0,00058	0,00077
90	0,798	0,00060	0,00071
100	0,792	0,00062	0,00068
200	0,773	0,00075	0,00047
300	0,763	0,00080	0,00035
400	0,754	0,00086	0,00030
500	0,743	0,00090	0,00026



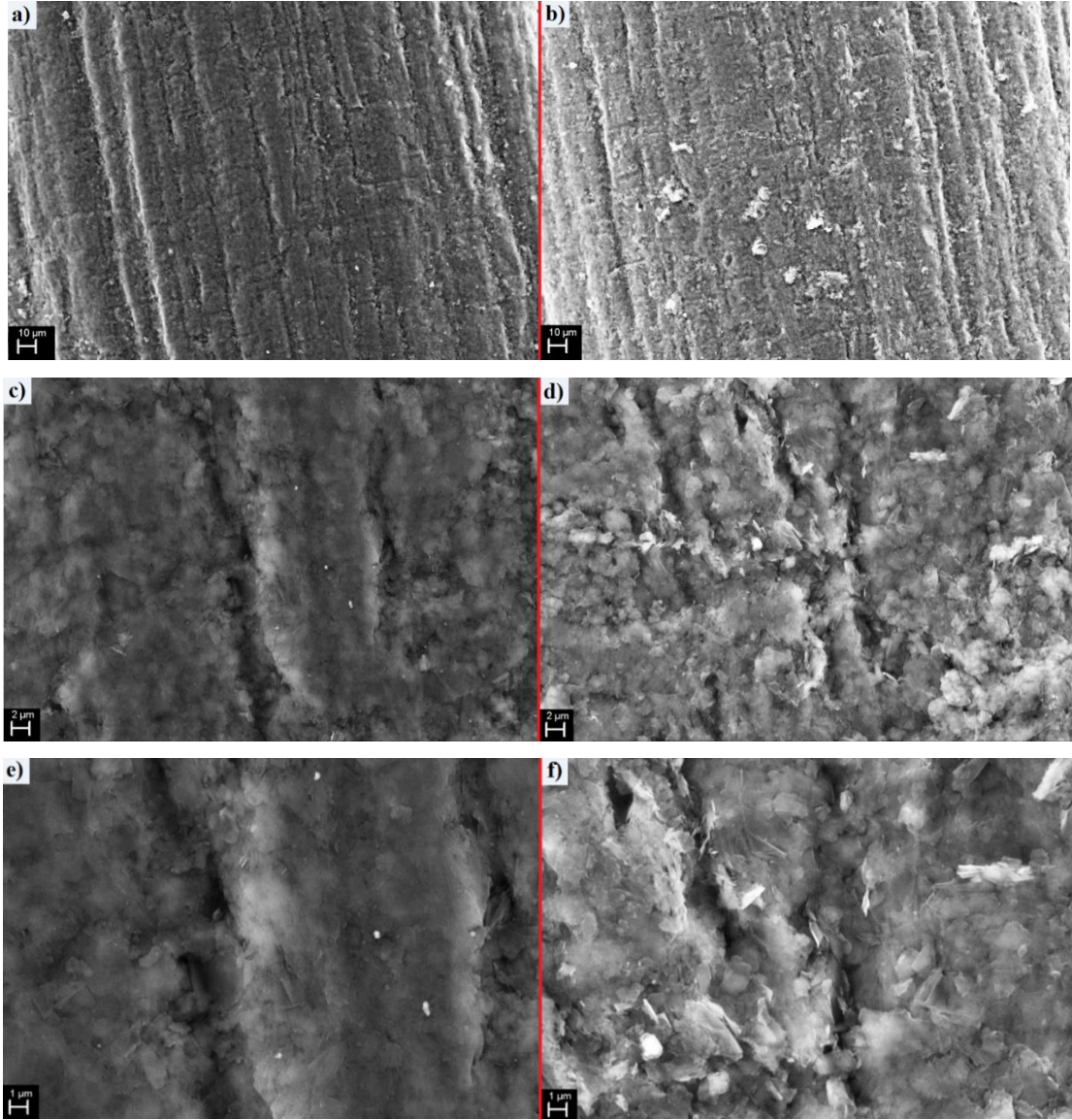
Şekil 4.4. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s⁻¹) elde edilmiş katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimleri

Elektrokimyasal olarak incelenen çalışma aralığında vanadyum türlerinin kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla anodik ve katodik pikler için tarama hızlarının kareköküne karşılık pik akımları grafiğe geçirilmiş ve kütle aktarımının difüzyonun yanı sıra adsorpsiyon ile de gerçekleştiği gösterilmiştir (Şekil 4.5) (Kim, 2011; Gençten ve ark. 2016). Bu durum kullanılan çalışma elektrotu yüzeyinde yükseltgenip indirgenen türlerin adsorbe edildiğinin gösterilmesi açısından önemlidir. İyonların elektrot yüzeyine adsorbe olması redoks reaksiyonun tersinirliğinin artırılması açısından önemli katkı sağlayacaktır. Literatur çalışmalarında kullanılan karbon bazlı elektrotlarda kütle aktarım türü difüzyon olarak belirlenmiştir (Wu ve ark. 2012). Kütle aktarımının türünün difüzyonun yanı sıra adsorpsiyonla da olduğunun gösterilmesi kullanılan elektrotun özgünlüğü açısından önem arz etmektedir.

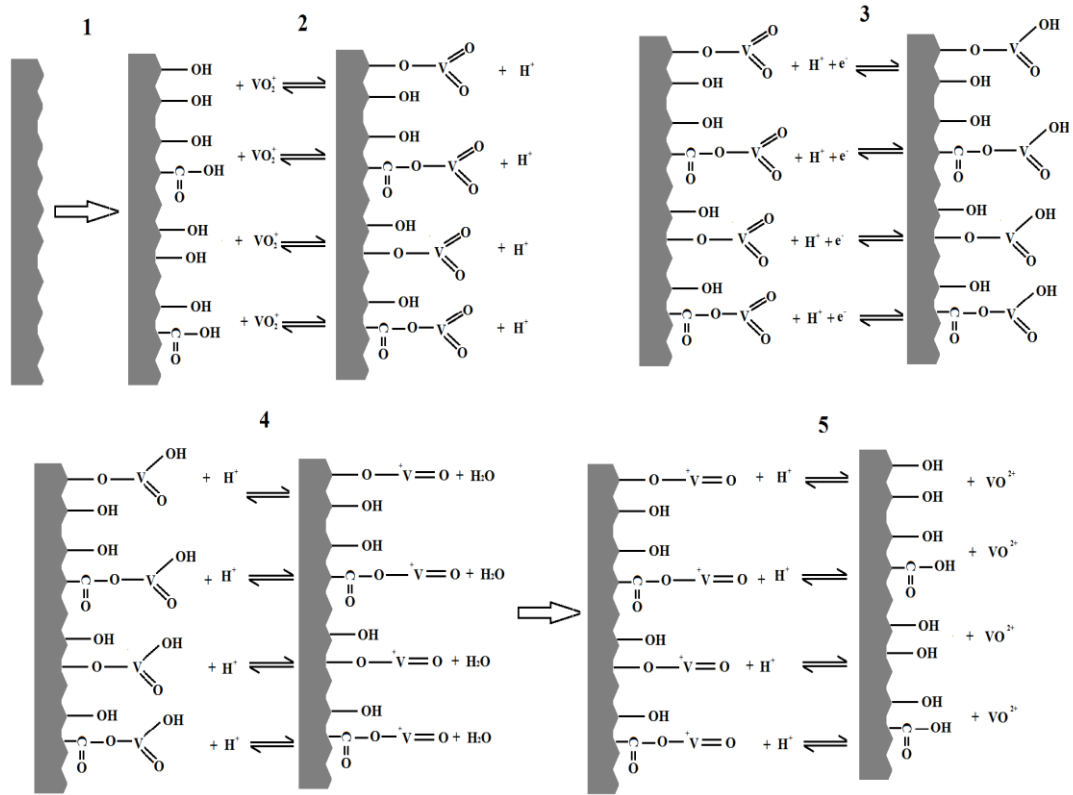


Şekil 4.5. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı tarama hızlarında (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 200; 300; 400; 500 mV.s⁻¹) elde edilmiş anodik ve katodik pik akımı değerlerinin tarama hızının kareköküne karşı değişimi

0.45 ile 1.45 arasında kalomel referans elektroda karşı yapılan tarama sırasında elektrot yüzeyi oksijen içeren karboksil ve hidroksil gibi gruplarla aktive olmuş ve bu durumda elektrot yüzeyine adsorpsiyonu artırıcı bir etki oluşmuştur (Choo ve ark. 2007). Elektrot yüzeyinde bir voltametrik döngü sonrasında meydana gelen değişim ise taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve Şekil 4.6(a, b, c, d, e ve f)'da gösterilmiştir. Bir döngü sonrasında kalem ucu elektrot yüzeyinde gözenekli ve pulcuklar içeren oluşumlar gözlenmiştir (Şekil 4.6 b, d, f). Elektrot yüzeyinde meydana gelen bu değişimin, yüzeyde oksijen içeren fonksiyonel grupların artmasına bağlı olarak gerçekleştiği SEM-EDX sonuçları ile desteklenmiş ve bir döngü sonrasında elektrot yüzeyinde vanadyuma rastlanmıştır (Tablo 4.3). Eldeki bu veriler kullanarak kalem ucu yüzeyinde V(IV)/V(V) ve V(V)/V(IV) reaksiyonun Şekil 4.7'da gösterildiği gibi gerçekleştiği önerilmiştir (Li ve ark. 2011b; Zhang ve ark. 2013; Gençten ve ark. 2016).



Şekil 4.6. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve 0.2 M V(V) çözeltisinde bir voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 1000× büyütme boş KUE, b) 1000× büyütme M-KUE, c) 5000× büyütme KUE, d) 5000× büyütme M-KUE, e) 10000× büyütme KUE, f) 10000× büyütme M-KUE



Şekil 4.7. Kalem ucu elektrot yüzeyinde gerçekleşen $V(IV)/V(V)$ ve $V(V)/V(IV)$ reaksiyonu için önerilen mekanizma

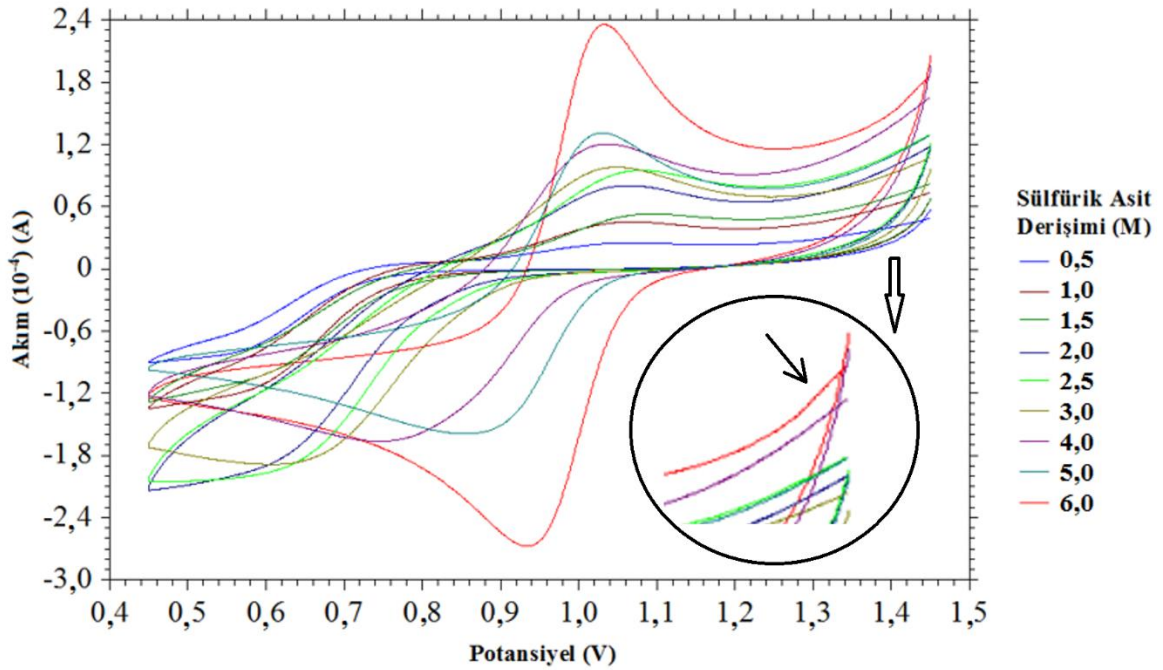
Tablo 4.3. Kalem ucu elektrot yüzeyinin dönüşümlü voltamogram öncesi ve sonrası bileşimi

Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (Bir voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	87,04
O	3,71	10,29
Si	2,43	0,81
S	-	1,56
V	-	0,29

4.1.3. Sülfürik asit derişim optimizasyonu

Sülfürik asit vanadyum redoks bataryalarda vanadyum türlerinin çözündüğü asidik ortamı oluşturur. Sülfürik asit derişiminin optimize edilmesi oluşturulacak elektrolit

sisteminin kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir (Skylas-Kazacos ve ark. 1999; Gençten ve ark. 2016). Bu kapsamda farklı derişimlerde (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sülfürik asit içeren 0,2 M V(V) çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.8’de görüldüğü gibidir. 0,5 M sülfürik asit çözeltisinden başlanarak asit derişimi doğrusal olarak artırıldığında anodik ve katodik piklerin, pik akımı ve redoks kapasitesi değerleri artmaktadır. Ancak 6,0 M sülfürik asit içeren elektrolit sistemi oluşturulduğunda çalışma elektrotu olarak kullanılan karbon bazlı kalem ucu elektrotun deforme olduğu saptanmıştır. Bu durum 6,0 M sülfürik asit içeren sistemin voltamogramında da açıkça görülmektedir. 1,4 V civarında gözlenen yükseltgenme piki elektrotun deformasyonu sonucunda oluşmaktadır (Şekil 4.8). Bu nedenle bu aşamadan sonraki yapılan çalışmalar için sülfürik asit derişimi 5,0 M olarak belirlenmiştir.



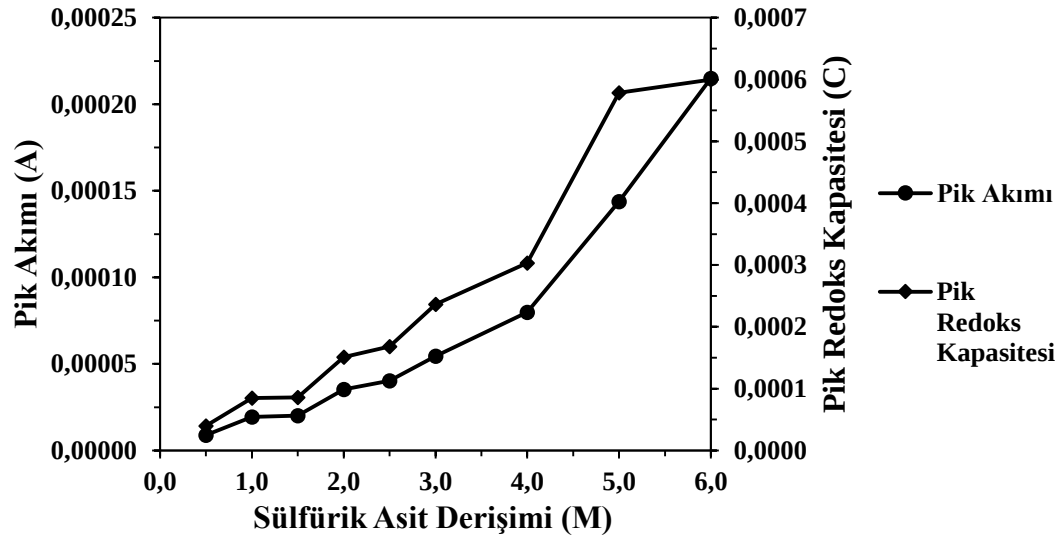
Şekil 4.8. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışı

Farklı derişime sahip sülfürik asit çözeltileri ile hazırlanan 0,2 M V(V) çözeltilerinin anodik ve katodik piklerinin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri Tablo 4.4 ve 4.5’ te gösterilmiştir. Bu veriler grafiğe geçirildiğinde sülfürik asit derişiminin artması ile birlikte

pik akımı ve pik redoks kapasitelerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.9 ve 4.10). Bu durumun sebebi artan sülfürik asit derişimine bağı olarak ortamda artan hidronyum iyonu derişiminin daha fazla vanadyum iyonunun reaksiyona girmesini sağlaması olmalıdır.

Tablo 4.4. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş anodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

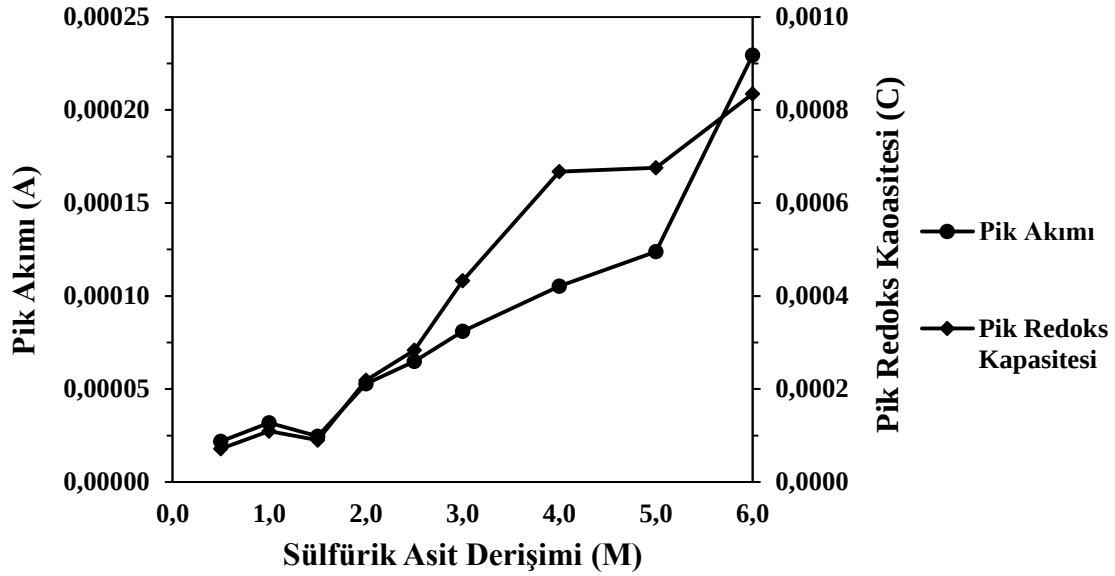
Sülfürik Asit Derişimi (M)	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,5	1,037	0,0000089	0,00003965
1,0	1,042	0,0000194	0,00008491
1,5	1,063	0,0000201	0,00008566
2,0	1,042	0,0000352	0,00015090
2,5	1,055	0,0000403	0,00016830
3,0	1,033	0,0000545	0,00023620
4,0	1,013	0,0000799	0,00030330
5,0	1,020	0,0001437	0,00057860
6,0	1,026	0,0002149	0,00059980



Şekil 4.9. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş anodik piklerinin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değışimi

Tablo 4.5. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş katodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Sülfürik Asit Derişimi (M)	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,5	0,581	0,0000218	0,0000718
1,0	0,600	0,0000319	0,0001098
1,5	0,612	0,0000246	0,0000901
2,0	0,628	0,0000529	0,0002187
2,5	0,648	0,0000649	0,0002833
3,0	0,667	0,0000811	0,0004330
4,0	0,779	0,0001052	0,0006771
5,0	0,875	0,0001239	0,0006759
6,0	0,939	0,0002295	0,0008345

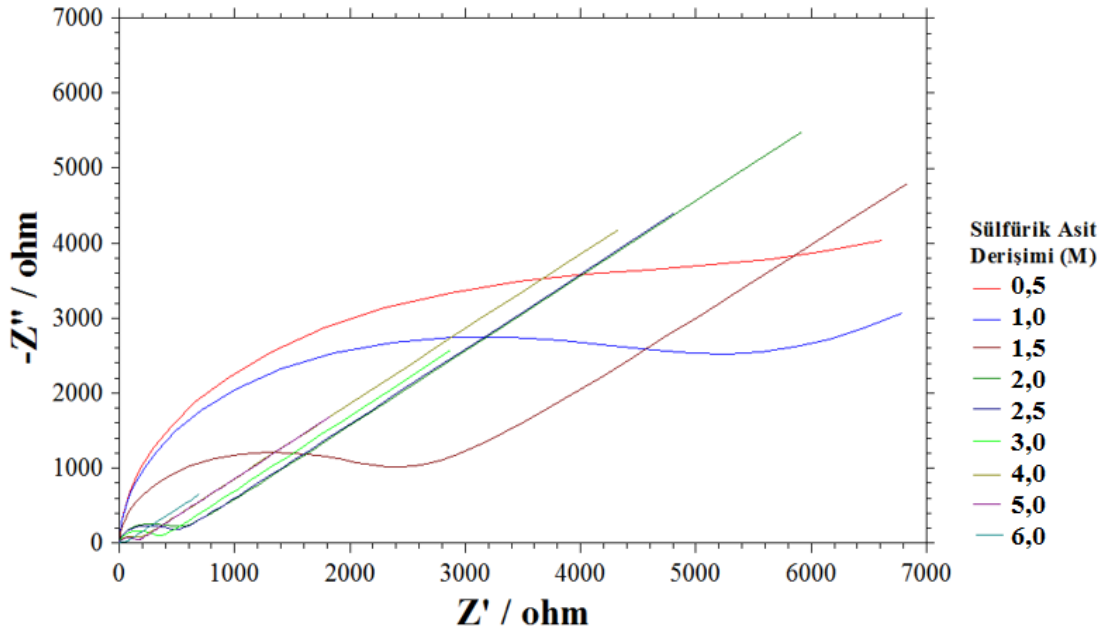


Şekil 4.10. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş katodik piklerinin pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg (W) empedansı parametreleri incelenmiştir. R_s değeri elektrolit çözeltisinin

direncini, elektrot yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin direncini ve elektriksel bağlantıların direncini kapsamaktadır. Rct değeri ise elektrot yüzeyinin korozyonunun hız-kontrollü elektrokimyasal reaksiyonun yük transfer direncini ifade eder. Eş değer devrenin son bileşeni Warburg empedansı ise hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine olan difüzyonunu kapsayan bir parametredir (Wen ve ark. 2006, Gençte ve ark. 2014, Gao ve ark. 2013). Farklı derişimlerde sülfürik asit derişimine sahip 0,2 M V(V) iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Artan sülfürik asit derişimi ile çözelti direnci ve yük transfer direnci azalırken devrenin warburg empedansı bileşeninin değeri artmıştır (Tablo 4.6). Çözelti direncinin azalmasının sebebi ortamda artan hareketli iyon sayısının artmış olması olmalıdır. Ortamdaki hidronyum iyonunun sayısının artması ile beraber yük transfer direncide azalmıştır ve bu durum da elektron aktarımının daha kolay gerçekleşmesini sağlamıştır (Şekil 4.12). Warburg empedansı bileşenin artan sülfürik asit derişimi ile doğrusal artışı ise elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyonunun arttığının göstergesidir.

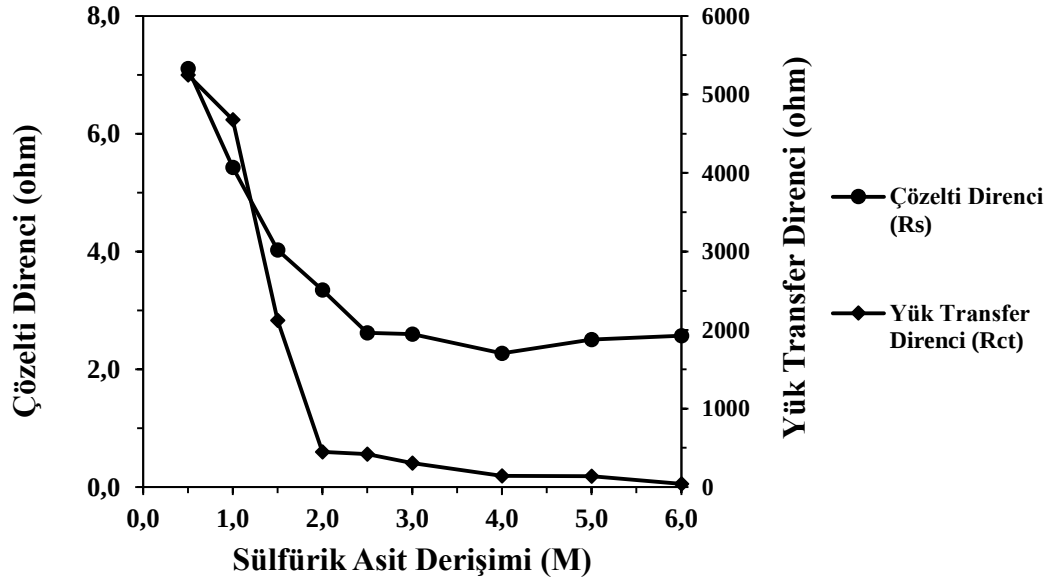
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltametri ölçümlerinde elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Bu sonuçlara göre de 5,0 M sülfürik asidin optimum asit derişimi olarak belirlenmesi uygun görülmüştür.



Şekil 4.11. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.6. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (W) değerleri

Sülfürik Asit Derişimi (M)	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,5	7,107	5247,0	0,00004976
1,0	5,426	4680,0	0,00010940
1,5	4,026	2125,0	0,00020960
2,0	3,346	447,30	0,00051450
2,5	2,620	421,20	0,00064120
3,0	2,599	306,50	0,00109800
4,0	2,271	145,20	0,00113420
5,0	2,504	139,00	0,00167300
6,0	2,572	40,280	0,00429300

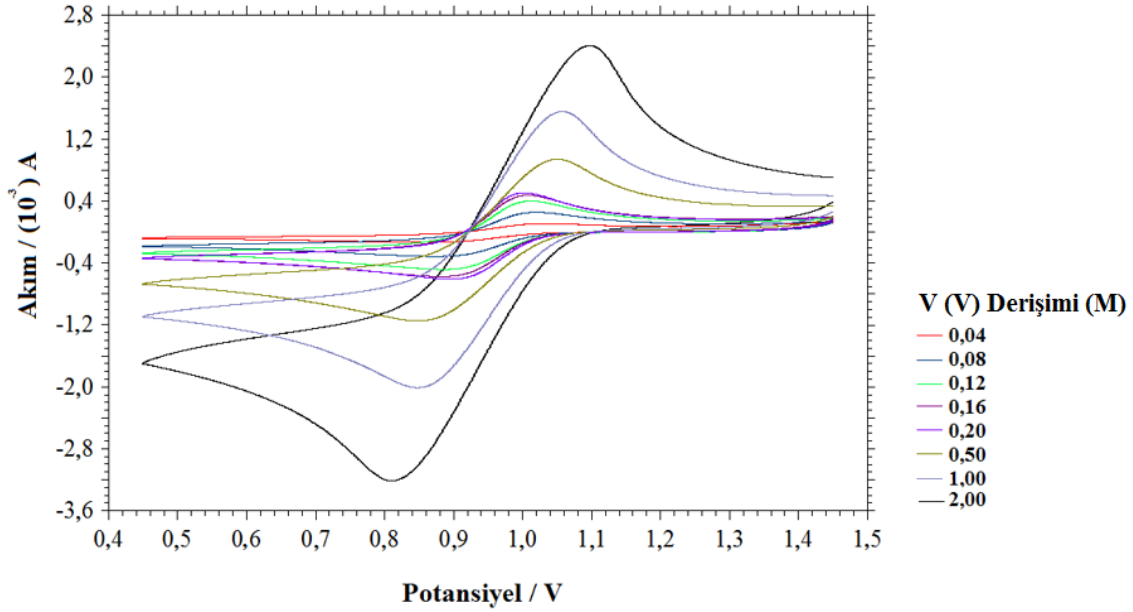


Şekil 4.12. 0,2 M V(V) çözeltisinin farklı derişime (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0) sahip sülfürik asit çözeltilerinde elde edilmiş çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direnci (R_{ct}) değerlerinin değişimi

4.1.4. Vanadyum derişim optimizasyonu

Vanadyum redoks bataryaların deşarj kapasitelerini belirleyen en önemli faktörlerden biriside etkin tür olan vanadyumun derişimidir. Literatürde artan vanadyum derişim ile

kapasite değerinin artılacağı konusuna değilmiş ancak bu sonuç dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile ilk kez gösterilmiştir (Rahman ve Skyllas-Kazacos 2009). Şekil 4.13 farklı derişimlerde (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) V(V) içeren elektrolit çözeltilerinde alınan voltamogramları göstermektedir.

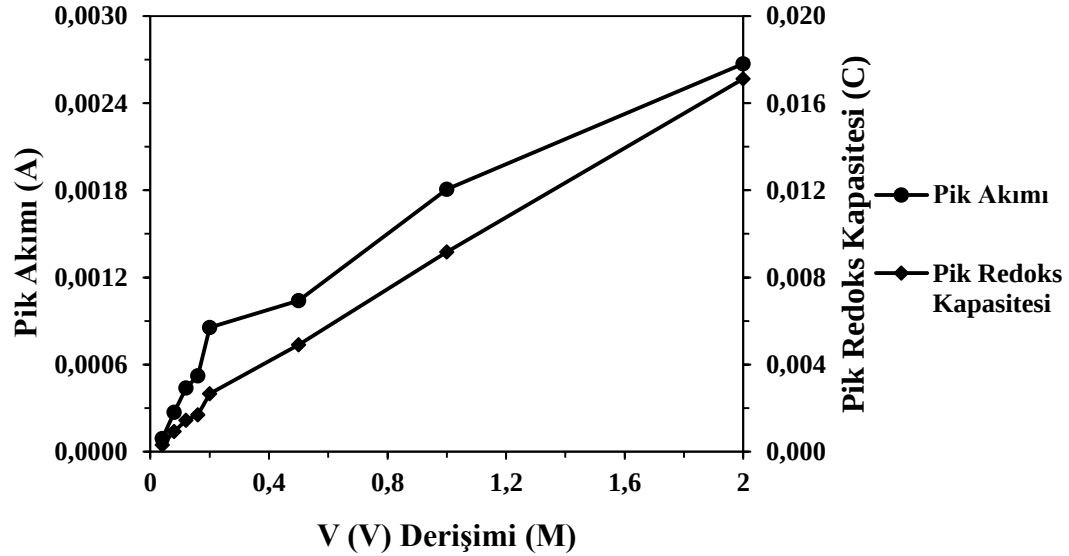


Şekil 4.13. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinin elektrokimyasal davranışı

V(V) iyonunun derişiminin artırılması ile elde edilen pik akımı ve pik redoks kapasitesi değeri anodik ve katodik pikler için Tablo 4.7 ve 4.8’ de gösterildiği gibidir. Artan V(V) derişimi ile pik akımı ve redoks kapasitesi değeri artmaktadır. Bu durum elektrot yüzeyinde artan V(V) miktarı ile açıklanabilir. Elektrot yüzende daha fazla iyonun yükseltgenip-indirgenmesi bahsi geçen parametrelerin değeri artmaktadır. Voltamogramlardan elde edilen veriler grafiğe geçirildiklerinde bu artış net bir biçimde görülebilmektedir (Şekil 4.14 ve 4.15).

Tablo 4.7. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş anodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

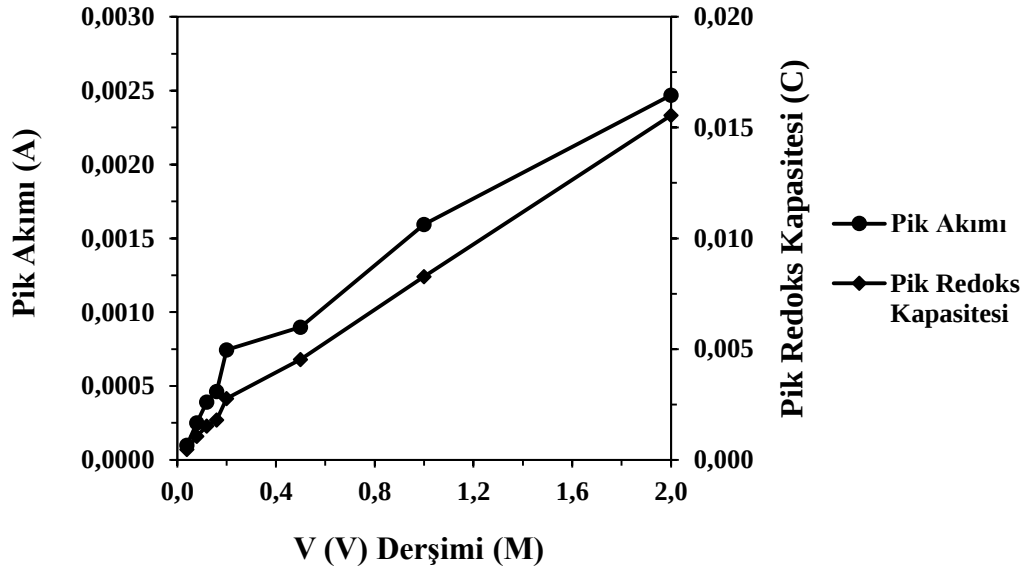
V (V) Derişimi (M)	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,04	1,020	0,0000914	0,0003146
0,08	1,013	0,0002707	0,0009217
0,12	1,007	0,0004390	0,0014360
0,16	1,003	0,0005235	0,0016910
0,20	0,998	0,0008549	0,0026620
0,50	1,046	0,0010400	0,0049070
1,00	1,053	0,0018080	0,0091630
2,00	1,091	0,0026720	0,0171200



Şekil 4.14. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.8. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş katodik piklerinin pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

V (V) Derişimi (M)	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,04	0,876	0,0000997	0,0004730
0,08	0,888	0,0002508	0,0010670
0,12	0,898	0,0003912	0,0015250
0,16	0,895	0,0004620	0,0018070
0,20	0,903	0,0007442	0,0027620
0,50	0,859	0,0008990	0,0045330
1,00	0,856	0,0015950	0,0082720
2,00	0,820	0,0024690	0,0155600

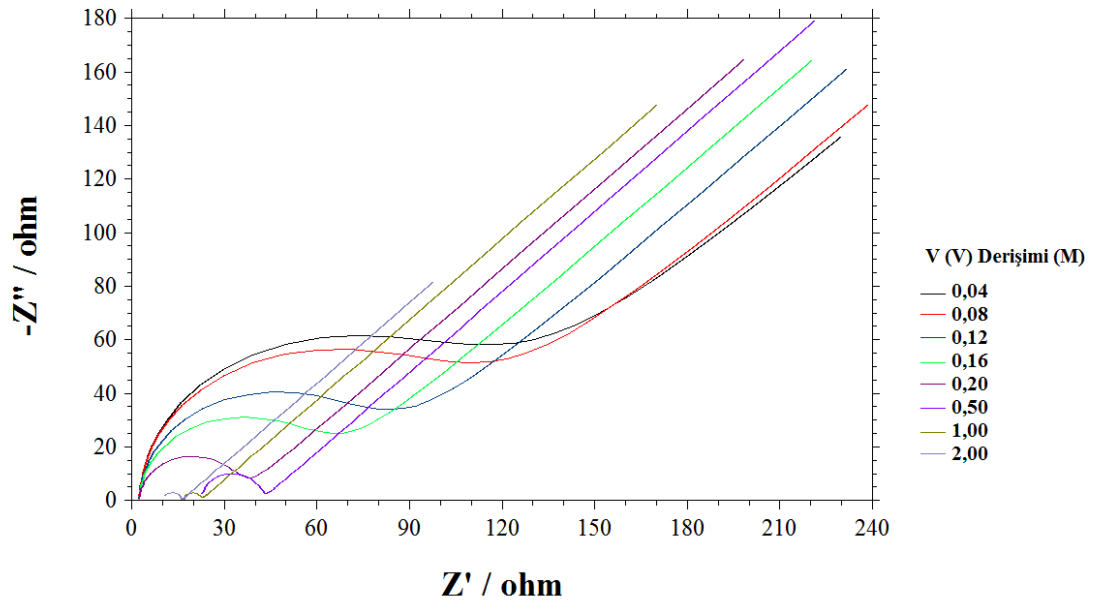


Şekil 4.15. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinden elde edilmiş katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin derişimi

Farklı derişimde V(V) iyonuna sahip çözeltilerle, elektrokimyasal empedans spektroskopisinde elde edilen spektrumlar Şekil 4.16' da gösterilmiştir. Elektrokimyasal

empedans spektroskopisinde çözelti direnci, yük transfer direnci ve Warburg empedansı parametreleri incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen veriler Tablo 4.9’de gösterilmiştir. Sonuçlar şunu göstermiştir ki V(V) derişiminin artması ile birlikte çözelti direnci 0,5 M V(V) içeren sisteme kadar büyük bir değışiklik göstermezken, bu derişimden sonra artış göstermiştir (Şekil 4.17). Bu durumun oluşmasının sebebi artan V(V) derişimi ile birlikte iyonların hareketliliklerinin kısıtlanmış olması olmalıdır. Yük transfer direnci ise artan V(V) iyonu derişimi ile birlikte keskin bir düşüş göstermiştir (Şekil 4.17). Bu durumun oluşmasının sebebi de artan V(V) derişimi ile birlikte sistemde gerçekleşen V(V)/V(IV) dönüşümünü olasılığının ve istekliğinin artması değildir (Gençten ve ark. 2016).

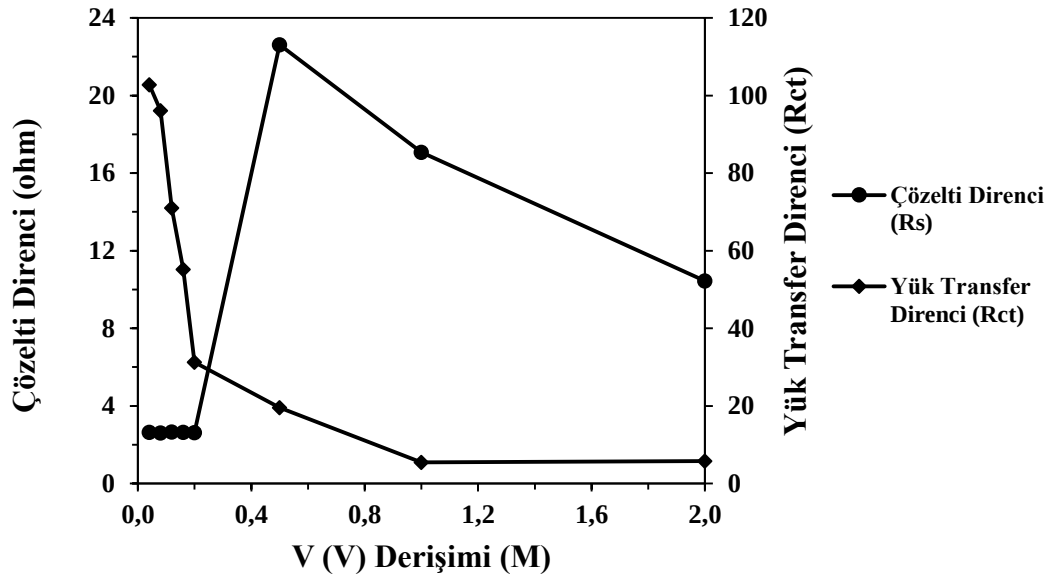
Sonuç olarak hem dönüşümlü voltametri yöntemi çalışmaları hem de elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri artan vanadyum iyonu derişiminin kapasiteyi ve pik akımını artırırken yük transfer direncini düşürdüğünü deneysel olarak göstermiştir.



Şekil 4.16. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip V(V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.9. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip $V(V)$ çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (W) değerleri

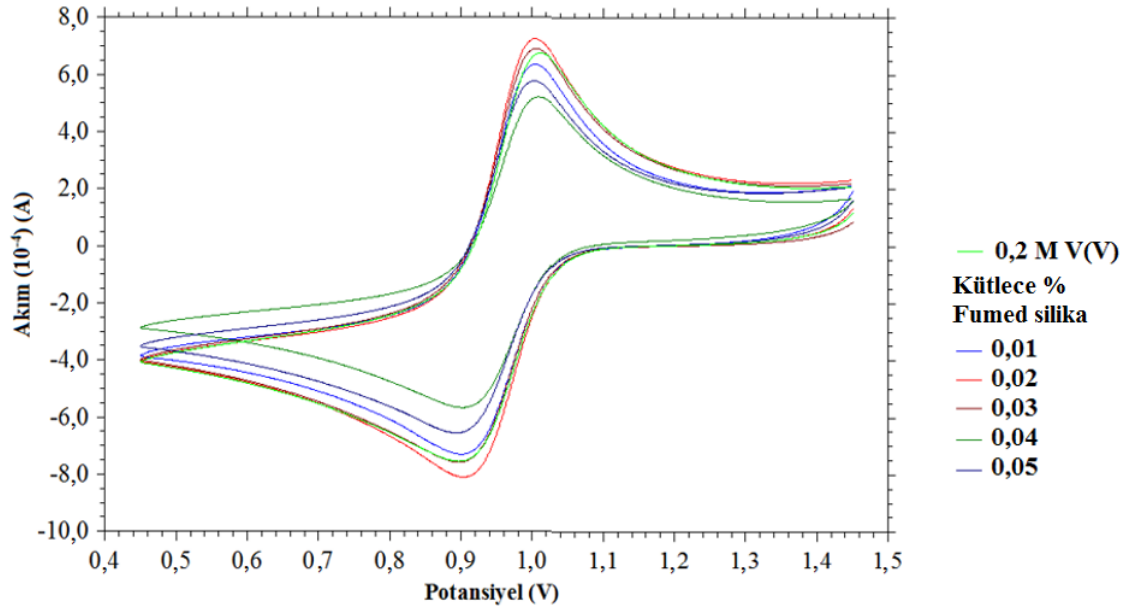
V (V) Derişimi (M)	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,04	2,643	102,80	0,0010750
0,08	2,616	96,130	0,0009746
0,12	2,666	71,050	0,0013990
0,16	2,640	55,190	0,0017230
0,20	2,627	31,280	0,0043080
0,50	22,62	19,540	0,0079020
1,00	17,07	5,450	0,0191300
2,00	10,45	5,785	0,0346400



Şekil 4.17. 5,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde farklı derişime (0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 M) sahip $V(V)$ çözeltilerinden elde edilmiş çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direnci (R_{ct}) değerlerinin değişimi

4.1.5. Fumed silika (SiO_2) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

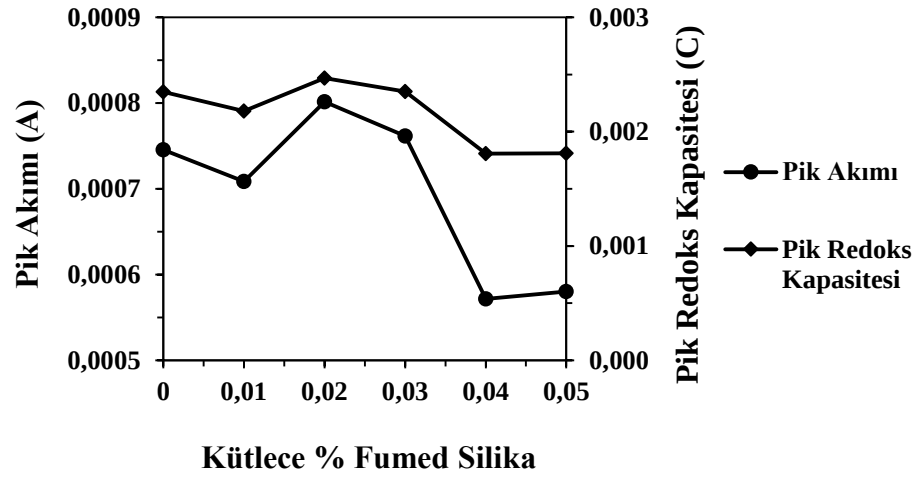
Vanadyum redoks bataryaların kapasitesini etkileyen en önemli bileşen olan elektrolit çözeltisine fumed silika maddesinin katkı olarak etkisini incelemek amacıyla 0,2 M V (V) çözeltisine kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 oranlarında fumed silika (SiO_2) eklenmiş ve hazırlanan çözeltiler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan elektrolit çözeltilerinin, dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda görüleceği üzere eklenen katkı maddesi, çalışılan gerilim aralığında ekstra bir yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu göstermemekle birlikte kütlece %0,02 oranında fumed silika katkısı eklendiğinde anodik ve katodik piklerin akım ve kapasite değerlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.19 ve 4.20). V (V) iyonunun V(IV) iyonuna dönüşümünü ifade eden katodik pik ve V (IV) iyonunun V (V) iyonuna dönüşümünü ifade eden anodik pik değerlerinin ve redoks kapasitesi değerlerinin artması eklenen katkının kapasiteyi artırıcı etkisi olduğunun göstergesidir (Tablo 4.10 ve 4.11). Elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonu için kütle aktarım türünün difüzyonun yanı sıra adsorpsiyon ile de olduğu deneysel olarak gösterilmişti. Eklenen katkı maddesi elektrot yüzeyini modifiye ederek, aktif tür olan vanadyum iyonunun adsorpsiyonunu artırmakta ve bu durum anodik ve katodik piklerin akımını ve redoks kapasitesine artırıcı etki göstermektedir (Liang ve ark. 2013; Li ve ark. 2011b). Anodik ve katodik pikler arasındaki potansiyel fark değeri optimum oran olan kütlece %0,02 oranında fumed silika içeren sistemde katkı maddesi içermeyen çözeltiye göre daha da yükselmiştir (Şekil 4.21). Bu durum elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonu için elektron aktarımının katkı maddesinin etkisiyle daha zorlaştığını göstermekle birlikte, katkı maddesinin etkin vanadyum türlerinin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonunu artırıcı etkisi olması sebebiyle anodik ve katodik pik akımı değerleri artmaktadır (Şekil 4.19 ve 4.20).



Şekil 4.18. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.10. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

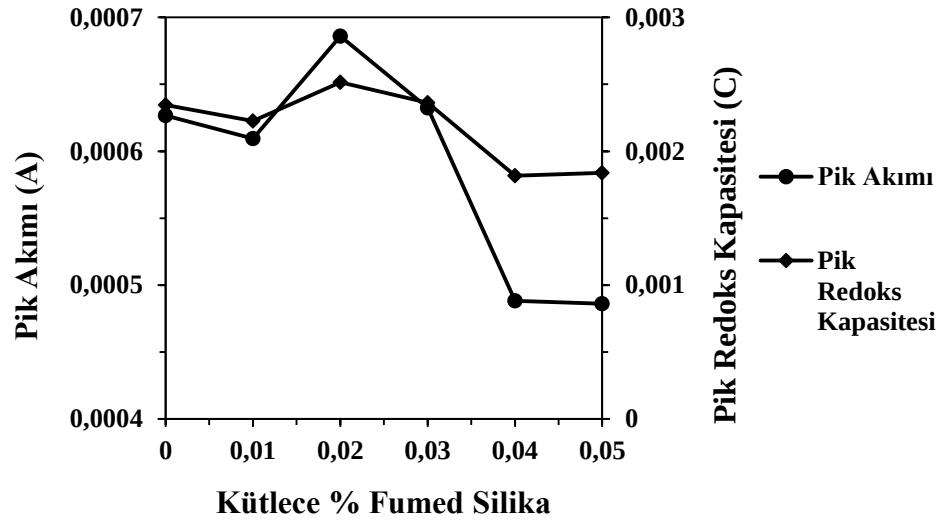
Kütlece % Fumed Silika	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,01	1,001	0,00071	0,00218
0,02	1,001	0,00080	0,00247
0,03	1,001	0,00076	0,00235
0,04	1,006	0,00057	0,00181
0,05	1,001	0,00058	0,00181
0,2 M V(V) Çözeltilisi	1,007	0,00075	0,00235



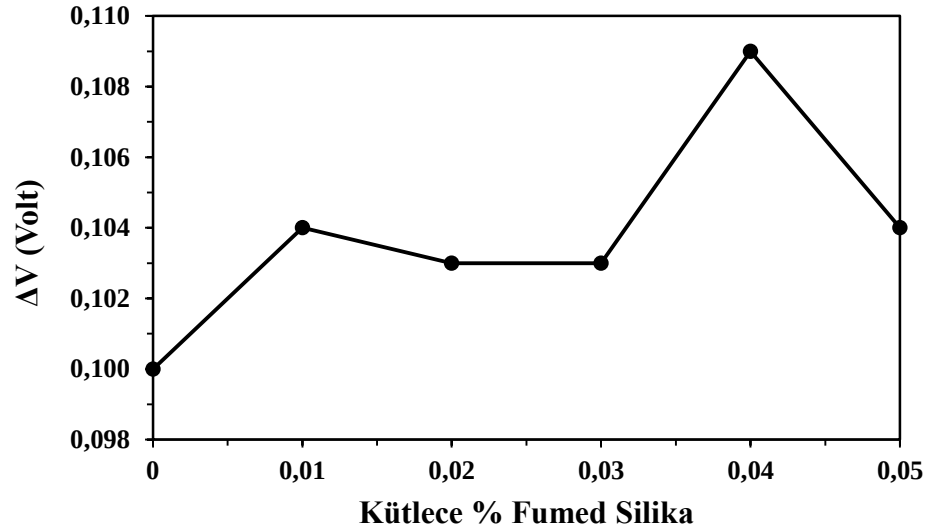
Şekil 4.19. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.11. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % Fumed Silika	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,01	0,897	0,002225	0,000610
0,02	0,898	0,002516	0,000686
0,03	0,898	0,002363	0,000633
0,04	0,897	0,001817	0,000488
0,05	0,897	0,001838	0,000486
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,907	0,002346	0,000627



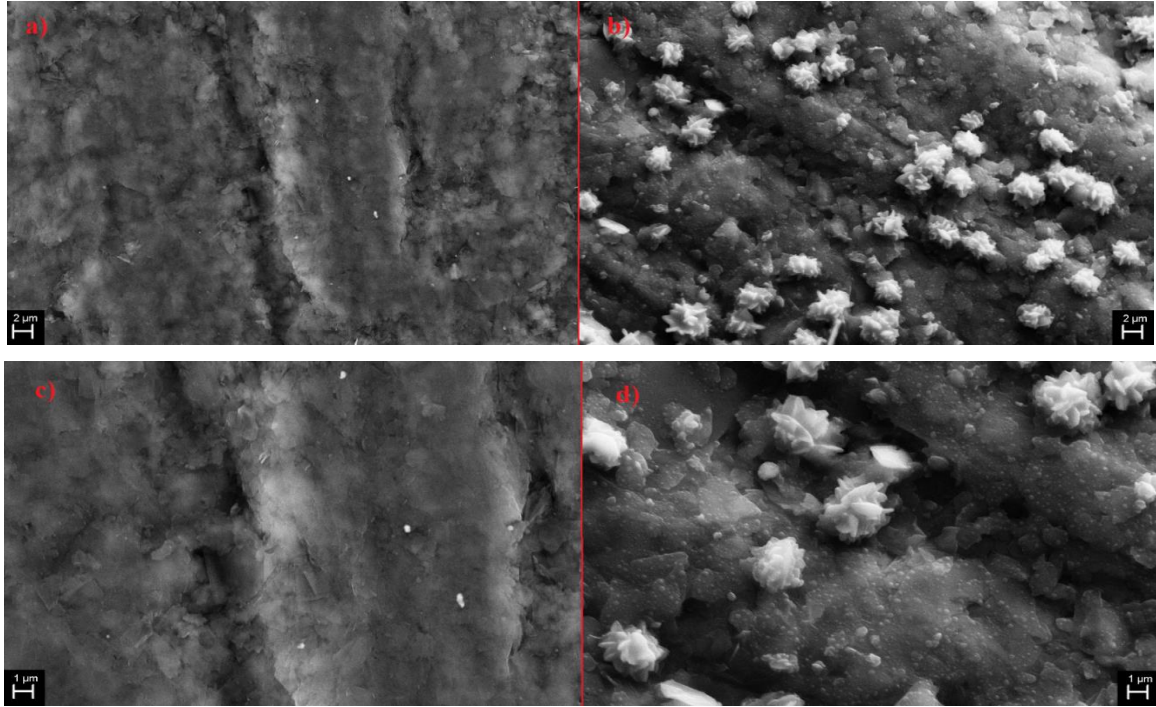
Şekil 4.20. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.21. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Grafit esaslı kalem ucu elektrotun yüzeyinde 5 voltametrik döngü sonunda meydana gelen değişim SEM analizleri incelenmiş ve bu kapsamda elde edilen fotoğraflar Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Kalem ucu elektrot yüzeyinin pulcuk içermeyen ve katmansız olan yüzeyi (Şekil 4.22a ve 4.22c), fumed silika katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltisi içinde çalışılan

5 voltamterik döngü sonrasında katmalı ve pulcuklar içeren bir forma (Şekil 4.22b ve 4.22d) dönüşmüştür. SEM-EDX analizleri ile elektrot yüzeyinin yüzey bileşimindeki değişim incelenmiş ve bu veriler Tablo 4.12’de gösterilmiştir. Elektrot yüzeyinde vanadyuma rastlanmış olması eklenen katkının çözelti içerisinde etkin vanadyum türlerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu artırıcı etkisini destekler niteliktedir.

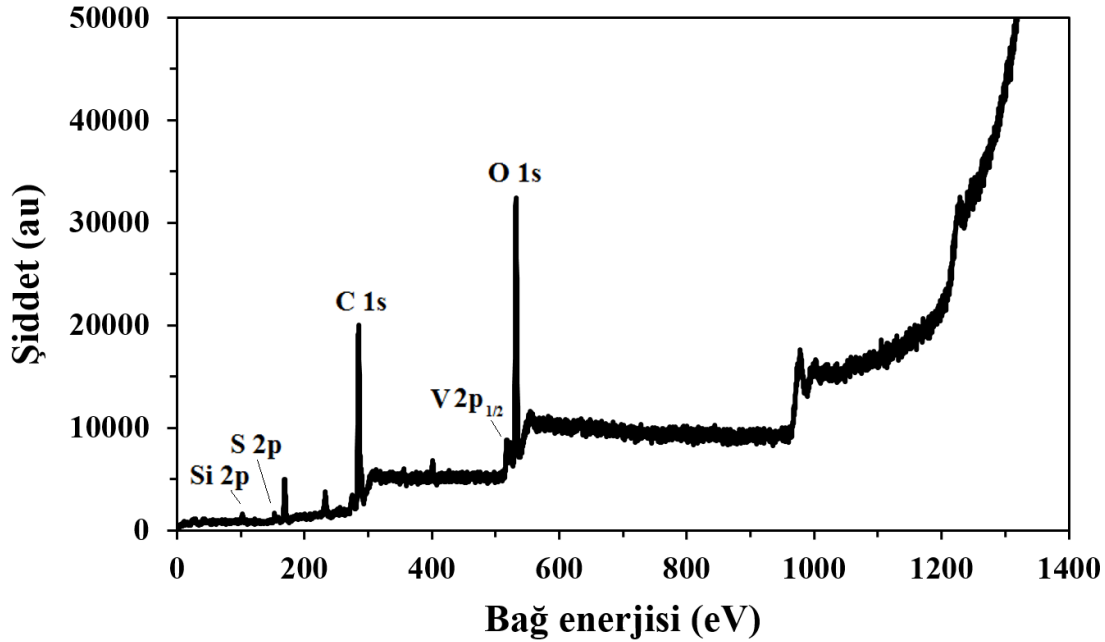


Şekil 4.22. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve SiO_2 katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltamterik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.12. Kalem ucu elektrotun SiO_2 katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

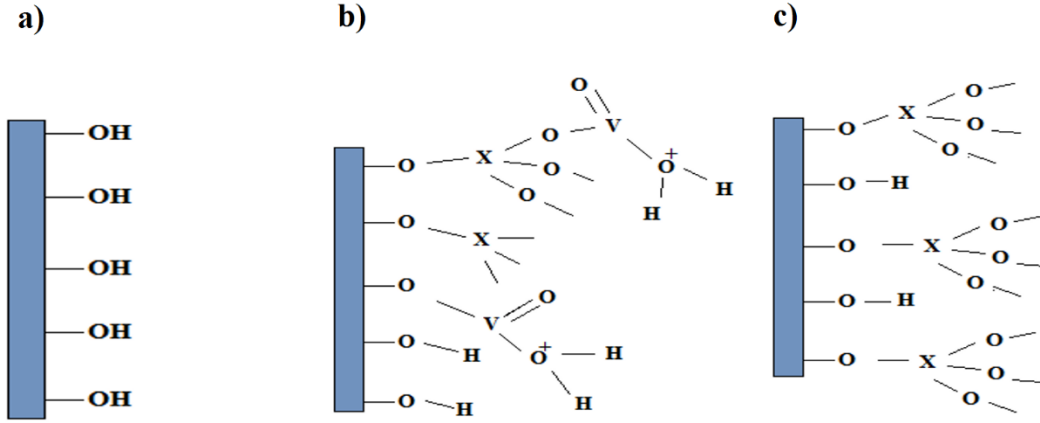
Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltamterik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	90,96
O	3,71	2,25
Si	2,43	1,97
S	-	3,25
V	-	1,57

Şekil 4.23’de gösterilen XPS spektrumu ise elektrot yüzeyinde kimyasal olarak bağlanma ile bulunan silisyum ve vanadyumun olduğunu açıkça göstermiştir ve olası adsorpsiyon etkisi düşüncemizi destekler veriler sunmuştur.



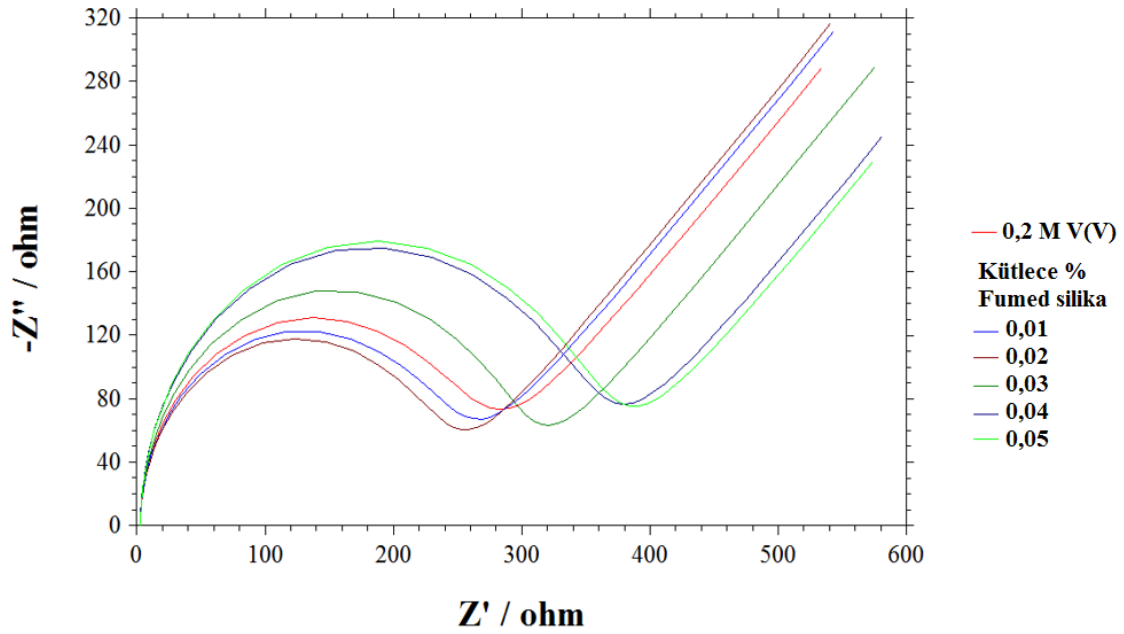
Şekil 4.23. SiO_2 içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

Eklenen katkı maddesi optimum miktarda olduğunda çözelti içerisindeki etkin vanadyum türlerini elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu sağlamada en etkin şekilde etki göstermiş olmalıdır. Kalem ucu elektrotun hidroksil içeren yapısı (Şekil 4.24a) optimum katkı maddesi içeren sistemde madde ile optimum oranda etkileşmekte (Şekil 4.24b) ve bu etkileşim daha fazla miktarda vanadyum türünün elektrot yüzeyine adsorbe olmasını sağlamaktadır. Aşırı miktarda eklenen katkı maddesi olması durumunda ise elektrotun yüzeyi büyük oranda katkı maddesi ile modifiye olmakta (Şekil 4.24c) ve bu durum sterik etkilerden de kaynaklı olarak $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ redoks reaksiyonunu zorlaştıracı bir etki göstermektedir. Bu sebeple kullanacak olan katkı maddesinin optimum oranının elektrokimyasal olarak belirlenmesi oluşturacak olan elektrolit sisteminin performansının optimize edilmesi açısından önem arz etmektedir.



Şekil 4.24. Katkı maddelerinin elektrot ve etkin vanadyum türü ile olan olası etkileşimleri a) grafit elektrotun asidik çözeltideki yüzeyi b) optimum oranda katkı içeren elektrolit sistemindeki elektrot yüzeyi c) aşırı miktarda katkı içeren elektrot yüzeyi

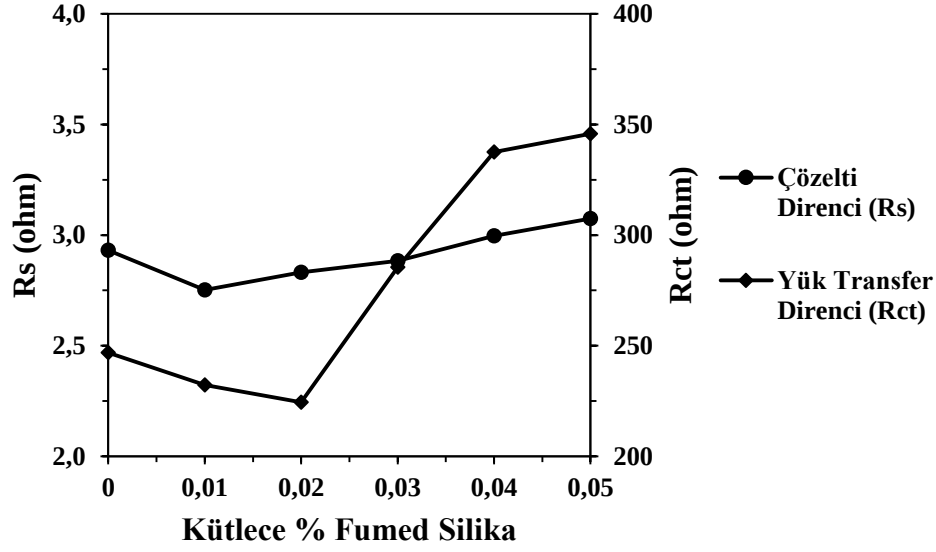
Fumed silika katkı maddesinin V(V) çözeltisinin elektrokimyasal davranışına olan etkisinin incelenmesi amacıyla kullanılan bir diğer yöntem olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle elde edilen spektrumlar Şekil 4.25'te gösterilmektedir. Bu yöntem kapsamında çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (W) parametreleri incelenmiştir. Artan fumed silika kütlesi ile çözelti direnci artma meyli göstermekle birlikte, yük transfer direnci kütlege %0,02 fumed silika içeren sistemde en düşük değerde gözlenmiştir (Şekil 4.26, Tablo 4.13). Bu durum elektrolit sistemine %0,02 oranında fumed silika eklenmesi durumunda elektrot ile aktif vanadyum türü arasında elektron aktarımının daha kolay olduğunun göstergesidir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltamogramları da destekler niteliktedir. Aynı sistem için Warburg empedansı değerleri incelendiğinde de görülmüştür ki elektrot yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ile elektrotun kapasitif özelliği de kütlege %0,02 oranında fumed silika içeren sistemde en yüksek değerdedir (Tablo 4.13).



  ekil 4.25. Farklı miktarlarda (k  tlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V)     ltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

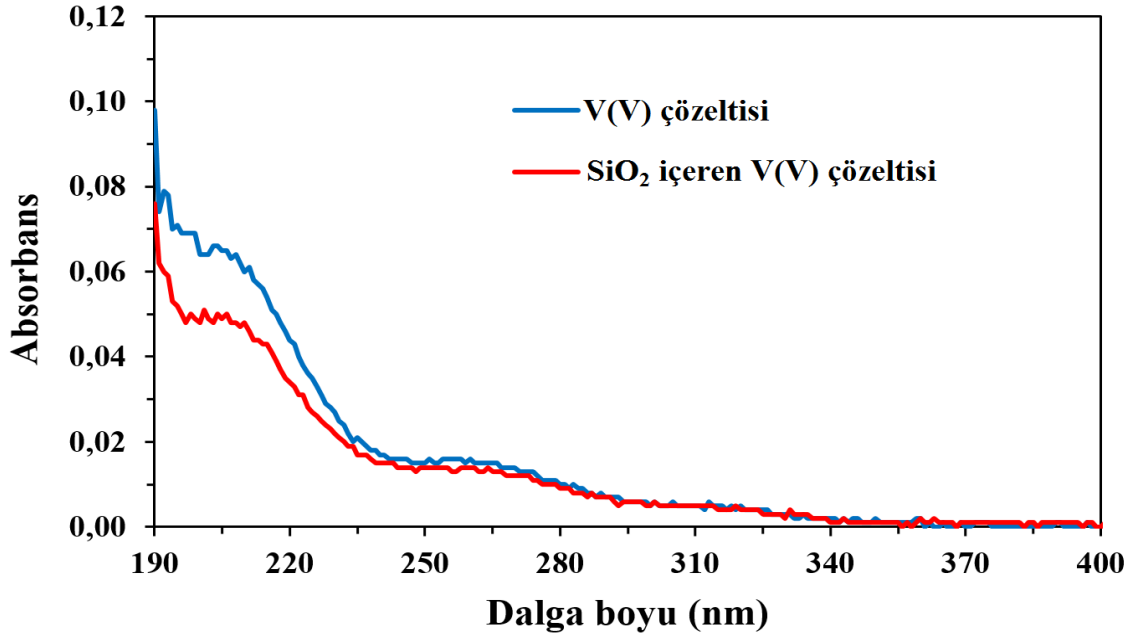
Tablo 4.13. Farklı miktarlarda (k  tlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V (V)     ltilerinin     lti direnci (R_s), y  k transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

K��tlece % Fumed Silika	E�de�er Devreye Fit De�erler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,01	2,752	232,3	0,001618
0,02	2,832	224,5	0,001590
0,03	2,884	285,5	0,001950
0,04	2,996	337,5	0,001639
0,05	3,074	345,8	0,002208
0,2 M V(V) ����ltisi	2,932	246,8	0,001557



Şekil 4.26. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) fumed silika katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi

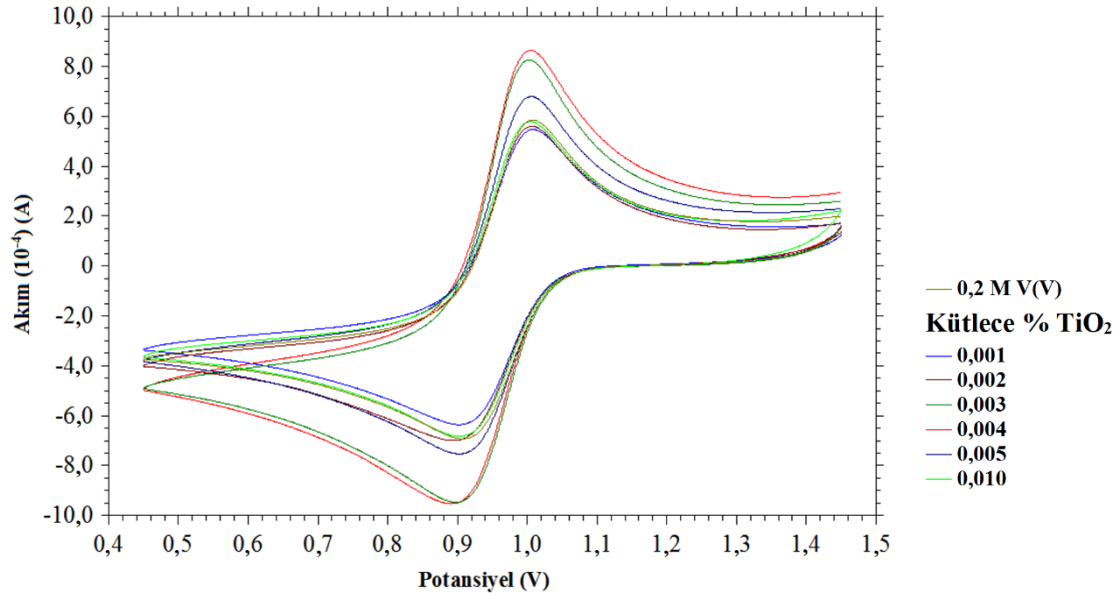
Şekil 4.27’de 2.0 M V(V) çözeltisi ve fumed silika katkısı içeren V(V) çözeltisine ait UV spektrumları gösterilmektedir. Fumed silikanın eklenmesiyle birlikte V(V) çözeltisinin absorbanansı ve pik maksimumu değişmektedir. Bu durum eklenen katkı maddesinin çözelti içindeki etkin vanadyum türleri ile etkileştiğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.27. SiO₂ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.6. Titanyum (IV) oksit (TiO_2) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

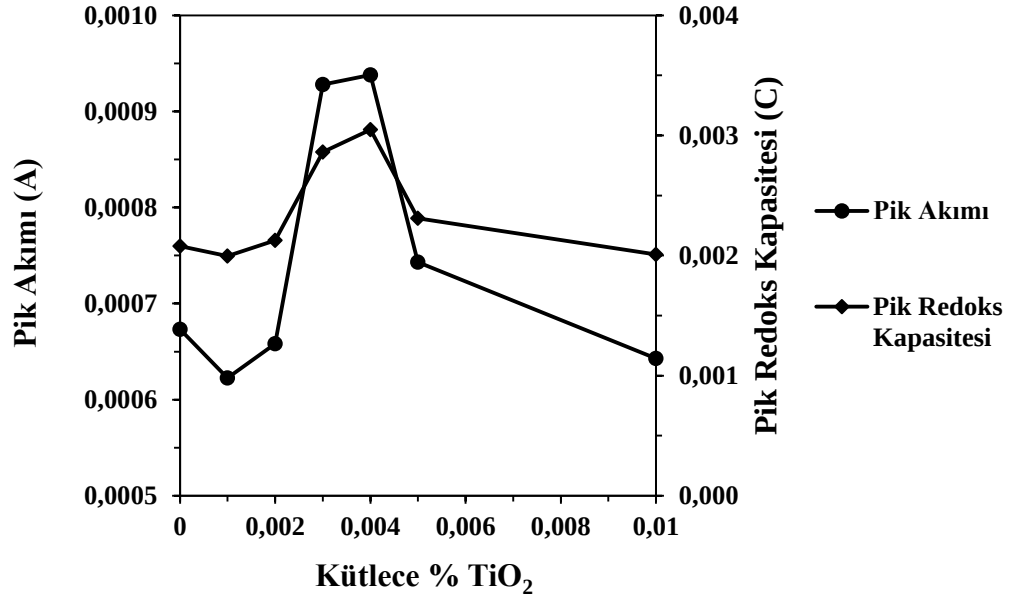
Titanyum (IV) oksit maddesinin farklı miktarlarının (kütlece %0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 ve 0,010) eklenmesiyle vanadyum redoks bataryalarda kullanılabilecek elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen dönüşümlü voltamogramların tamamı Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Elde edilen voltamogramlardaki anodik ve katodik pik akımı ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde en yüksek değerlere, kütlece %0,004 oranında TiO_2 içeren elektrolit sisteminde ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 4.29, 4.30 ve Tablo 4.14, 4.15). Elektrot yüzeyinin asidik çözelti ile etkileşmesi sonucu oluşan hidroksil gruplarının titanyum (IV) oksit maddesinin hidrolize olmuş iyonlarıyla etkileşmesi sonucu oluşan yapıların etkin vanadyum türünün elektrot yüzeyinde adsorpsiyonunu artırması sayesinde, kütlece %0,004 oranında anodik ve katodik pik akımları ile redoks kapasiteleri en yüksek değerdedir. Bu değerlerin altında ve üstünde yapılan eklemelerde akım ve kapasite değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durumun oluşmasındaki temel neden optimum değerlerin altında ve üstünde olan değerlerde etkin vanadyum türünün elektrotla etkileşiminin azalması olmalıdır. Optimum oranın altında elektrot yüzeyini yeterince aktive edemeyen titanyum türü, daha düşük miktarlarda vanadyum iyonunun yüzeye adsorbe olmasına neden olmuştur. Optimum oranın yukarısında ise titanyum türlerinin fazla olması sebebiyle elektrot yüzeyinde sterik etkiler sebebiyle yeterli miktarda vanadyum iyonu sistemde adsorblanamamıştır (Liang ve ark. 2013; Li ve ark. 2011b) (Şekil 4.24). Şekil 4.31 katkı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinde anodik ve katodik pikler arasındaki gerilim farkını göstermektedir. Eklenen katkı maddesi ile birlikte anodik ve katodik pikler arasındaki gerilim farkı artmasına karşılık pik akımı ve redoks kapasiteleri katkı maddesinin eklenmesiyle birlikte yükselmektedir. Bu durumun oluşmasının sebebi elektrot yüzeyine katılan katkı maddesinin elektron aktarımını zorlaştırmakla birlikte adsorbe edilen vanadyum türlerinin artırması ile açıklanabilir. Yüzeye adsorpsiyonu artan vanadyum türleri anodik ve katodik piklerin akım ve kapasite değerlerinin artmasını sağlamıştır (Gençten ve ark. 2017a).



Şekil 4.28. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.14. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

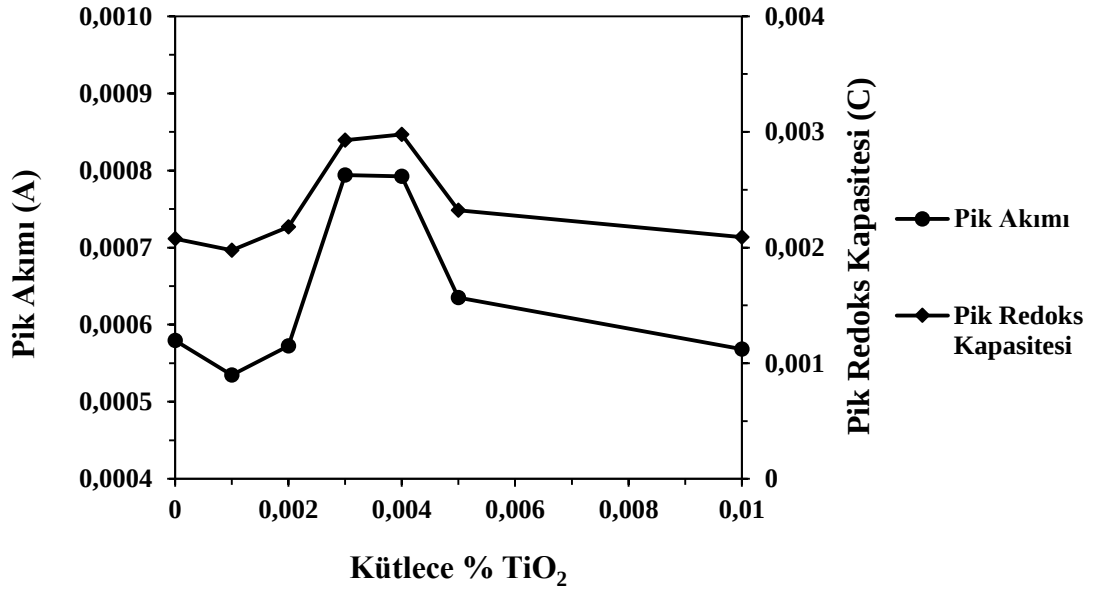
Kütlece % TiO ₂	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,001	1,004	0,0006225	0,001995
0,002	1,003	0,0006582	0,002125
0,003	0,998	0,0009280	0,002862
0,004	1,001	0,0009378	0,003048
0,005	1,002	0,0007432	0,002310
0,010	1,001	0,0006428	0,002008
0,2 M V(V) Çözeltisi	1,004	0,0006730	0,002077



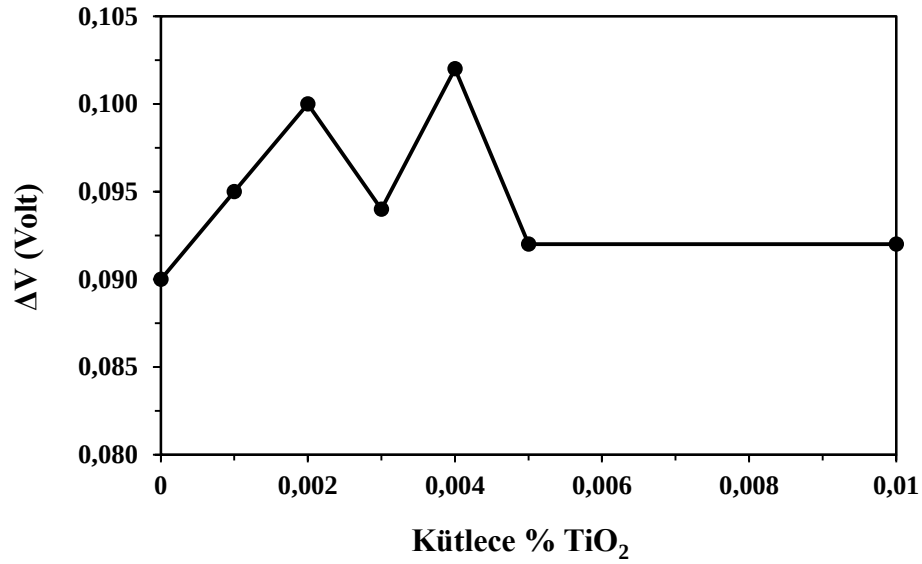
Şekil 4.29. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.15. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % TiO ₂	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,001	0,909	0,0005346	0,001976
0,002	0,903	0,0005722	0,002180
0,003	0,904	0,0007939	0,002928
0,004	0,899	0,0007924	0,002979
0,005	0,910	0,0006350	0,002323
0,010	0,909	0,0005684	0,002090
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,914	0,0005793	0,002077



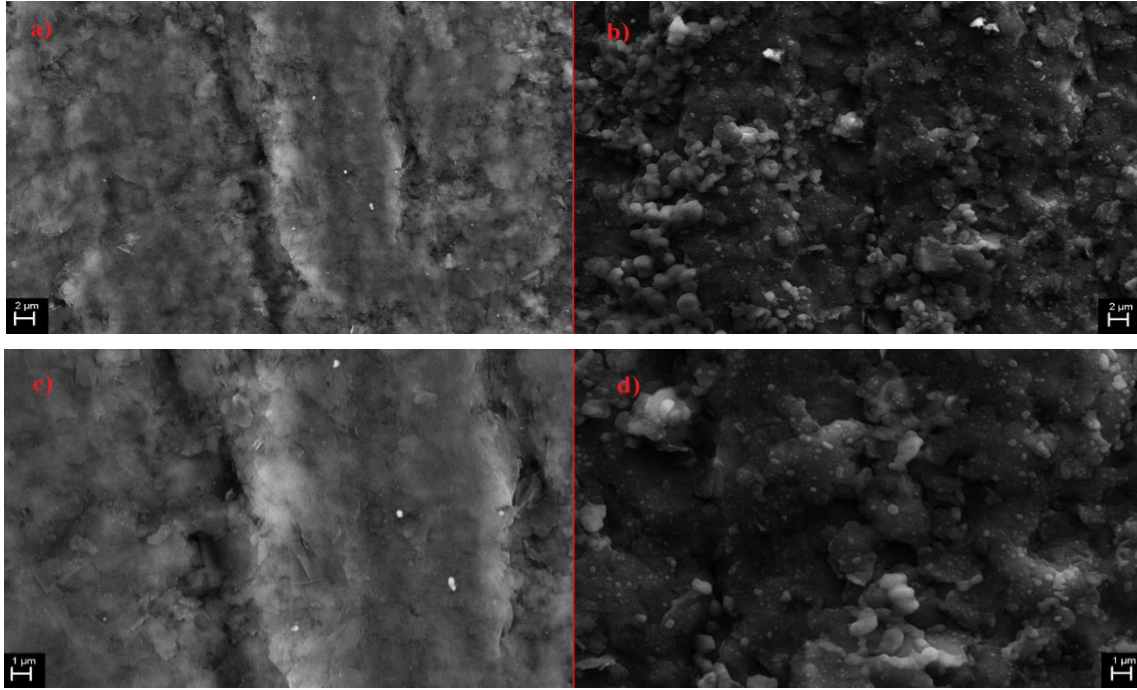
Şekil 4.30. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.31. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Kalem ucu elektrotun TiO₂ katkısı içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonunda meydana gelen değişim Şekil 4.32’de gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametrik

analizler öncesinde pürüzsüz görünen ve gözenek içermeyen elektrot yüzeyinde (Şekil 4.32 a, c) 5 voltametrik döngü sonucunda pulcuklar içeren oluşumlar gözlenmektedir (4.32 b,d). Yine voltametrik analizler sonrasında elektrotun yüzey bileşiminde saptanan vanadyum ve titanyum atomları vanadyumun kullanan katkı ile birlikte yüzeye adsorbe olduğunu destekler nitelikte veriler sunmaktadır (Tablo 4.16) (Gençten ve ark. 2017a).

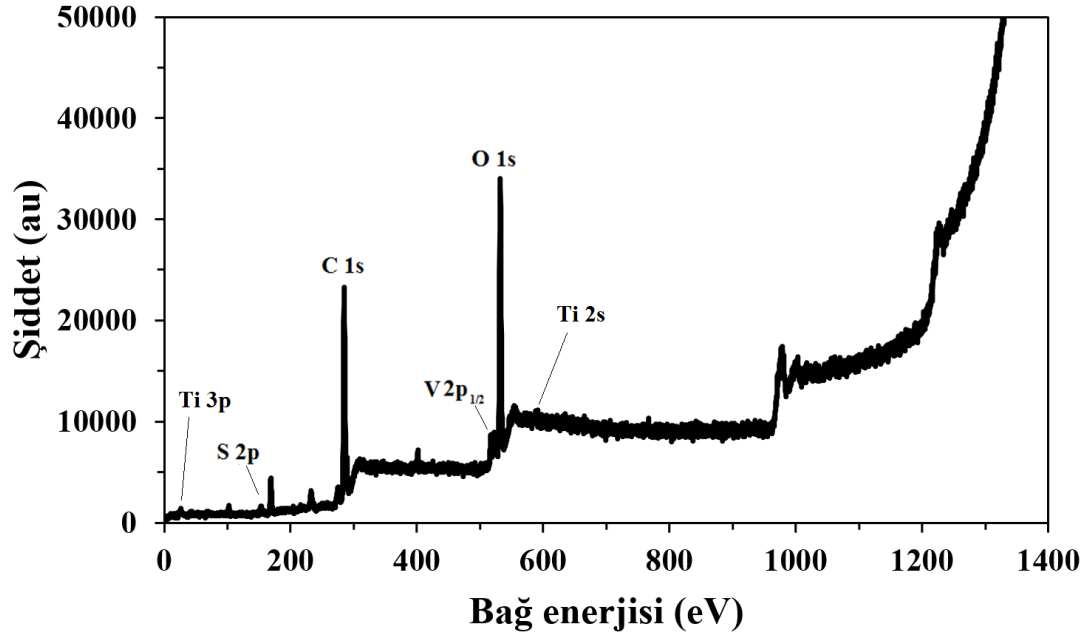


Şekil 4.32. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve TiO_2 katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.16. Kalem ucu elektrotun TiO_2 katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	77,33
O	3,71	0,86
Si	2,43	0,47
S	-	10,47
V	-	10,40
Ti	-	0,48

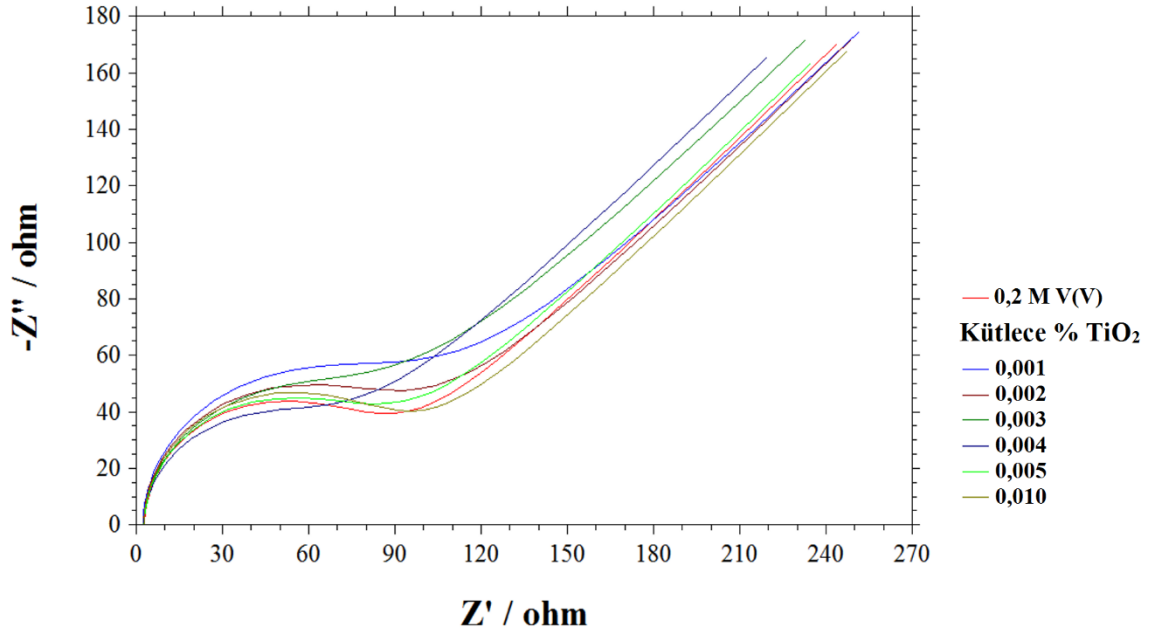
Şekil 4.33’de 5 voltametriik döngü sonundaki elektrota ait XPS spektrumu gösterilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü üzere katkı maddesi olarak sisteme eklenen tür elektrot yüzeyinin kimyasal yapısına katkıPozlmakta ve bu durumda elektrot yüzeyinde vanadyum türlerinin daha fazla adsorbe edilmesini sağlamaktadır. Buna bağlı olarak da dönüşümlü voltametri çalışmaları incelenen anodik ve katodik pik akımı ve redoks kapasitesi değeri eklenen katkı ile birlikte artmaktadır.



Şekil 4.33. TiO_2 içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametriik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

Titanyum (IV) katkısı ile hazırlanan vanadyum çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.34’te gösterilmiştir. Katkı maddesi içeren elektrolit sisteminin çözelti direncinin, 0,2 M V(V) çözeltisine göre düşük olduğu saptanmıştır. Bu durumun oluşmasının sebebi eklenen TiO_2 maddesinin tamamının çözünmesi ve sistemin elektriksel iletkenliğinin artması olmalıdır. Katkı maddesinin miktarı %0,001’den %0,010’a doğru artırıldığından ise çözelti direncinin yükselmeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.35). Bu durumun sebebi ise artan katkı maddesi miktarı ile hareketli iyonlarının iletkenliğinin kademeli olarak kısıtlanması olmalıdır. Etkin vanadyum türü ile elektrot arasındaki yük aktarımının kolaylığını ifade eden R_{ct} değeri ise dönüşümlü voltametri sonuçlarından da beklenildiği üzere kütleye %0,004’lük katkı eklendiği durumda 60,18 ohm ile en düşük değerdedir (Tablo 4.17). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenen bir

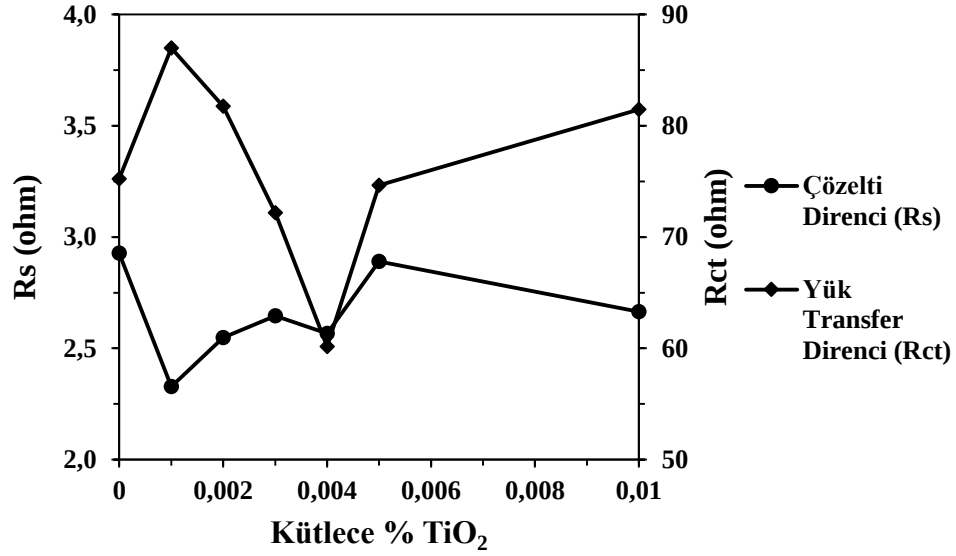
diğer parametremiz olan Warburg (W) empedansın değeri de en düşük değere kütlece % 0,003 ve %0,004 katkı eklendiğinde ulaşmıştır. Bu durumda katkının optimum oranının eklenmesiyle birlikte çözelti içerisinde elektrotun yüzeyine olan difüzyon en düşük seviyeye düşmüştür. Elde edilen sonuç, eklenen katkıyla birlikte adsorbe olan vanadyum miktarının arttığını destekler niteliktedir.



Şekil 4.34. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO_2 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

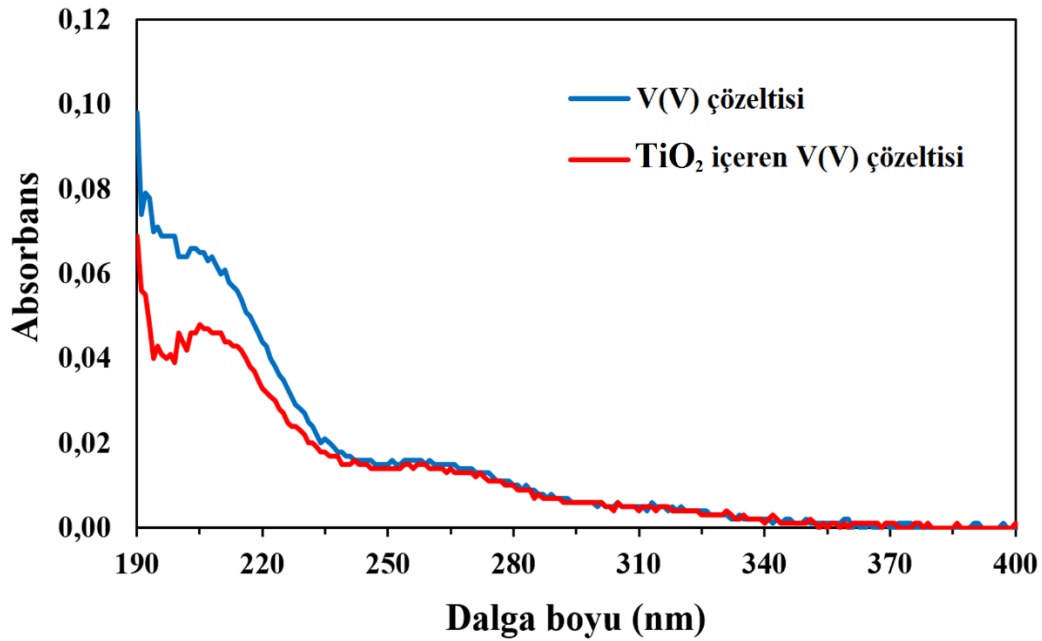
Tablo 4.17. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO_2 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % TiO_2	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,001	2,328	86,98	0,0010400
0,002	2,548	81,74	0,0011770
0,003	2,646	72,17	0,0006670
0,004	2,567	60,16	0,0006866
0,005	2,891	74,65	0,0008747
0,010	2,665	81,47	0,0013470
0,2 M V(V) Çözeltisi	2,928	75,22	0,0009384



Şekil 4.35. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiO₂ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi

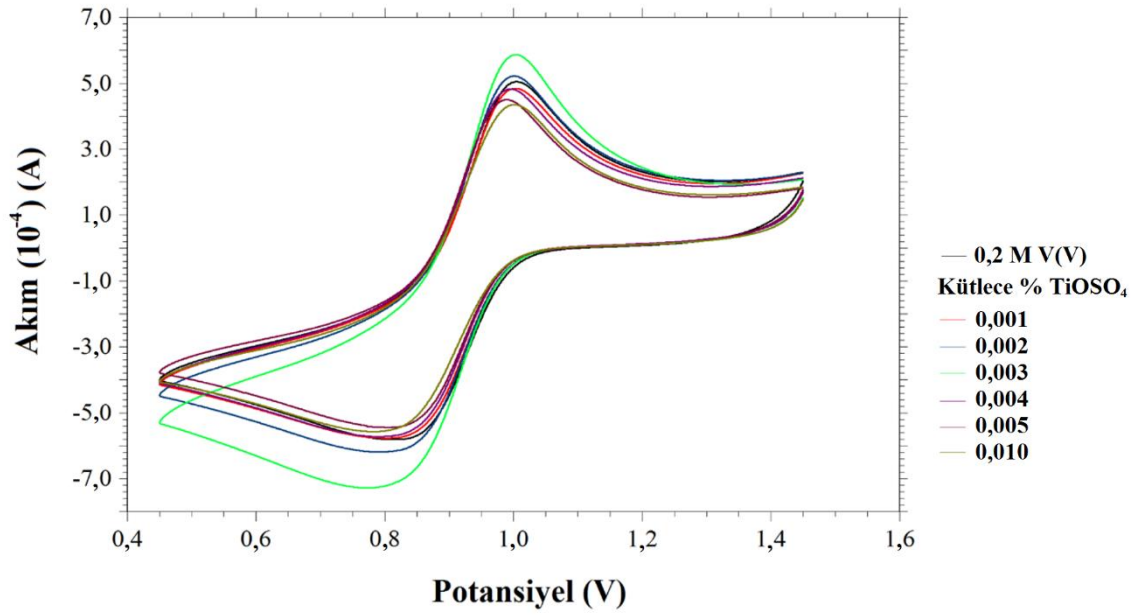
Katkı içermeyen ve TiO₂ katkısı içeren V(V) çözeltilerine ait UV spektrumları Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Katkı eklenmesiyle birlikte V(V) iyonunun absorbansı düşmüş ve pik maksimumunda kayma gözlenmiştir. Bu durum eklenen katkı maddesinin çözelti içerisindeki V(V) iyonları ile olan etkileşimi desteklemektedir.



Şekil 4.36. TiO₂ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.7. TiOSO_4 katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

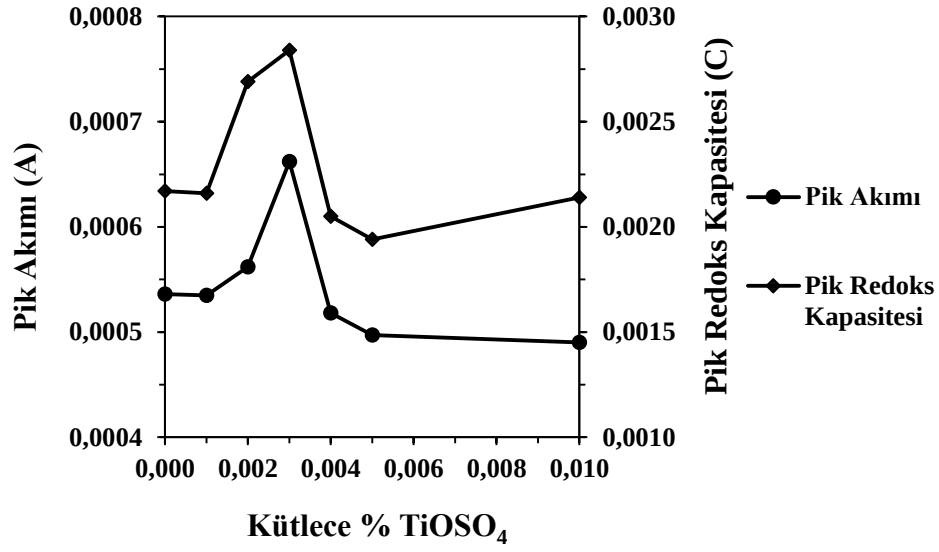
TiOSO_4 katkısının, VRB sistemlerinin pozitif elektrolitine olan etkisinin incelenmesi amacıyla farklı oranlarda (kütlece %0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) katkı içeren elektrolit sistemleri hazırlanmış ve bu sistemler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.37’ de gösterilmiştir. Tez kapsamında çalışılan bir diğer madde olan TiO_2 katkısından farklı olarak, bu katkının optimum oranı kütlece %0,003 olarak belirlenmiştir. Bu noktada dönüşümlü voltametriye incelenen parametreler olan pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri en yüksek değerdedir (Şekil 4.38, 4.39 ve Tablo 4.18, 4.19). Katkı içermeyen sisteme göre akım ve kapasite değerlerinde elde edilen artış yaklaşık %24 oranındadır. Tez kapsamında çalışılan bir diğer titanyum içeren bileşik olan TiO_2 katkısının eklenmesiyle meydana gelen artış değeri ise %40 olmuştur. Bu durumun oluşmasının en büyük sebebi her iki maddenin çözeltideki etkin V(V) iyonu ile etkileşimlerinin farklı olması olmalıdır. TiOSO_4 maddesinin çözeltideki türlerle etkileşimin farklı olmasına bağlı olarak akım ve kapasite değerleri daha düşük değerlerde ölçülmüştür. Katkı maddesinin eklenmesiyle meydana gelen artış ise eklenen katkının elektrot yüzeyini modifiye etmesiyle birlikte daha fazla miktarda vanadyum türünün elektrot yüzeyinde adsorpsiyonunu sağlaması olmalıdır (Gençten ve ark. 2017a). Katkı eklenmesiyle birlikte oluşan elektrolit sistemi ile katkısız elektrolit sistemlerinin pik maksimumları arasındaki fark ise sırasıyla 159 ve 154 mV olmuştur (Şekil 4.40). Bu durumda elektrolit ile elektrot arasındaki elektron aktarımının zorlaştığının göstergesidir.



Şekil 4.37. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.18. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

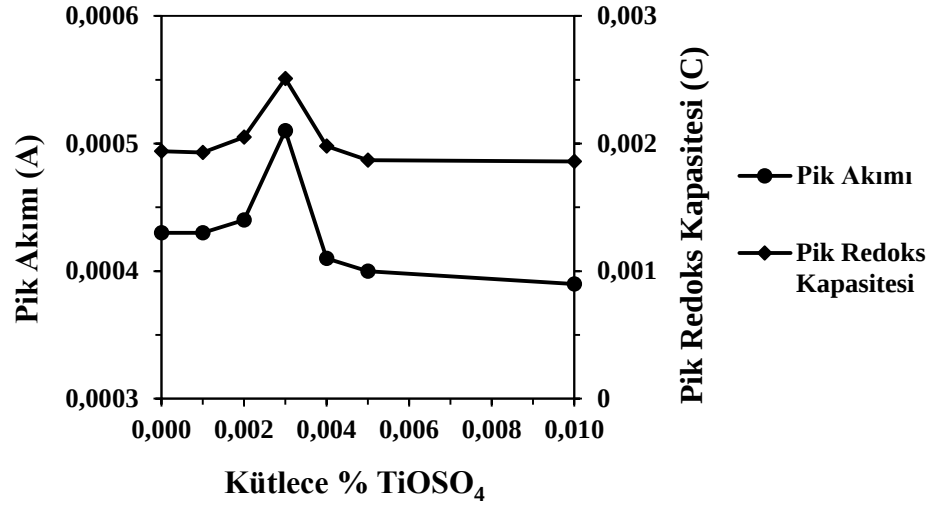
Kütlece % TiOSO_4	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,001	0,998	0,000535	0,00216
0,002	0,994	0,000562	0,00269
0,003	0,997	0,000662	0,00284
0,004	0,989	0,000518	0,00205
0,005	0,983	0,000497	0,00194
0,010	0,994	0,000490	0,00214
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,998	0,000536	0,00217



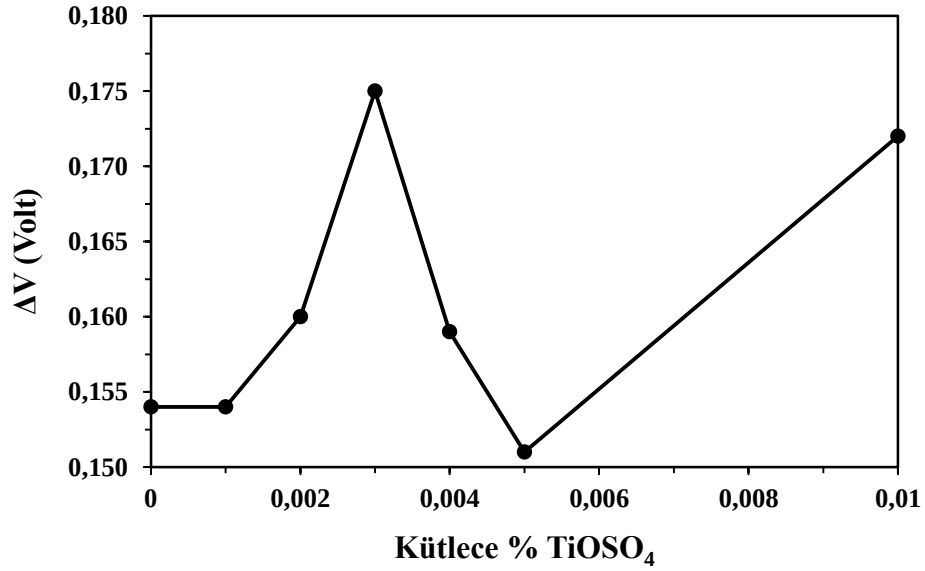
Şekil 4.38. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.19. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % TiOSO ₄	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,001	0,844	0,00043	0,00193
0,002	0,834	0,00044	0,00205
0,003	0,822	0,00051	0,00251
0,004	0,830	0,00041	0,00198
0,005	0,832	0,00040	0,00187
0,010	0,822	0,00039	0,00186
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,844	0,00043	0,00194



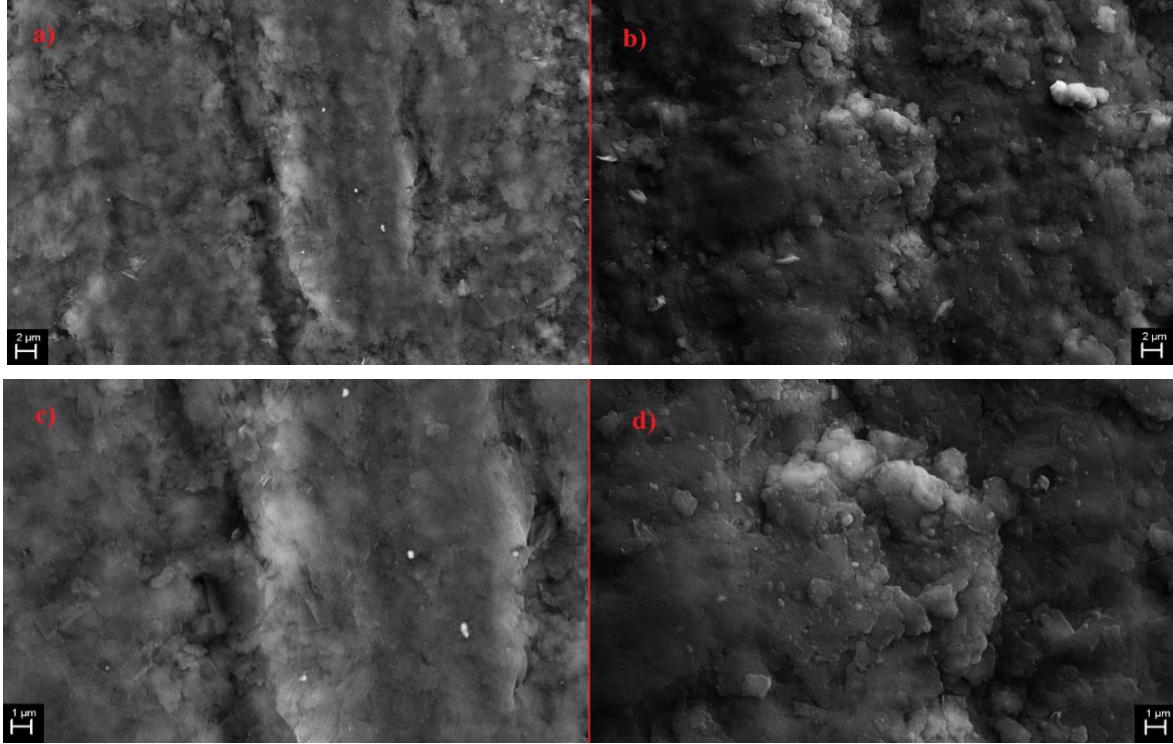
Şekil 4.39. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.40. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO₄ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Şekil 4.41 kalem ucu elektrotun TiOSO₄ katkısı içeren V(V) çözeltisi içinde dönüşümlü voltametri öncesi ve sonrasında yüzey morfolojisini göstermektedir. Dönüşümlü voltametrik analizler sonrası elektrot yüzeyi modifiye olmuş ve elektrot yüzeyinde kabarcıklar olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.41 b, d). Bu durum temel olarak elektrot yüzeyinde,

yapılan gerilim taraması sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların artması ve eklenen katkının yüzeyi değiştirmesi ile açıklanabilir. Tablo 4.20’de gösterilen EDX sonuçlarında ise elektrot yüzeyinde vanadyum ve titanyuma rastlanması öne sürülen adsorpsiyon etkisini destekler nitelikte veriler sunmaktadır.

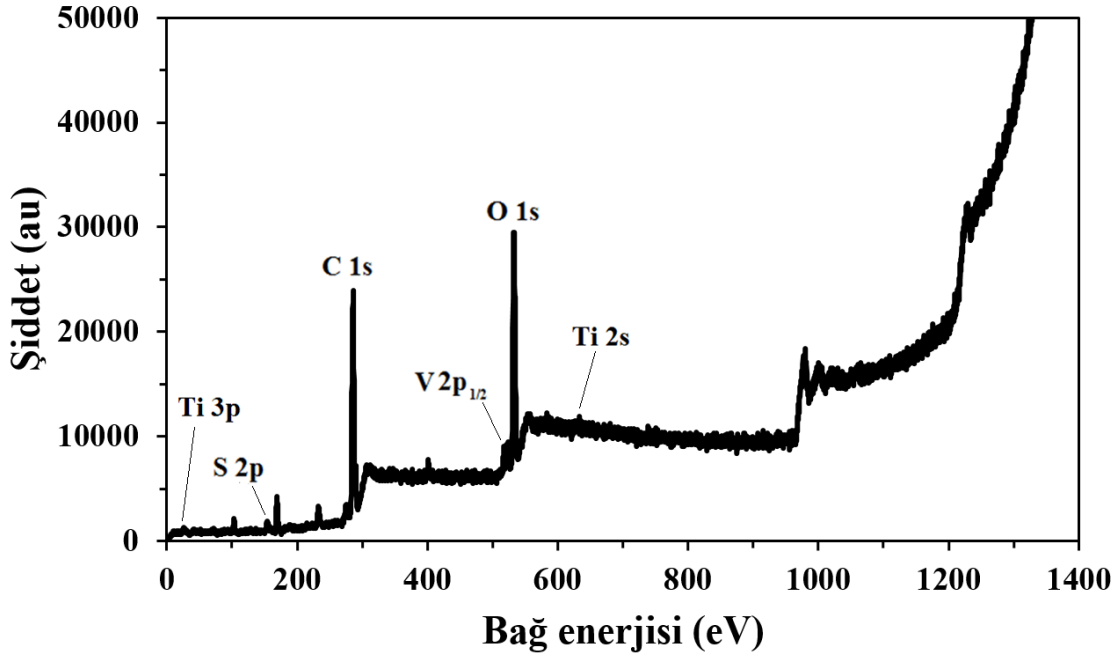


Şekil 4.41. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve TiOSO_4 katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.20. Kalem ucu elektrotun TiOSO_4 katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	91,90
O	3,71	2,42
Si	2,43	2,06
S	-	2,30
V	-	1,20
Ti	-	0,12

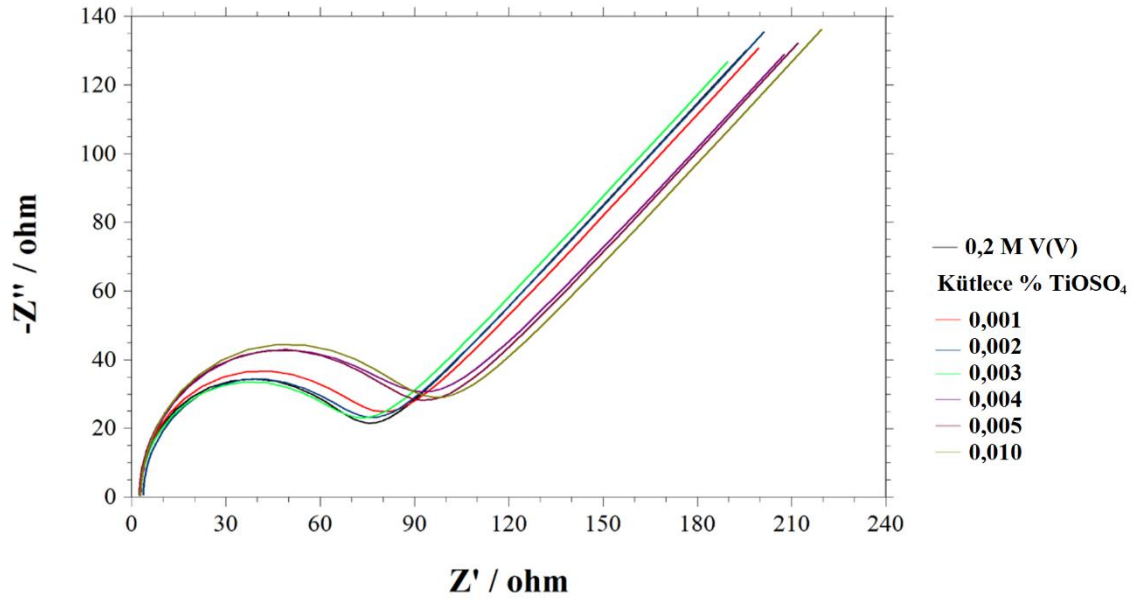
Elektrot yüzeyinin dönüşümlü voltametrik analizler sonrasındaki kimyasal yapısı XPS analizi ile belirlenmiş ve bu kapsamda elde edilen spektrum Şekil 4.42’de gösterilmiştir. Elektrot yüzeyinde saptanan titanyumun yüzeye katıldığı saptanmıştır. Bu durum ise eklenen katkının vanadyum türlerinin adsorpsiyonuna olan etkisini destekler niteliktedir.



Şekil 4.42. TiOSO_4 içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

Farklı miktarlarda TiOSO_4 katkısı içeren elektrolit sistemlerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.43’de gösterilmiştir. Katkı maddesinin eklenmesiyle çözelti direnci genel olarak bir artış göstermektedir. Bu durum çözeltideki V(V) iyonun eklenen katkı ile etkileştiğinin ve çözeltinin iletkenliğinin değiştiğinin göstergesidir. Katkı ile V(V) iyonunun etkileşmesine bağlı olarak, çözelti iletkenliğini belirleyen hareketli iyonların hareketlilikleri sınırlanmakta ve direnç değeri artmaktadır (Şekil 4.33 ve Tablo 4.21). Kütlece %0,003 oranında katkı içeren sistemde ise dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre de beklendiği gibi yük transfer direnci en düşük değerdedir (Şekil 4.37). Empedans spektrumunun Warburg bileşeni ise kütlece %0,003 oranında katkı içeren sistemde en düşük değerdedir. Bu durum hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunun bu noktada düştüğünü göstermektedir (Gençten ve ark. 2017a). Difüzyonun en düşük değerde olmasına

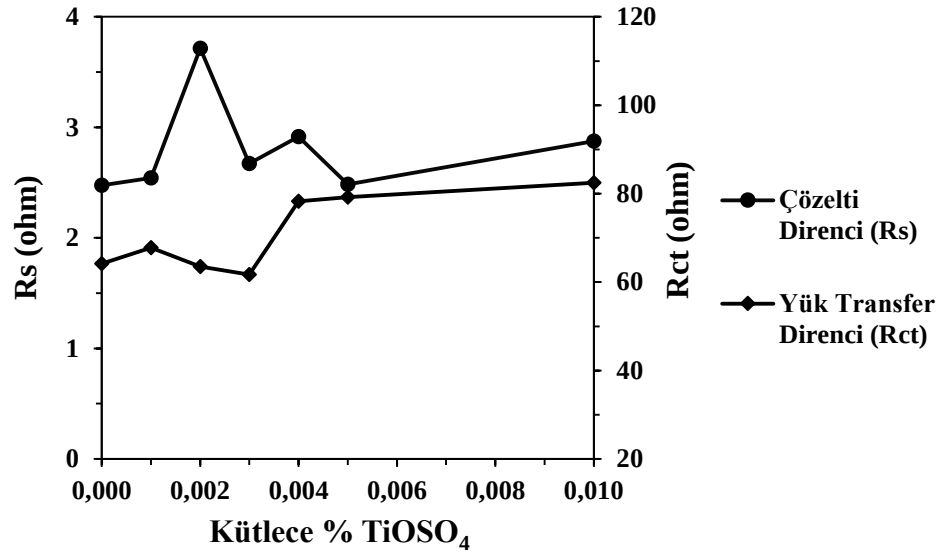
karşın pik akımı ve kapasitesi değerlerinin artması etkin adsorpsiyon mekanizmasını ve eklenen katkı ile adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.



Şekil 4.43. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

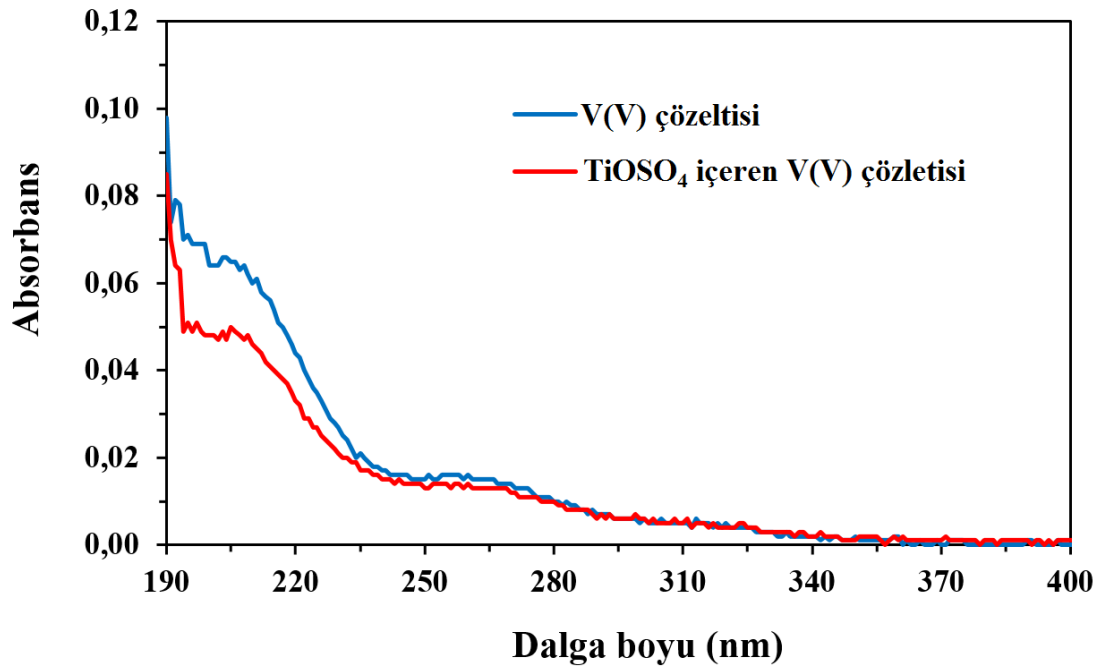
Tablo 4.21. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO_4 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % TiOSO_4	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,001	2,541	67,79	0,002431
0,002	3,714	63,47	0,002089
0,003	2,671	61,72	0,001775
0,004	2,914	78,29	0,002202
0,005	2,485	79,21	0,002406
0,010	2,874	82,43	0,002620
0,2 M V(V) Çözeltisi	2,476	64,13	0,002437



Şekil 4.44. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010) TiOSO₄ katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi

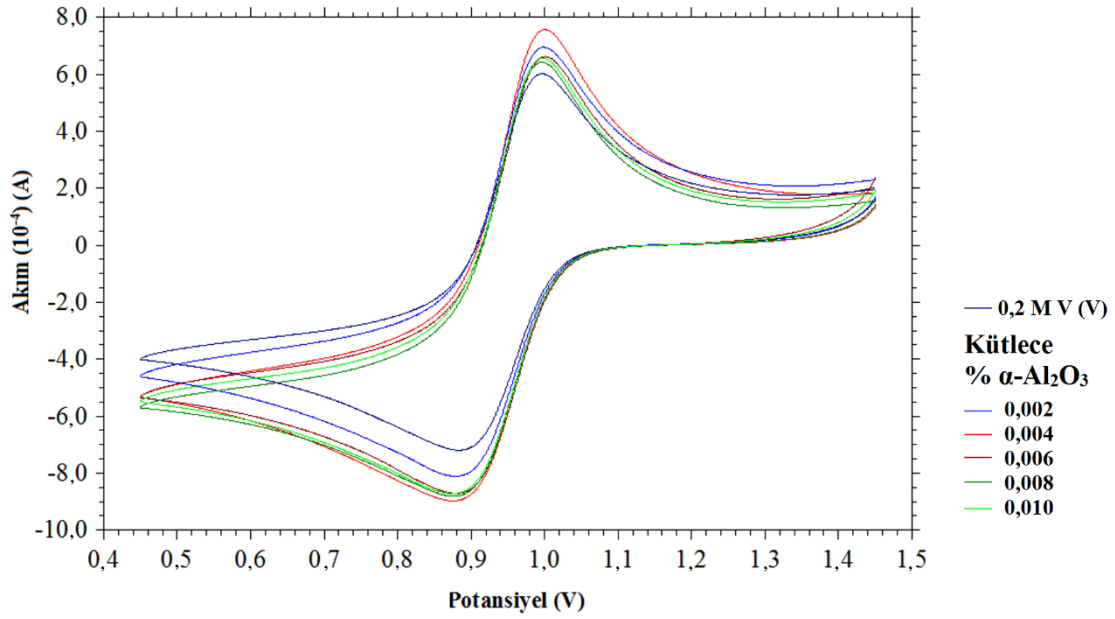
TiOSO₄ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerine ait UV spektrumları Şekil 4.45’de gösterilmektedir. Eklenen katkı maddesinin absorbansı ve pik maksimumunda meydana gelen değişim bu katkının çözelti ile etkileştiğini desteklemektedir. Bu etkileşim katkı maddesinin çökme engelleyici ajan olarak kullanılabileceğini desteklemektedir.



Şekil 4.45. TiOSO₄ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.8. α -Alüminyum oksit (α -Al₂O₃) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

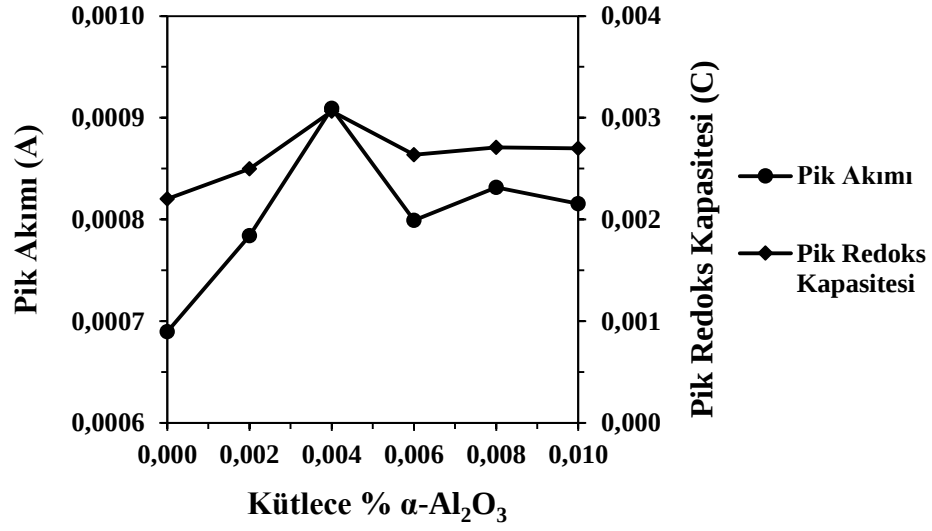
α -Alüminyum oksit katkısının farklı miktarlarının (kütlece %0,002; 0,004; 0,006; 0,008 ve 0,010), 0,2 M V (V) çözeltisine eklenmesiyle vanadyum redoks batarya sistemleri için elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri kapsamında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.46'de gösterilmiştir. α -Alüminyum oksit katkısının elektrolit sistemine eklenmesiyle birlikte anodik ve katodik piklerin pik akımı ve pik redoks kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.47, 4.48 ve Tablo 4.22, 4.23). Akım ve kapasite değerlerindeki artış kütlece %0,004 α -alüminanın olduğu noktaya kadar sürmüş bu noktadan itibaren düşüş eğilimi göstermiştir (Şekil 4.47, 4.48). Bu durum optimum oranın altında ve üstünde alüminyum oksit eklenmesinin sistemin kapasitesin azaltacağı şeklinde ifade edilebilir. Fazla miktarda eklenen alüminyum oksit elektrot yüzeyi ile V (V) türü arasındaki etkileşimi azaltıyor olmalıdır. Yine optimum oranın altında katkı eklenmesi durumunda da etkin V (V) türünün yeterli miktarda adsorpsiyonunu sağlayacak etkileşim gerçekleşmemektedir (Liang ve ark. 2013; Li ve ark. 2011b; Gençten ve ark. 2017b) (Şekil 4.24). Katkı maddesinin sisteme eklenmesiyle birlikte elde edilen anodik ve katodik piklerin potansiyelleri arasındaki farkta artış gözlenmektedir (Şekil 4.49). Bu durum elektrot ile V(V) arasındaki elektron aktarımının daha zor gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak eklenen katkı ile birlikte akım ve kapasite değerlerindeki artış elektron aktarımının zorlaşmasına karşılık daha fazla vanadyum türünün adsorbe olduğunu göstermektedir (Gençten ve ark. 2017b).



Şekil 4.46. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α - Al_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.22. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) Al_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

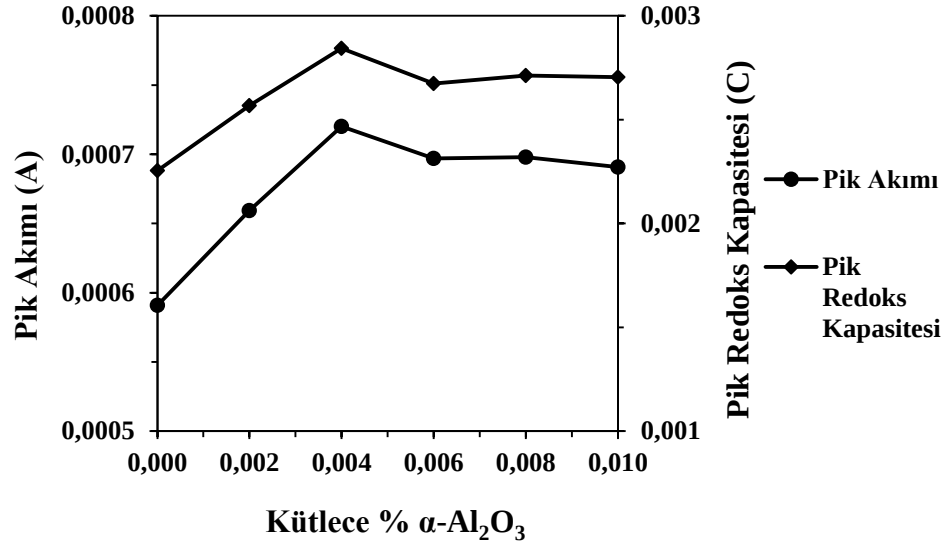
Kütlece % α - Al_2O_3	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,994	0,0007841	0,002498
0,004	0,997	0,0009093	0,003063
0,006	0,997	0,0007991	0,002638
0,008	0,992	0,0008317	0,002708
0,010	0,994	0,0008156	0,002700
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,993	0,0006897	0,002204



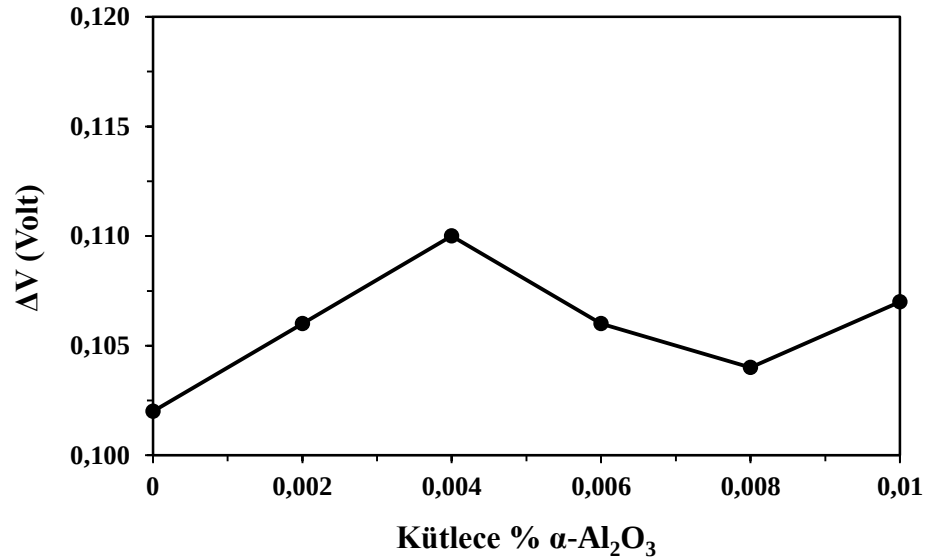
Şekil 4.47. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.23. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,888	0,0006593	0,002568
0,004	0,887	0,0007200	0,002843
0,006	0,891	0,0006969	0,002674
0,008	0,888	0,0006979	0,002712
0,010	0,887	0,0006908	0,002704
0,2 M V(V) Çözeltilisi	0,891	0,0005908	0,002255



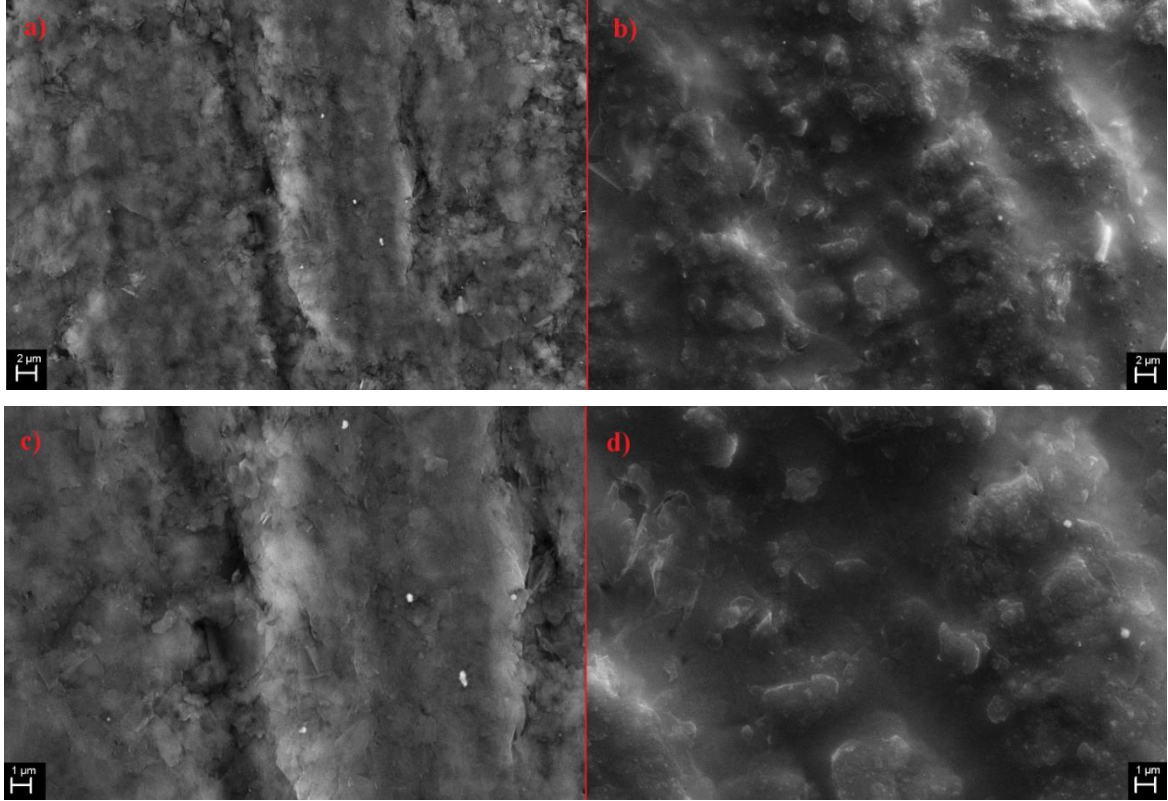
Şekil 4.48. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.49. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Kalem ucu elektrot yüzeyinde voltametrik çalışmalar sırasında meydana gelişim SEM görüntüleri incelenmiş ve bu görüntüler Şekil 4.50’de gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri öncesi elektrot yüzeyinin (Şekil 4.50 a,c), 5 voltametrik döngü sonunda değiştiği ve

kabarcıklar içeren gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.50 b,d). Bu durumun sebebi yapılan gerilim taraması sırasında elektrot yüzeyinin eklenen katkı ve oksijen içeren fonksiyonel gruplarla modifiye olması olmalıdır. EDX analizleri dönüşümlü voltametri sonrasında elektrot yüzeyinde vanadyum ve alüminyum türlerinin varlığını göstermektedir (Tablo 4.24). Bu sonuçlar eklenen katkı ile birlikte etkin vanadyum türlerinin adsorbe olduğunu destekler niteliktedir (Gençten ve ark. 2017b).

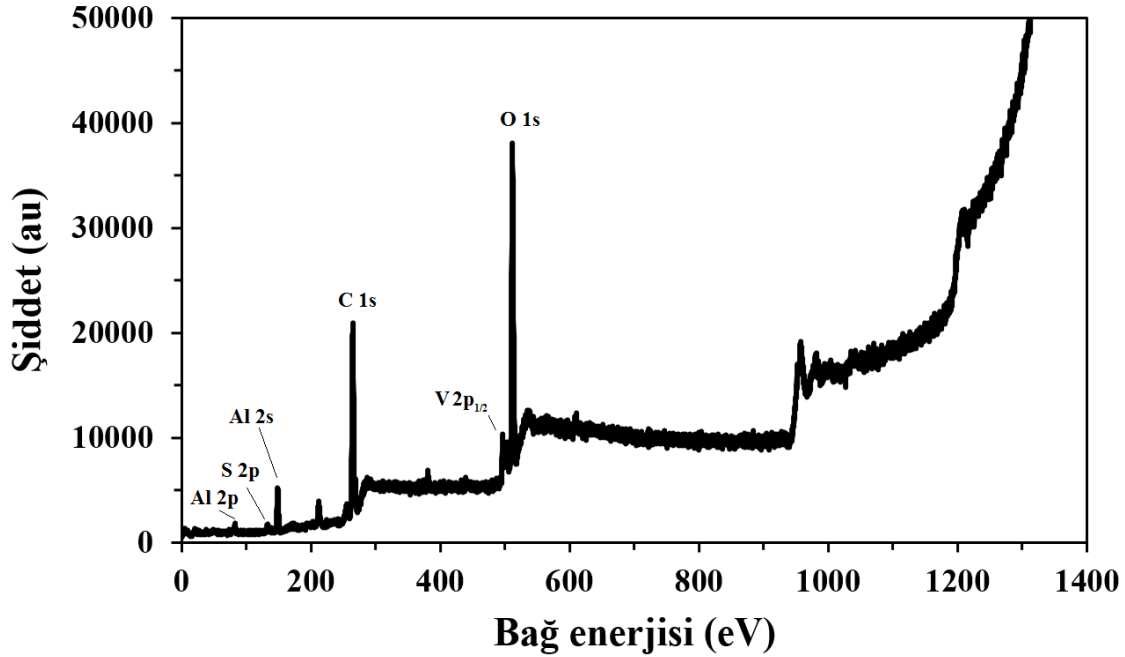


Şekil 4.50. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.24. Kalem ucu elektrotun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren $V(V)$ çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

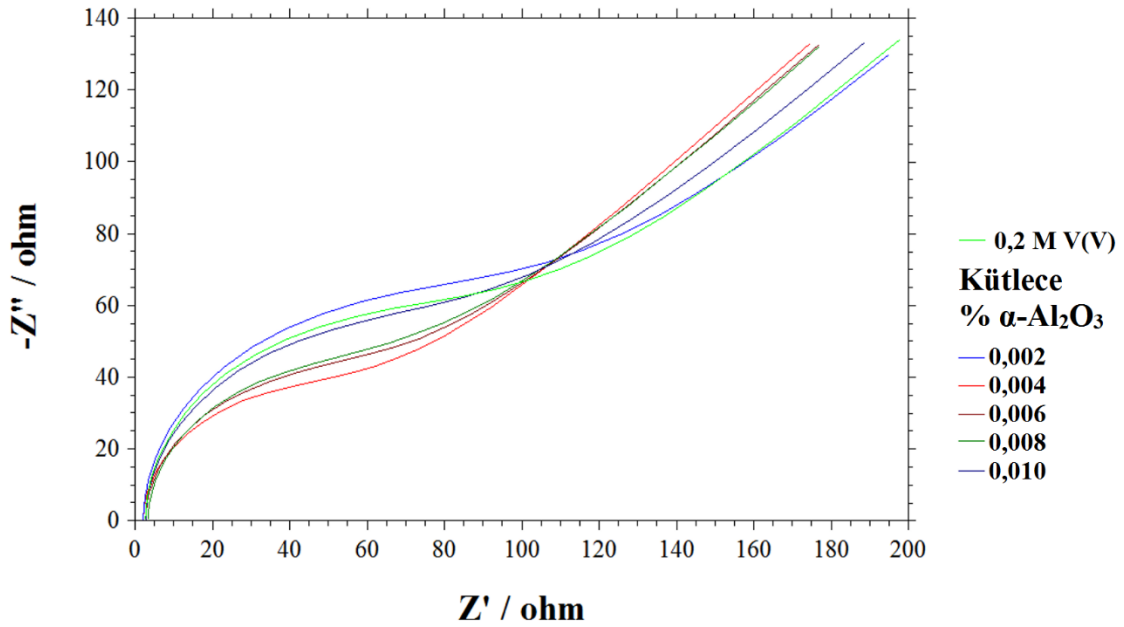
Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	93,79
O	3,71	1,95
Si	2,43	1,63
S	-	1,59
V	-	0,93
Al	-	0,10

Şekil 4.51 $\alpha\text{-alümina}$ içeren $V(V)$ çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrasında elektrot yüzeyine ait XPS spektrumunu göstermektedir. Elektrolit bileşeminde saptanan alüminyum, yapılan gerilim taraması sırasında bu türün elektrot yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Eklenen katkı maddesi çözelti içerisindeki vanadyum türlerinin adsorbansını artırmış ve buna bağlı olarak da pik akımı ve kapasitesi değerleri artmıştır.



Şekil 4.51. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ içeren $V(V)$ çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

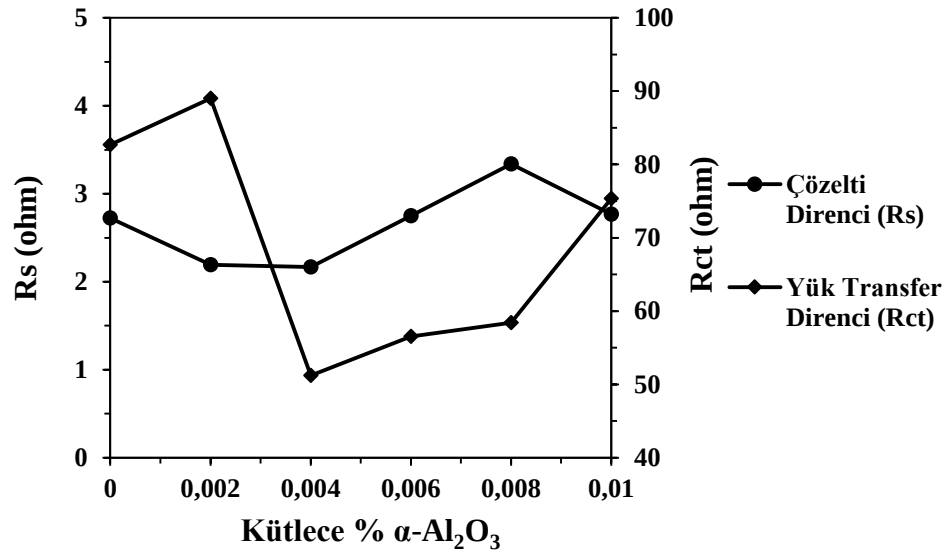
α -Alumina katkısı içeren 0,2 M V (V) elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.52’da gösterilmiştir. Çözelti direnci eklenen α -alüminyum oksitin çözünmesi birlikte %0,006 oranına kadar 0,2 M V (V) çözeltisinden daha düşük bir değerde gözlenmiş ancak bu orandan sonra artan katkı miktarı ile birlikte çözelti direnci de artmıştır (Şekil 4.53). Eklenen katkının çözünmesi sistemdeki iyon oranını artırmış ve çözeltinin iletkenliği yükselmiştir. Kütlece % 0,004 oranında α -alüminyum oksit eklenen sistemde en düşük çözelti direnci ve yük transfer direnci değerleri saptanmıştır (Şekil 4.53). Bu durum dönüşümlü voltametri sonuçlarını da destekler niteliktedir (Şekil 4.46). Bu noktada elektrot yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleştiren etkin vanadyum iyonu sayısı en yüksek miktara erişmekte ve bu sayede yük transfer direnci en düşük değere gerilemektedir. Warburg empedansı değerleri inceliginde de açıkça görülmektedir ki, adsorpsiyondan ileri gelen elektrodun kapasitif davranışı kütlece %0,004 oranında katkı eklendiğinde en yüksek değere ulaşmaktadır ve bu noktada difüzyon en düşük noktadır (Tablo 4.25) (Gençten ve ark. 2017b).



Şekil 4.52. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α -Al₂O₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

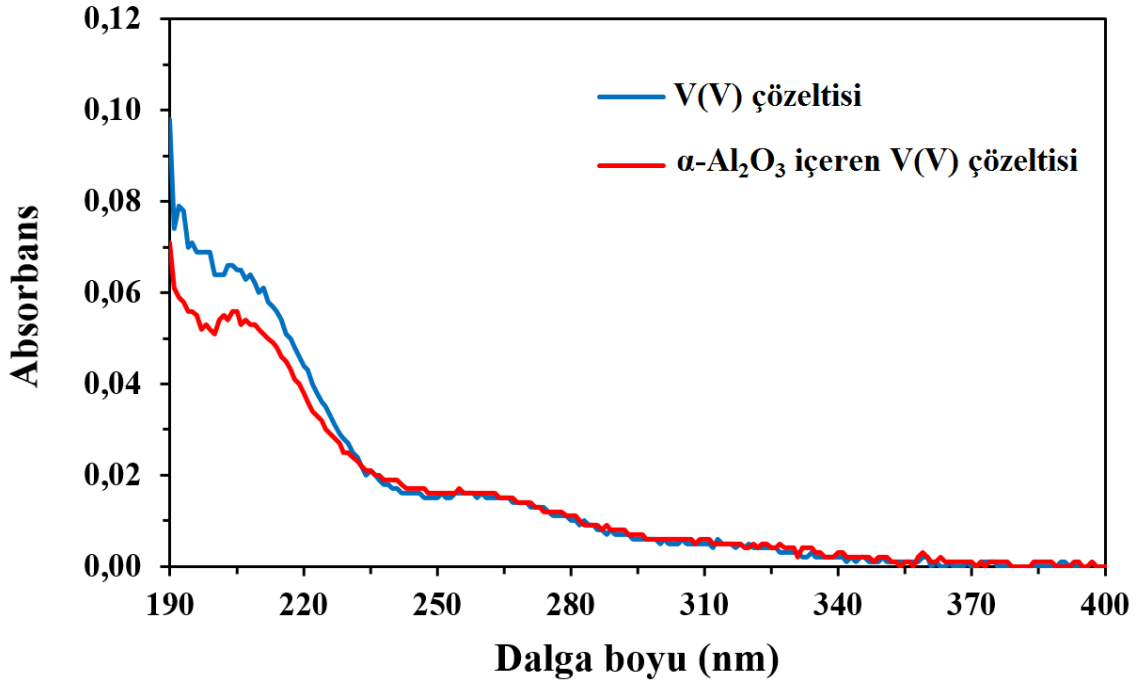
Tablo 4.25. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α - Al_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % α - Al_2O_3	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,002	2,193	89,02	0,0006554
0,004	2,169	51,22	0,0006101
0,006	2,750	56,54	0,0006160
0,008	3,338	58,39	0,0006216
0,010	2,769	75,33	0,0006272
0,2 M V(V) Çözeltisi	2,725	82,69	0,0006234



Şekil 4.53. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010) α - Al_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi

α -Alüminyum oksit katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerine ait UV spektrumları Şekil 4.54’de gösterilmektedir. Pikler incelendiğinde, katkı ile birlikte absorbans ve pik maksimumlarının değiştiği görülmektedir. Bu durum katkının çözelti içindeki etkin V(V) türleri ile etkileştiğini desteklemektedir.

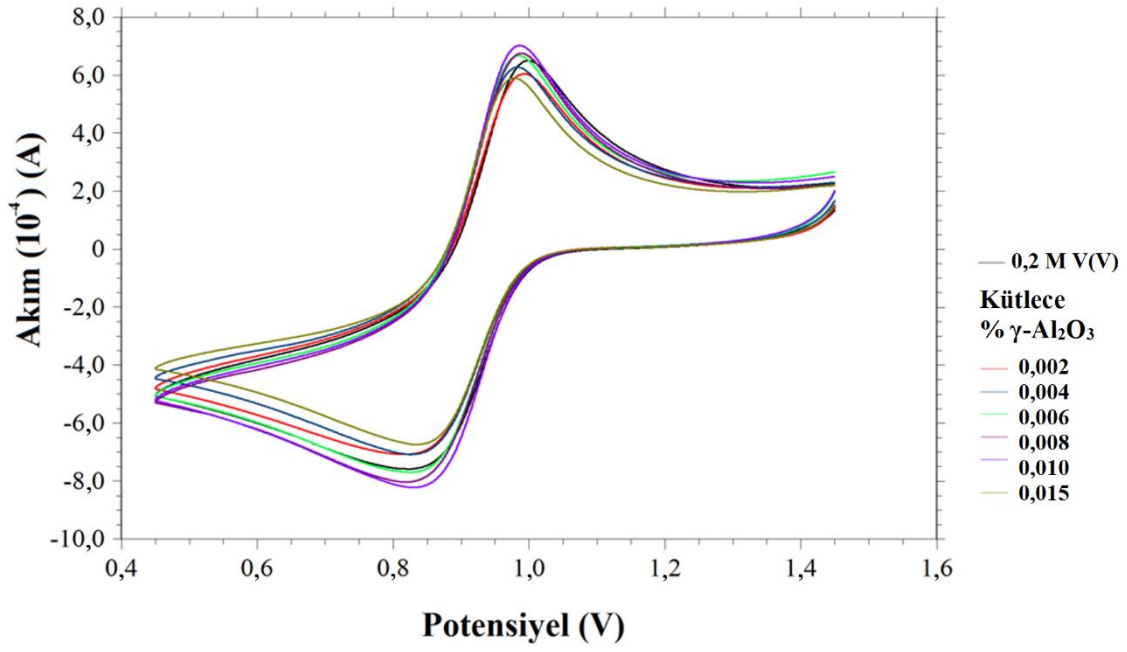


Şekil 4.54. α -Al₂O₃ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.9. γ -Alümina (γ -Al₂O₃) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

γ -Alümina katkı maddesinin, VRB sistemlerinin pozitif elektrolit bileşenine olan etkisini elektrokimyasal incelemek amacıyla farklı katkı oranları pozitif elektrolite eklenmiş ve elektrolit sistemi elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamda, farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren sistemlere ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.55’de gösterilmiştir. Eklenen katkı maddesiyle birlikte anodik ve katodik pik akımları ve pik redoks kapasitelerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.56, 4.57 ve Tablo 4.26, 4.27’de gösterilmektedir. Eklenen katkı maddesinin oranı kütlece %0,010 olduğunda incelenen akım ve kapasite değerleri en yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu noktada, eklenen katkının elektrolit/elektrot ara yüzeyini aktifleştirdiği ve redoks reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiği dönüşümlü voltametri analizlerinde kanıtlanmıştır (Şekil 4.55) (Gençten ve ark. 2017b). Öyle ki, katkı içermeyen sistemde anodik ve katodik pik maksimumları arasındaki potansiyel fark 148 mV iken bu değer optimum katkı içeren sistemde 133 mV değerine düşmektedir (Şekil 4.58). Bu durum katkı maddesinin elektrolit/elektrot ara yüzeyinde elektron aktarımını daha da

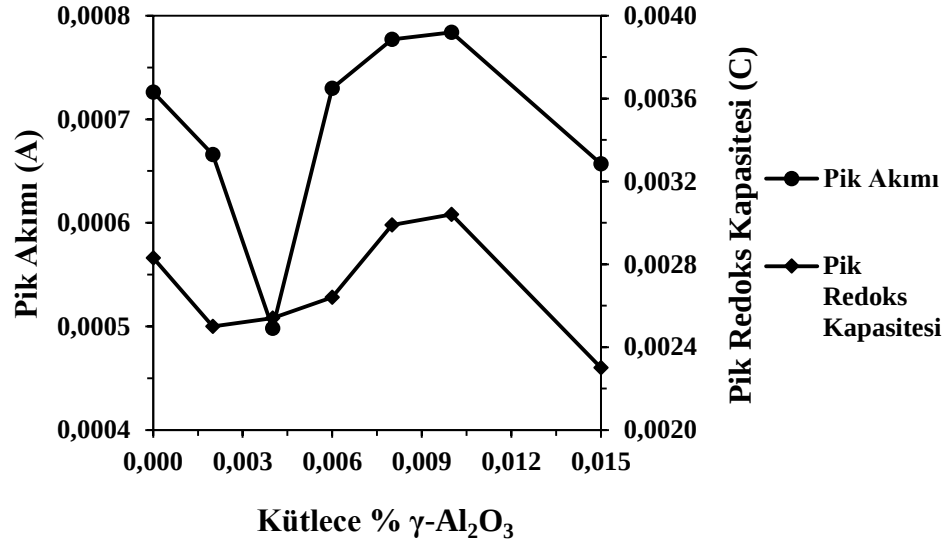
kolaylaştırdığının göstergesidir. Daha önceki çalışmalarımızda elektrokimyasal sistem için kütle aktarımının difüzyonun yanı sıra adsorpsiyonda olduğu belirlenmişti (Gençten ve ark. 2016). Katkı maddesinin optimum oranında, yüzeyde adsorbe edilen (tutulan) etkin vanadyum miktarı maksimum orana erişmektedir. Optimum değerin altında katkı maddesi eklendiğinde yüzeyde V(V) iyonun adsorpsiyonunu gerçekleştiren türler az olduğu için adsorblanan V(V) oranı düşmekte ve bu durumda da pik akımı ve redoks kapasitesi değerleri düşmektedir. Fazla miktarda katkı eklendiği durumda ise hidrolize olan katkı maddesinin aşırı elektrot yüzeyini kaplamakta ve bu durumda da sterik etkilerden dolayı indirgenen/yükseltgenen V(V) oranı azalmaktadır (Şekil 4.24) (Gençten ve ark. 2017b). α -Alümina katkısı eklendiğinde optimum oran olarak kütlece %0,004 belirlenmişken, γ -alümina katkısında bu oran kütlece %0,010 olarak belirlenmiştir. Yine α -alümina katkısında kapasitede ve akımdaki artış oranı yaklaşık olarak % 40 olmasına karşın γ -alüminada bu oran %20'de kalmıştır. Bu iki alümina türünün farklı miktarlarının farklı oranlarda artışlar sağlamalarının sebebi yapısal farklılıkları ile ilgili olmalıdır (McHale ve ark. 1997). γ -alümina formunun daha küçük yüzey alanına ve daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olmasına karşın etkin V(V) iyonunun yüzeye adsorbe olmasında daha düşük bir katkıya sahip olmuştur. Bu durumun oluşmasının sebebi, eklenen γ -alüminanın asidik ortamda diğer forma göre daha fazla hidroliz olarak çözeltideki türlerle daha fazla etkileşmesi ile ilgili olmalıdır. Asidik ortamda daha düşük çözünürlüğe ve aktiviteye sahip olan α -alümina elektrot yüzeyine daha fazla miktarda adsorblanmış olmalıdır (Gençten ve ark. 2017b).



Şekil 4.55. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.26. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

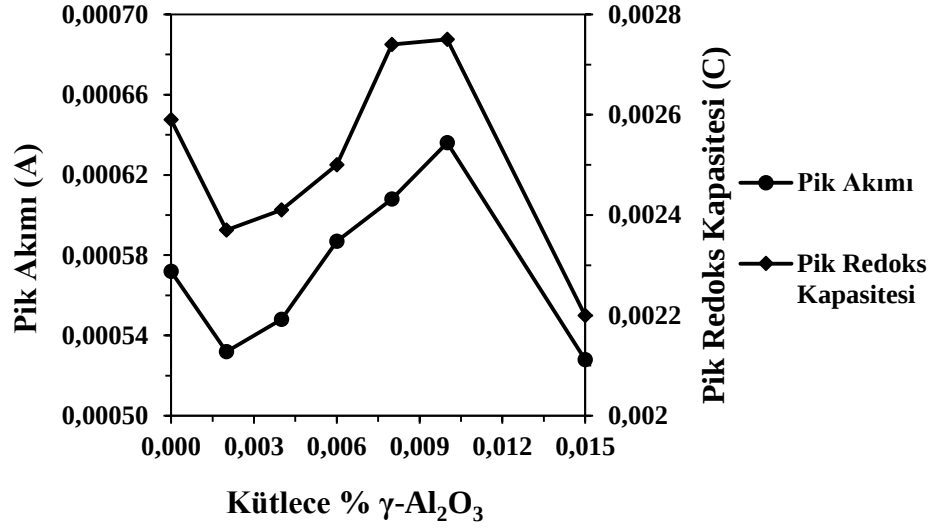
Kütlece % γ -Alümina	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,987	0,000666	0,00250
0,004	0,978	0,000498	0,00254
0,006	0,979	0,000730	0,00264
0,008	0,984	0,000777	0,00299
0,010	0,981	0,000784	0,00304
0,015	0,974	0,000657	0,00230
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,994	0,000726	0,00283



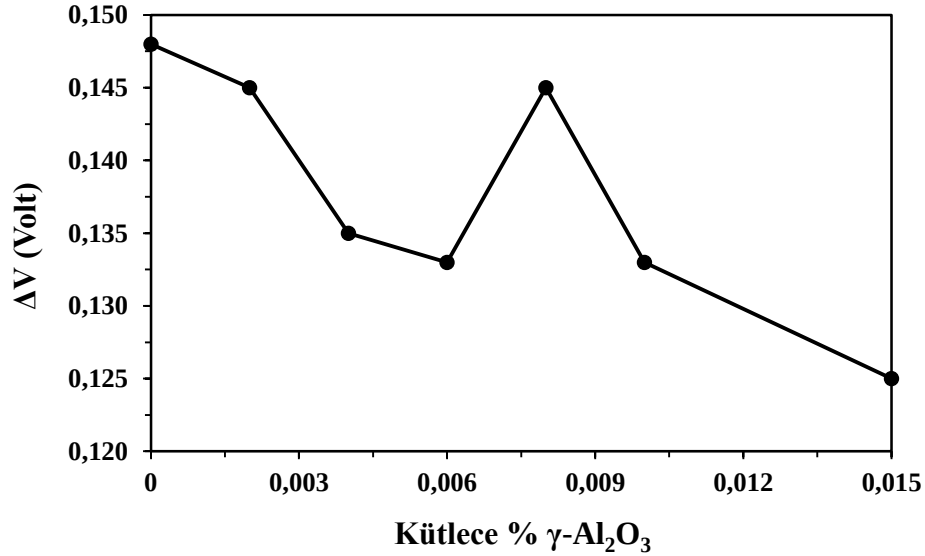
Şekil 4.56. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.27. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % γ -Alümina	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,842	0,000532	0,00237
0,004	0,843	0,000548	0,00241
0,006	0,846	0,000587	0,00250
0,008	0,839	0,000608	0,00274
0,010	0,848	0,000636	0,00275
0,015	0,849	0,000528	0,00220
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,846	0,000572	0,00259



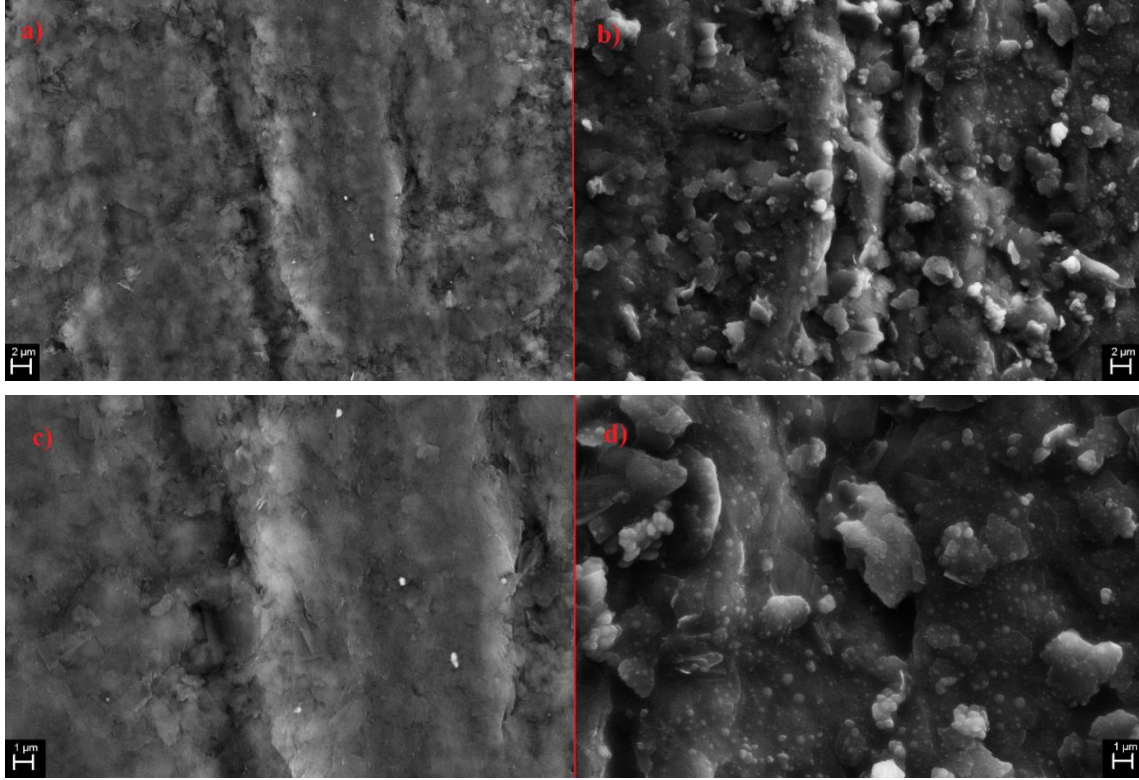
Şekil 4.57. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.58. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren V(V) çözeltisi içerisinde 5 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu yüzeyinde meydana gelen değişimler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve elde edilen fotoğraflar Şekil 4.59'da gösterilmektedir. Çalışılan büyütmelerde yüzeyi

pürüzsüz olarak elektrot (Şekil 4.59 a,c), 5 voltametrik döngü sonunda yüzeyi pulcuklar ve kabarcıklar içeren bir forma dönüşmüştür. Bu durum elektrot yüzeyinin modifiye olduğu destekler niteliktedir. Elde edilen EDX analizlerinde ise elektrot yüzeyinde 5 döngü sonrasında vanadyum ve alüminyuma rastlanmıştır (Tablo 4.28).

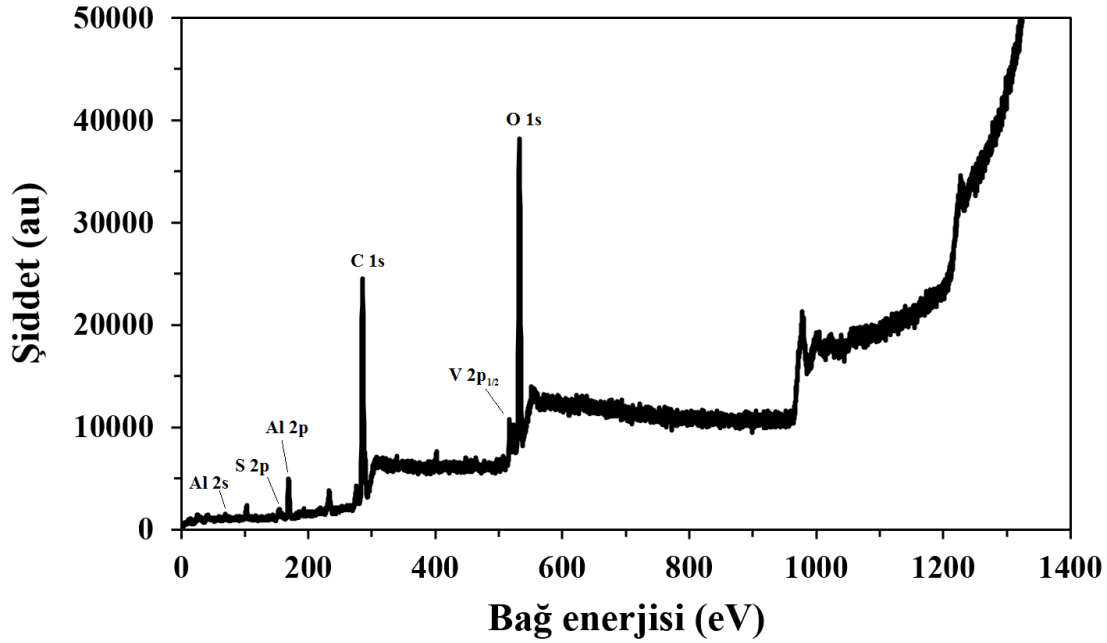


Şekil 4.59. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.28. Kalem ucu elektrotun $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	91,40
O	3,71	1,97
Si	2,43	1,71
S	-	3,10
V	-	1,80
Al	-	0,03

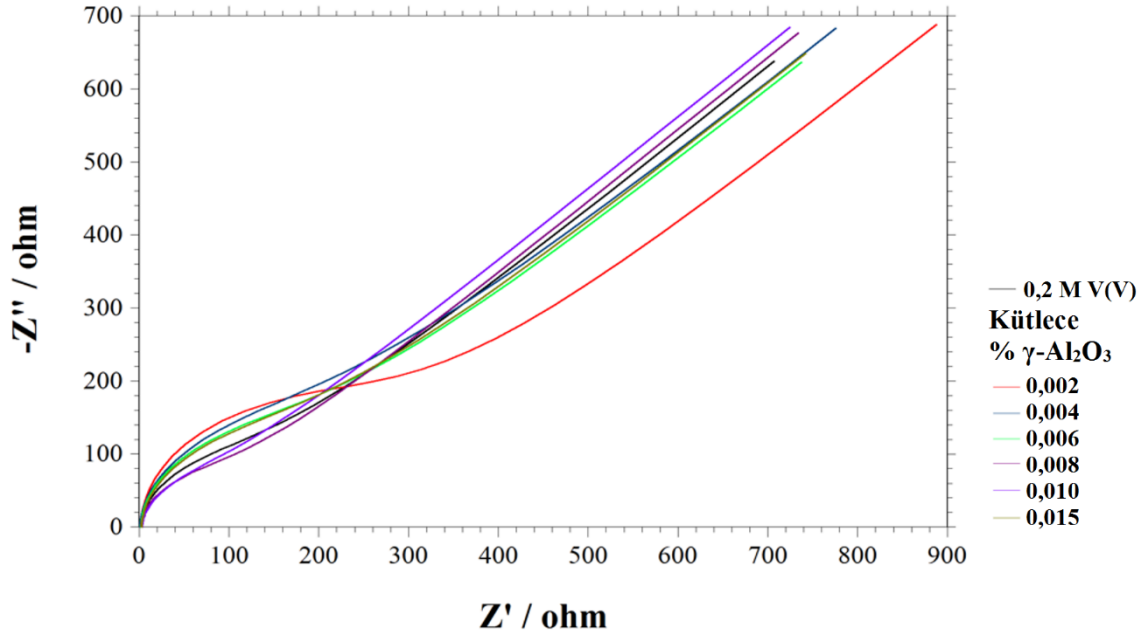
Kalem ucu elektrotun 5 voltametrik döngü sonunda yüzey kimyasını incelemek amacıyla elde edilen XPS spektrumu Şekil 4.60'da gösterilmektedir. Elektrot yüzeyinde kimyasal olarak yapıya katılan alüminyum elektrot yüzeyinde daha fazla miktarda vanadyum türünün adsorbe olmasını sağlamış ve buna bağlı olarak akım ve kapasite değerleri katkı maddesi eklenmesiyle birlikte artmış olmalıdır.



Şekil 4.60. γ - Al_2O_3 içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren sistemlerin elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.61'de gösterilmiştir. Hazırlanan elektrolit sistemlerinde çözelti direnci artan katkı maddesi miktarına bağlı olarak artış göstermiştir (Şekil 4.62 ve Tablo 4.29). Bu durumun oluşmasının sebebi artan katkı maddesi miktarıyla birlikte çözelti içerisinde çözünmeden bulunan partiküllerin miktarının artması ve bu türlerin çözeltinin elektriksel iletkenliğini azaltması olmalıdır. İncelenen yük transfer direnci değerinin ise dönüşümlü voltametri çalışmalarında en yüksek akım ve kapasite değerlerinin elde edildiği kütlece %0,010 oranında gözlenmesi, bu oranda katkı içeren sistem için elektron aktarımına karşı gösterilen direncin en düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 4.6). Yine incelenen Warburg empedansı değerlerinin katkı içeren sistemlerde arttığı görülmüştür (Tablo 4.3). Bu durum hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonun eklenen katkı ile arttığının göstergesidir (Gençten ve ark. 2017b).

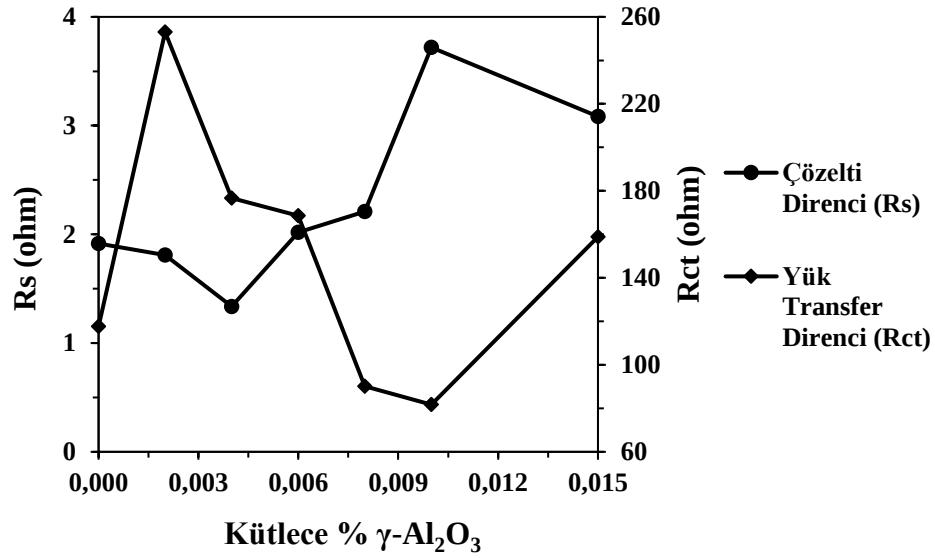
Adsorpsiyonun yanı sıra hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu da eklenen katkı ile birlikte artmıştır.



Şekil 4.61. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

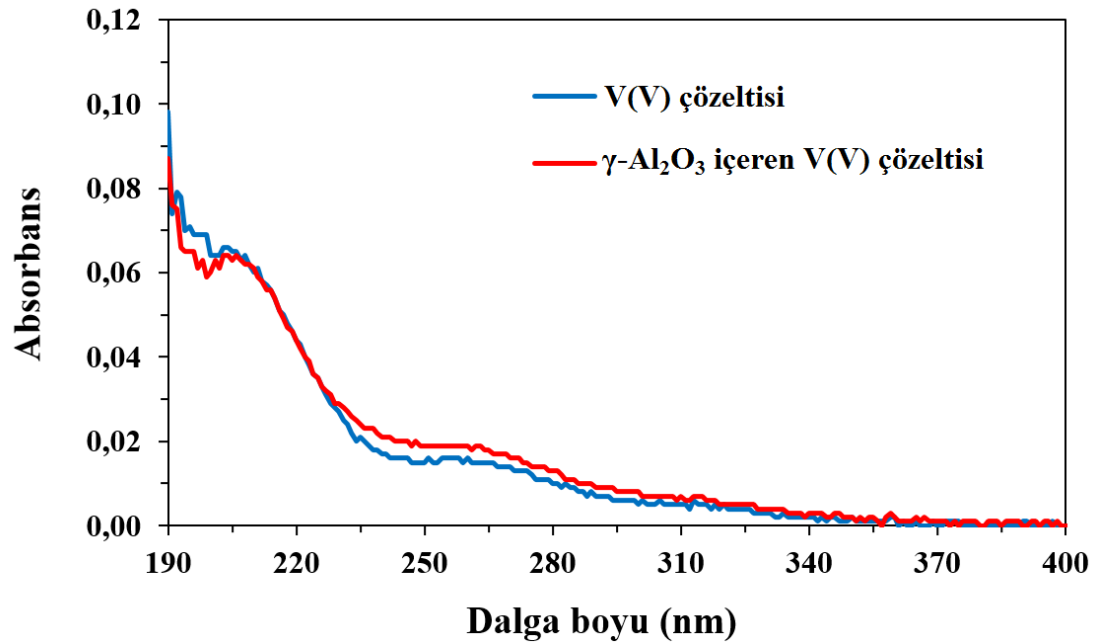
Tablo 4.29. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % γ -Alümina	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,002	1,810	253,0	0,0003722
0,004	1,337	176,7	0,0003752
0,006	2,017	168,5	0,0004020
0,008	2,210	90,2	0,0003735
0,010	3,719	81,7	0,0003692
0,015	3,084	158,9	0,0003509
0,2 M V(V) Çözeltisi	1,916	117,7	0,0003547



Şekil 4.62. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi

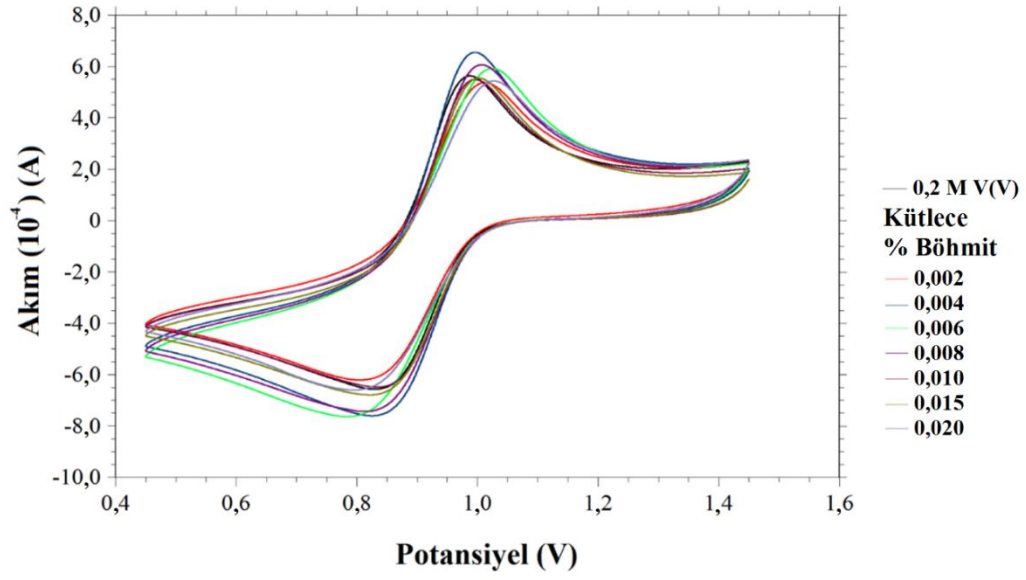
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ içeren ve katkı içermeyen V(V) çözeltilerine ait UV spektrumları Şekil 4.63’de gösterilmektedir. Eklenen katkı maddesi çözeltinin 190-220 nm aralığında gözlenen absorbansını düşürmüştür ve 220-280 nm aralığında gözlenen absorbansını artırmıştır. Bu durum eklenen katkının çözelti içindeki V(V) türü ile etkileşime girdiğini desteklemektedir.



Şekil 4.63. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.10. Böhmit katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

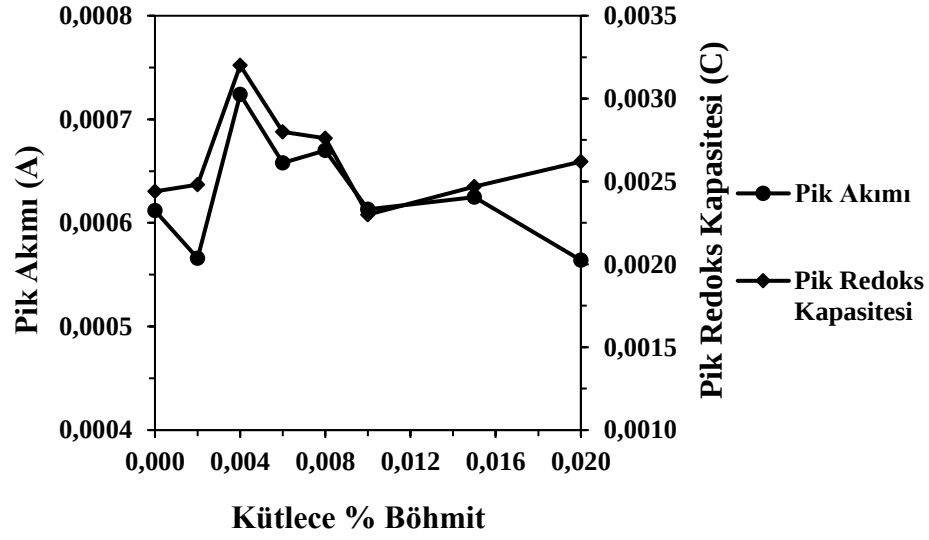
Böhmit, kimyasal formülü AlO(OH) olan bir alüminyum mineralidir. Bu maddenin VRB sistemlerinin pozitif elektrolit bileşenine olan etkisini incelemek amacıyla dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Bu kapsamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.64’de gösterilmiştir. Anodik ve katodik pik akımı ve redoks kapasitesi değerleri kütlece %0,004 oranında böhmit içeren elektrolit sistemine kadar artmış bu noktadan sonra düşüş göstermiştir (Şekil 4.65, 4.66 ve Tablo 4.30, 4.31). İncelenen parametrelerde meydana gelene artış optimum oran kütlece %0,004 oranında böhmit içeren sistemde yaklaşık %20 olmuştur. Eklenen katkı, optimum oranın altında veya üstünde sisteme eklendiğinde elektrot yüzeyini daha az aktive etmiştir (Şekil 4.24). Anodik ve katodik pik akımları arasındaki potansiyel fark optimum katkı içeren sistemde 145 mV iken bu değer katkı içermeyen sistemde 136 mV olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.67). Bu durum katkı içeren sistemde elektrot ile aktif V(V) türü arasında elektron aktarımının zorlaştığının göstergesidir. Eklenen katkı maddesi elektrot yüzeyiyle etkileşirken aynı zamanda V(V) iyonu ile etkileşmekte ve bu durumda da çözelti içerisinde oluşan yapıdan dolayı V(V) iyonun indirgenmesi daha zor bir şekilde gerçekleştirmiş olmalıdır. Elektron aktarımının zorlaşmasına karşın akım ve kapasite değerlerinde meydana gelen artışın sebebi yüzeyde adsorbe olan vanadyum türlerinin eklenen katkıyla birlikte daha da artması olmalıdır.



Şekil 4.64. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.30. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

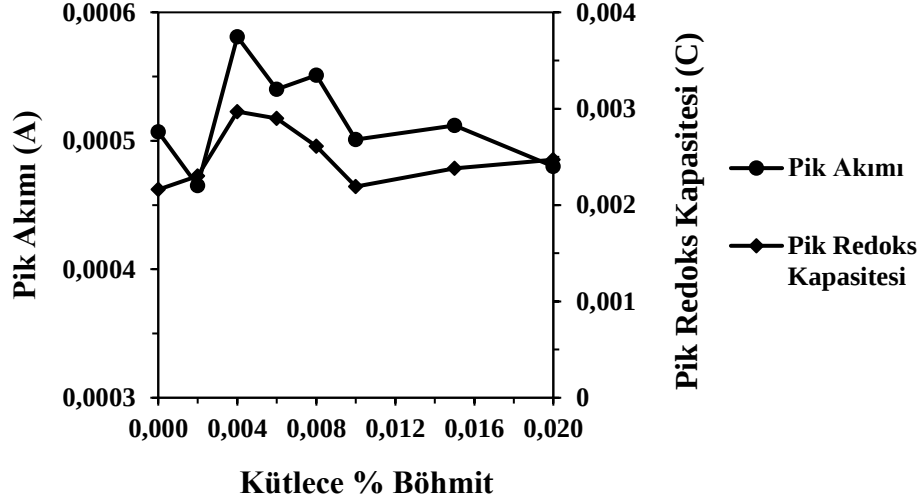
Kütlece % Böhmit	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	1,005	0,000566	0,00248
0,004	0,990	0,000724	0,00320
0,006	1,017	0,000658	0,00280
0,008	1,001	0,000670	0,00276
0,010	0,991	0,000613	0,00230
0,015	0,997	0,000625	0,00247
0,020	1,020	0,000564	0,00262
0,2 M V(V) Çözeltileri	0,982	0,000612	0,00244



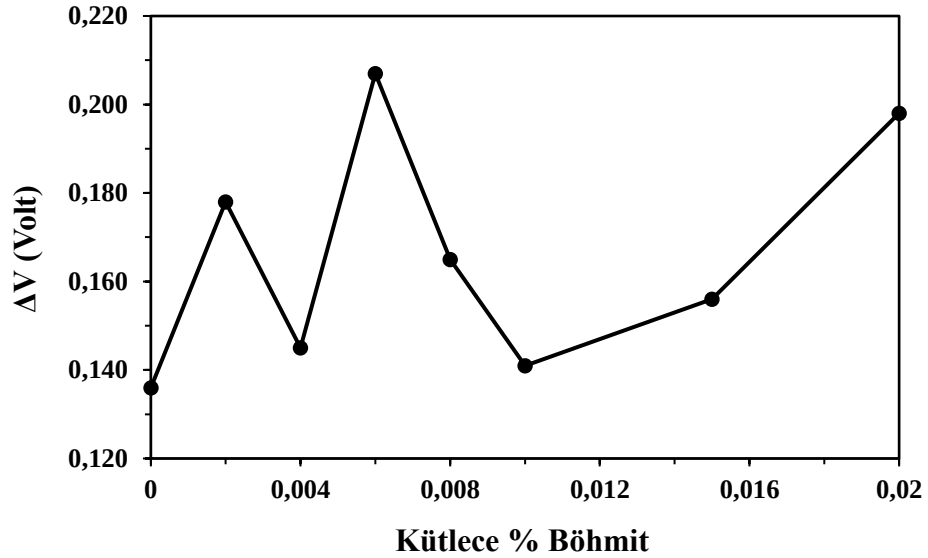
Şekil 4.65. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.31. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % Böhmit	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,827	0,000465	0,00230
0,004	0,845	0,000581	0,00257
0,006	0,810	0,000540	0,00290
0,008	0,836	0,000551	0,00261
0,010	0,850	0,000501	0,00219
0,015	0,841	0,000512	0,00238
0,020	0,822	0,000480	0,00247
0,2 M V(V) Çözeltilisi	0,846	0,000507	0,00216



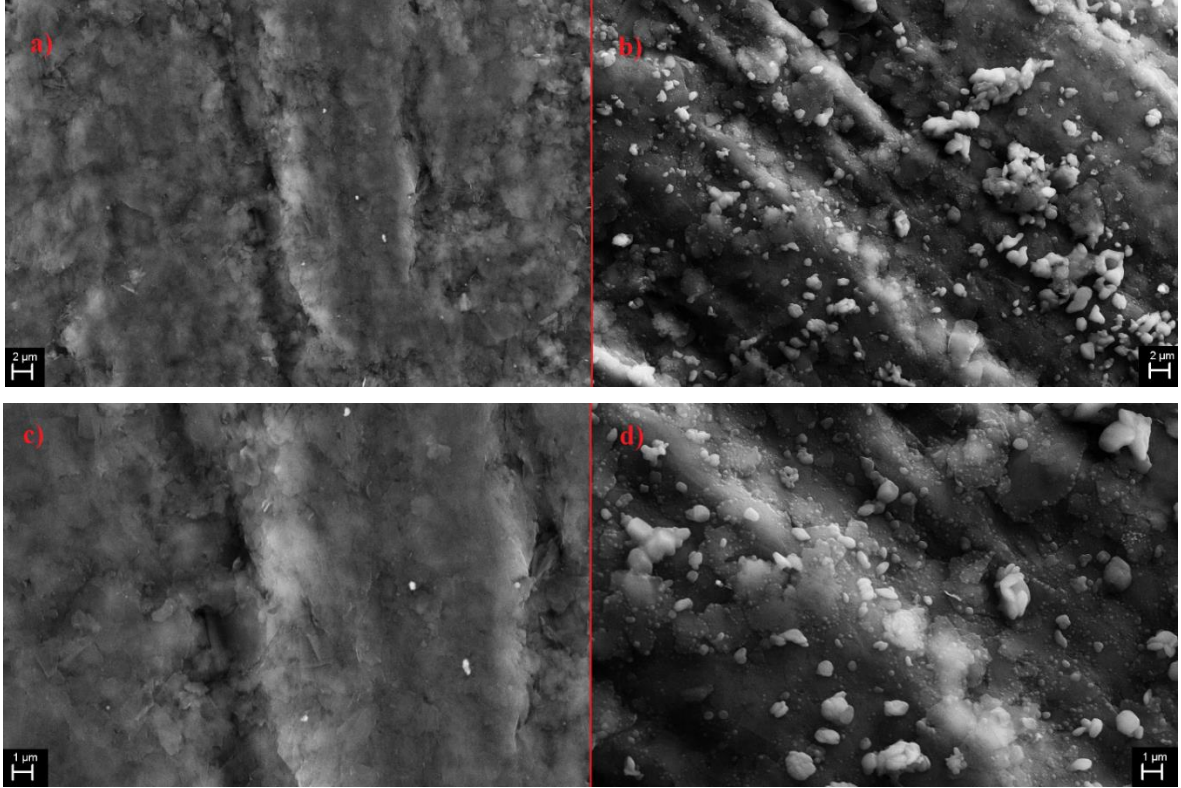
Şekil 4.66. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.67. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Böhmit içeren elektrolit sisteminde dönüşümlü voltametrik analizler sonucunda kalem ucu elektrot yüzeyinde meydana gelen değişim Şekil 4.68'de gösterilmiştir. Pürüzsüz olarak görünen elektrot yüzeyi (Şekil 4.68 a,c), 5 voltametrik döngü sonunda kabarcıklar içeren bir forma dönüşmüştür (Şekil 4.68 b,d). Bu durum elektrot yüzeyinde meydana gelen

modifikasyonunun sonucudur. Yüzey katkı maddesi ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar tarafından aktifleştirilmiş ve bunun sonucu olarak daha fazla vanadyum türü elektrot yüzeyine adsorbe olmuştur. EDX analizleri ile 5 voltametrik döngü sonunda elektrot yüzeyinde vanadyum ve alüminyuma rastlanmıştır olması bu sonucu destekler nitelikte veriler sunmaktadır (Tablo 4.32).

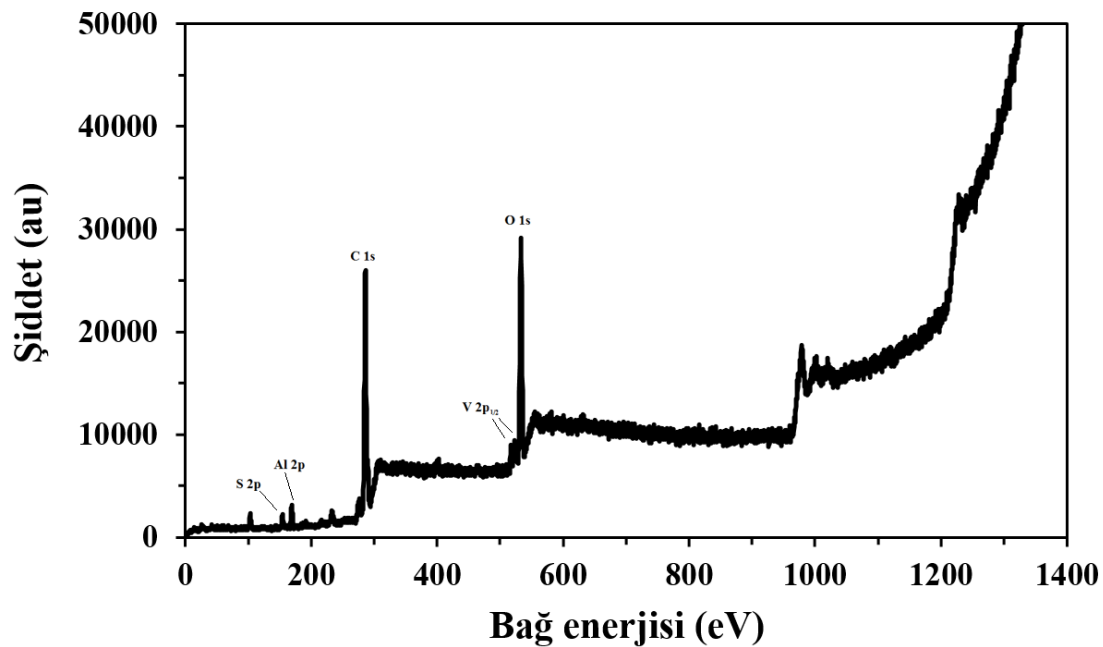


Şekil 4.68. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve böhmite katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.32. Kalem ucu elektrotun böhmit katkısı içeren $V(V)$ çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

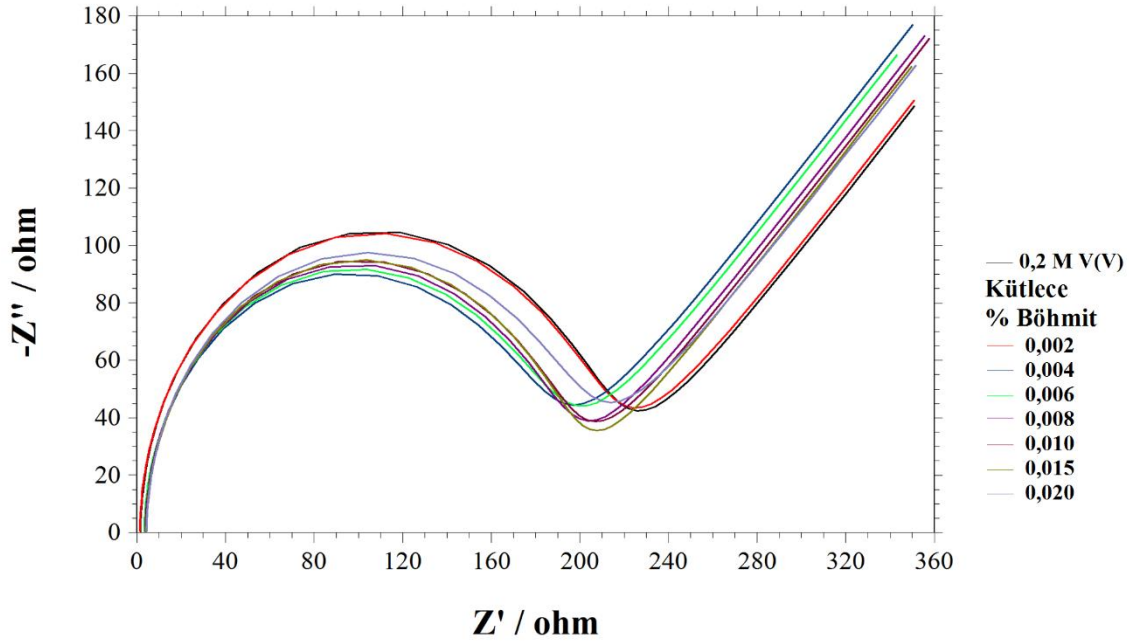
Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	92,44
O	3,71	2,69
Si	2,43	2,26
S	-	1,34
V	-	1,15
Al	-	0,13

Elektrot yüzeyinin kimyasal yapısı hakkında daha fazla bilgi edinmek amacıyla 5 döngü sonrasında yüzeyin XPS spektrumları alınmış ve elektrot yüzeyinde alüminyum ile vanadyuma rastlanmıştır. Eklenen katkı gerilim taraması sırasında elektrot yüzeyiyle etkileşmiş ve bu durumda modifiye olan yüzey daha fazla miktarda vanadyum adsorbe etmiş olmalıdır. Bunun sonucu olarak da eklenen katkı ile birlikte pik akımı ve kapasitesi değerleri artmıştır.



Şekil 4.69. Böhmit içeren $V(V)$ çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

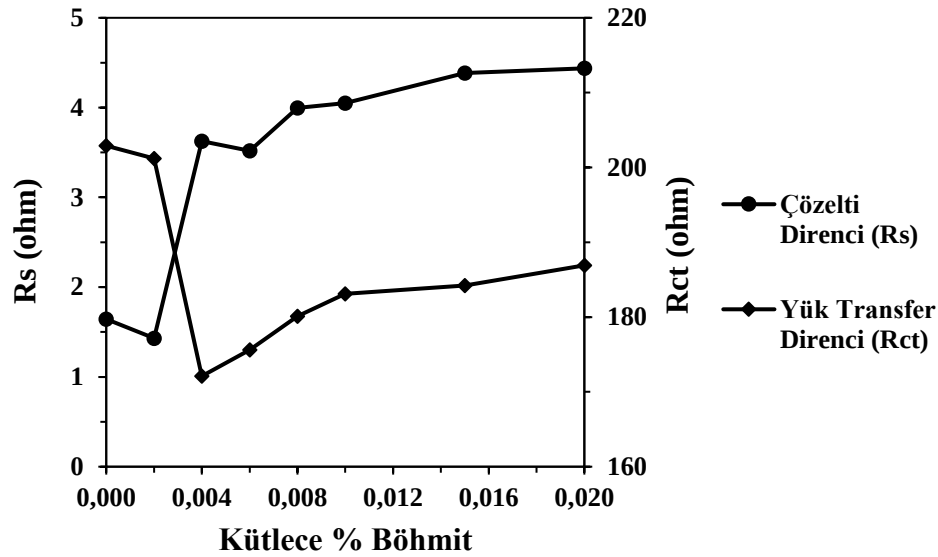
Farklı miktarlarda böhmit katkısı içeren sistemlere ilişkin elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.70’da gösterilmiştir. İncelenen çözelti direnci parametresi değerinin eklenen katkı maddesi miktarıyla arttığı görülmüştür (Şekil 4.70, Tablo 4.33). Bu durum çözelti içerisinde hareketli iyonlardan ileri gelen iletkenliğin kısıtlandığının göstergesidir. Çözeltideki etkin $V(V)$ iyonu ile etkileşerek daha kararlı bir form oluşturan katkı maddesi, hareketli iyonların hareketliliklerini kısıtlamış ve bu durum da çözelti direncinin artmasına sebep olmuştur. Yük transfer direnci değerinin ise dönüşümlü voltametri sonuçları ile uyumlu olarak kütlece %0,004 oranında katkı içeren sistemde en düşük değerdedir. Bu oranda, daha fazla $V(V)$ iyonu elektrot yüzeyine adsorbe edildiğinden yük transfer direnci düşmüştür. Warburg empedansı değeri ise kütlece %0,004 oranında böhmit içeren sistemde katkı içermeyen sisteme göre düşmüştür (Şekil 4.71). Bu noktada hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu düşmüş ve adsorpsiyon etkin mekanizma daha ağır basmış olmalıdır.



Şekil 4.70. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M $V(V)$ çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

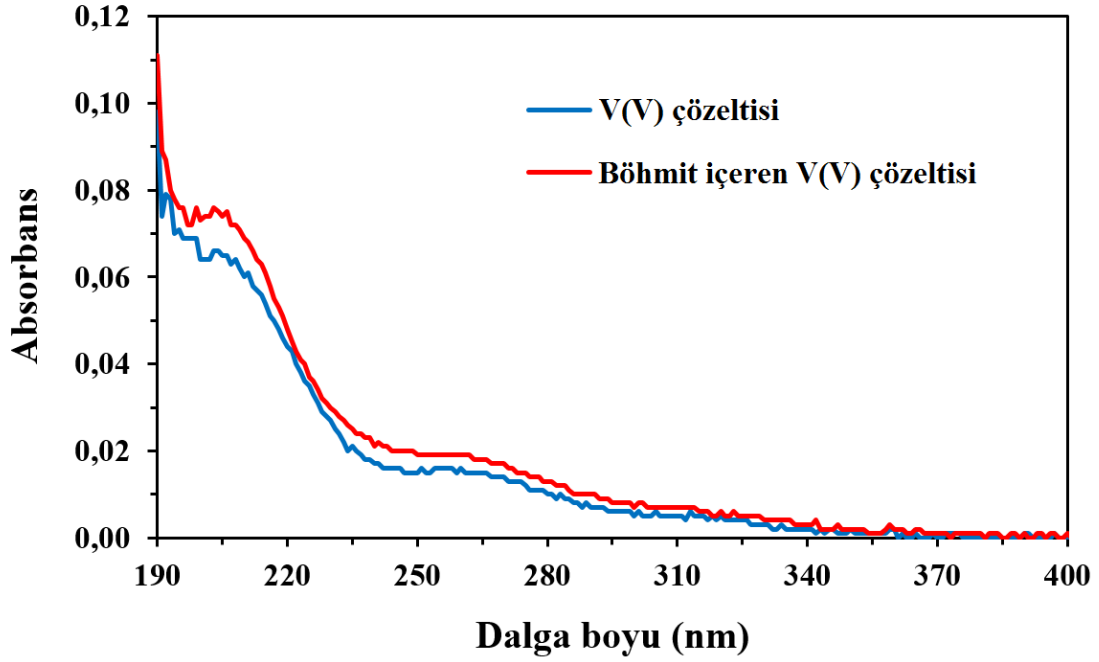
Tablo 4.33. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % Böhmit	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,002	1,431	201,2	0,002991
0,004	3,626	172,1	0,002543
0,006	3,520	175,6	0,002408
0,008	3,995	180,1	0,002909
0,010	4,050	183,1	0,003282
0,015	4,385	184,2	0,004381
0,020	4,437	186,9	0,004472
0,2 M V(V) Çözeltisi	1,643	202,9	0,003399



Şekil 4.71. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) böhmit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi

Katkı maddesi içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerine ait UV spektrumları Şekil 4.72'de gösterilmiştir. Eklenen katkı maddesi ile V(V) çözeltisinin absorbensında ve pik maksimumunda meydana gelen değişim, katkının çözelti içindeki V(V) türü ile olan etkileşimini destekler niteliktedir.

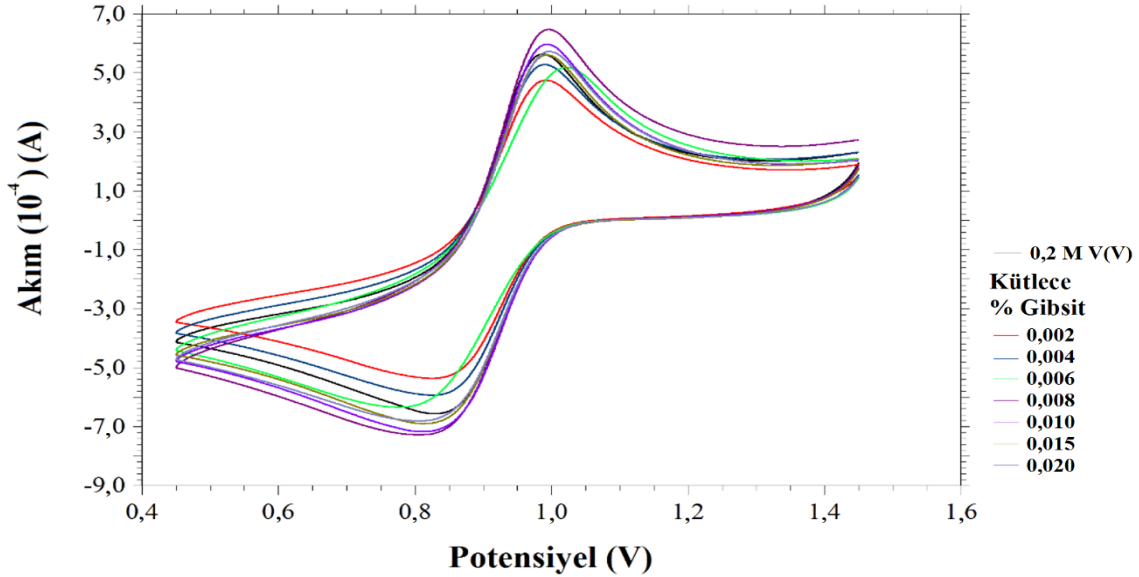


Şekil 4.72. Böhmit katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.11. Gibsit katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

Kimyasal formülü $\text{Al}(\text{OH})_3$ maddesi doğada alüminyumun bulunduğu bir diğer mineraldir. Gibsit katkısı çalışılan diğer alüminyum bileşiklerinden farklı olarak asidik ortamda daha yüksek bir çözünürlük değerine sahiptir (Peryea ve Kittrick, 1988). Katkı maddesinin farklı miktarları VRB sistemin pozitif elektrolitine eklenmiş ve hazırlanan sistemler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.73’de gösterilmiştir. İncelenen parametreler olan pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerine en yüksek kütlece %0,008 oranında katkı içeren sistemde ulaşılmıştır. Bu oranda katkı içeren sistemde akım kapasite değeri katkı içermeyen sisteme göre yaklaşık olarak %13 oranında artmıştır. Yine diğer katkı maddelerinde de görüldüğü gibi optimum oranın altında veya üzerinde katkı içeren sistemlerde akım ve kapasite değerlerinde düşüş olduğu saptanmıştır (Şekil 4.74, 4.75 ve Tablo 4.34, 4.35). Bu durumun sebebi, optimum oranın altında veya üzerinde yapılan katkı ilavesinde elektrotun yüzey aktivasyonunun farklı miktarlarda gerçekleşmesi ve adsorbe olan etkin V(V) türündeki azalış olmalıdır (Şekil 4.24). Anodik ve katodik pikler arasındaki potansiyel fark ise katkı

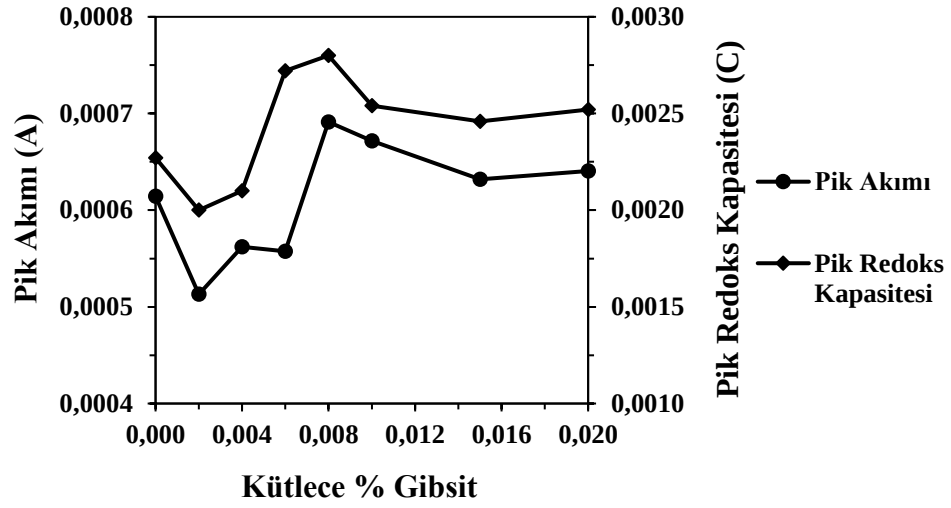
içermeyen sistemde 136 mV iken optimum oranda katkı içeren sistemde 156 mV olmuştur (Şekil 4.76). Bu durum, katkı maddesinin eklenmesiyle birlikte tek bir elektronun aktarımının daha da zorlaştığının göstergesidir. Ancak adsorpsiyona bağlı olarak elektrot yüzeyinde artan V(V) derişimi ile birlikte pik akımı ve kapasite değerleri artmıştır.



Şekil 4.73. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.34. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

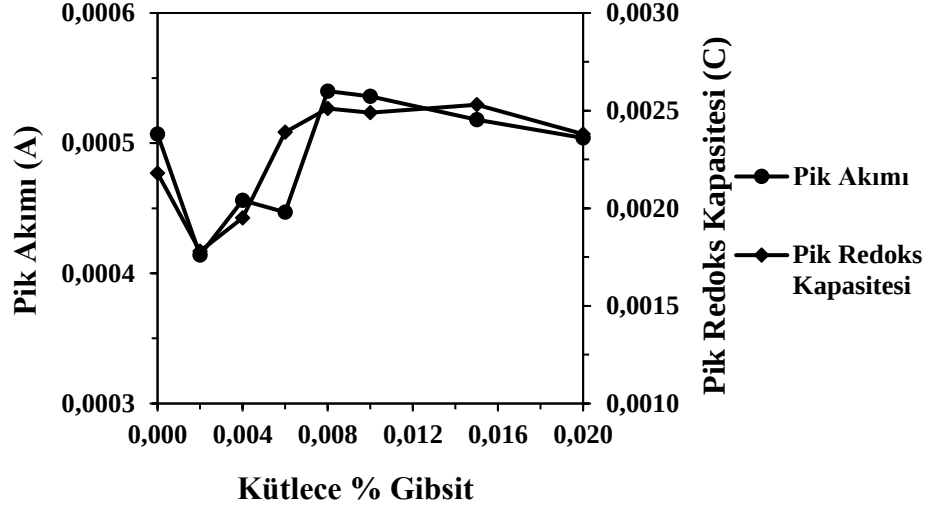
Kütlece % Gibsit	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,987	0,000513	0,00200
0,004	0,984	0,000562	0,00210
0,006	1,014	0,000557	0,00272
0,008	0,990	0,000691	0,00280
0,010	0,988	0,000671	0,00254
0,015	0,988	0,000632	0,00246
0,020	0,992	0,000640	0,00252
0,2 M V(V) Çözeltilisi	0,982	0,000614	0,00227



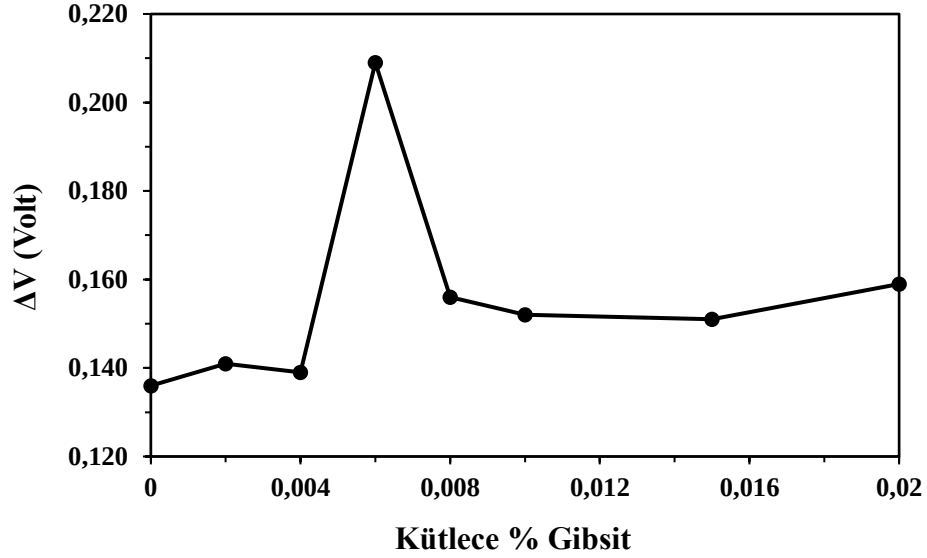
Şekil 4.74. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.35. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015) γ -alümina katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % Gibsit	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,002	0,846	0,000414	0,00178
0,004	0,845	0,000456	0,00195
0,006	0,805	0,000447	0,00239
0,008	0,834	0,000540	0,00251
0,010	0,836	0,000536	0,00249
0,015	0,837	0,000518	0,00253
0,020	0,833	0,000504	0,00238
0,2 M V(V) Çözeltilisi	0,846	0,000507	0,00218



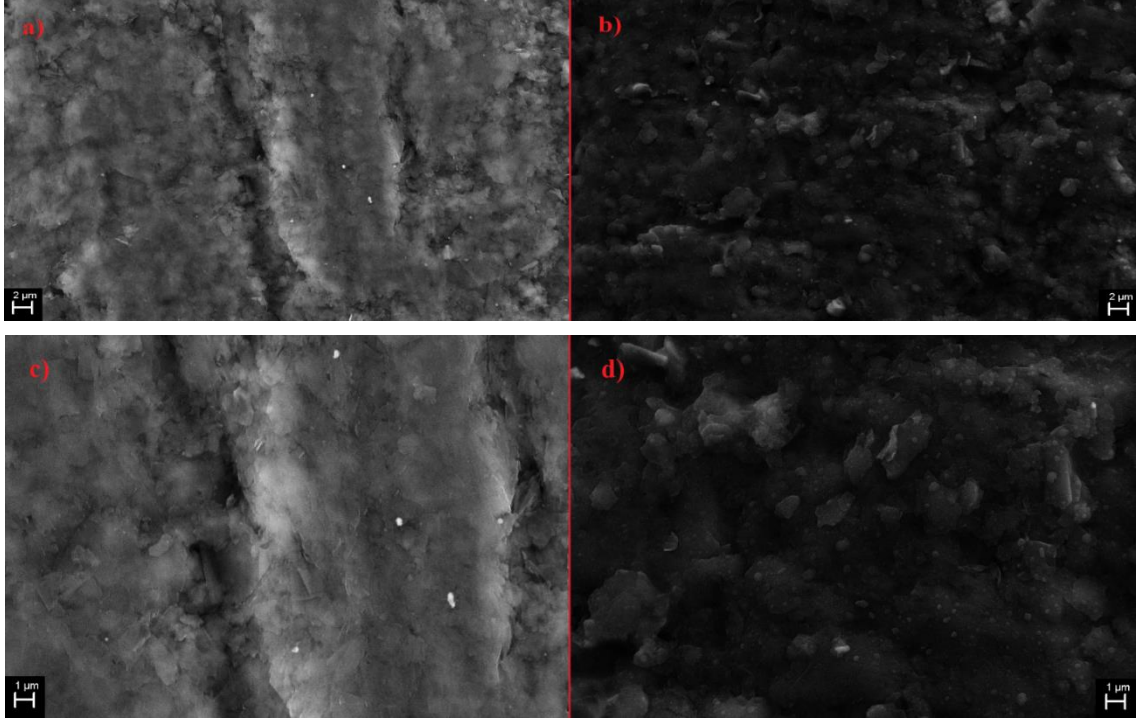
Şekil 4.75. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gıbsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.76. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gıbsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Kalem ucu elektrotun gıbsit katkısı içeren elektrolit sistemi içerisinde dönüşümlü voltametri öncesi ve sonrası yüzey yapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen fotoğraflar Şekil 4.77’de gösterilmiştir. Elektrot yüzeyinde 5 voltametrik döngü sonununda yüzeyindeki modifikasyona bağlı olarak pulcuk içeren yapılar oluşmuştur. Oluşan modifikasyon ile elektrot yüzeyinde etkin vanadyum türleri artmış ve

buna bağı olarak da kapasite ve akım değerleri yükselmiştir. Elektrotun yüzey bileşimi EDX ile analiz edilmiş ve elde edilen veriler ile yüzeyde vanadyum ve alüminyuma rastlanmıştır (Tablo 4.36). Bu durum eklenen katkı ile birlikte vanadyumun daha fazla miktarının yüzeye adsorbe olduğunu desteklemektedir.

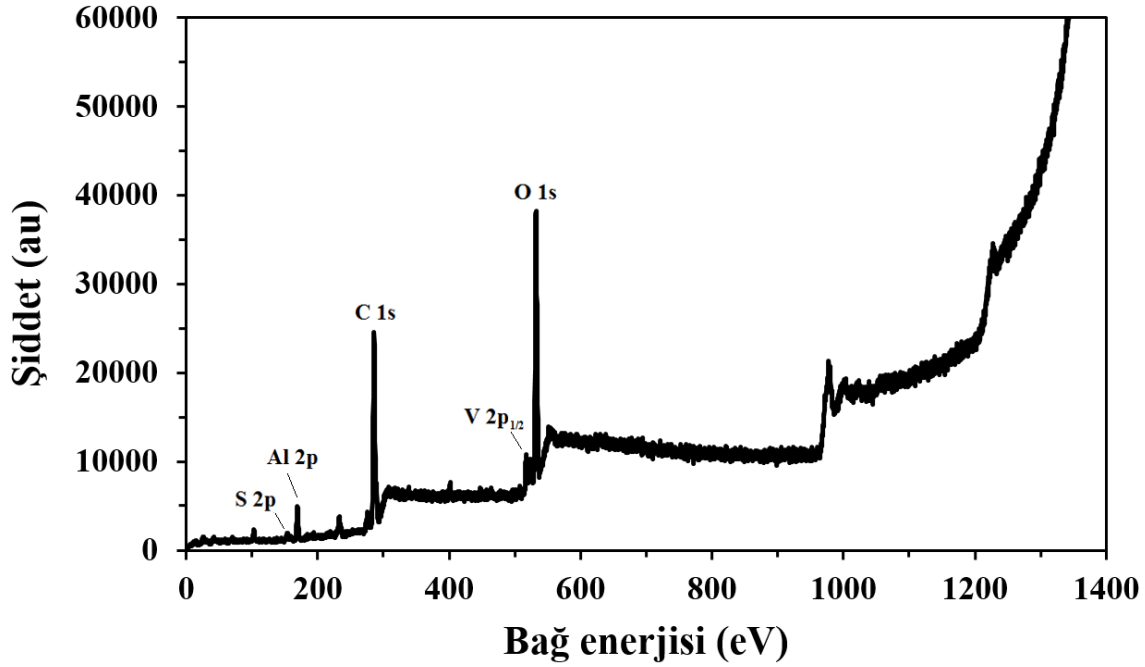


Şekil 4.77. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve gıbsit katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.36. Kalem ucu elektrotun gıbsit katkısı içeren V(V) çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

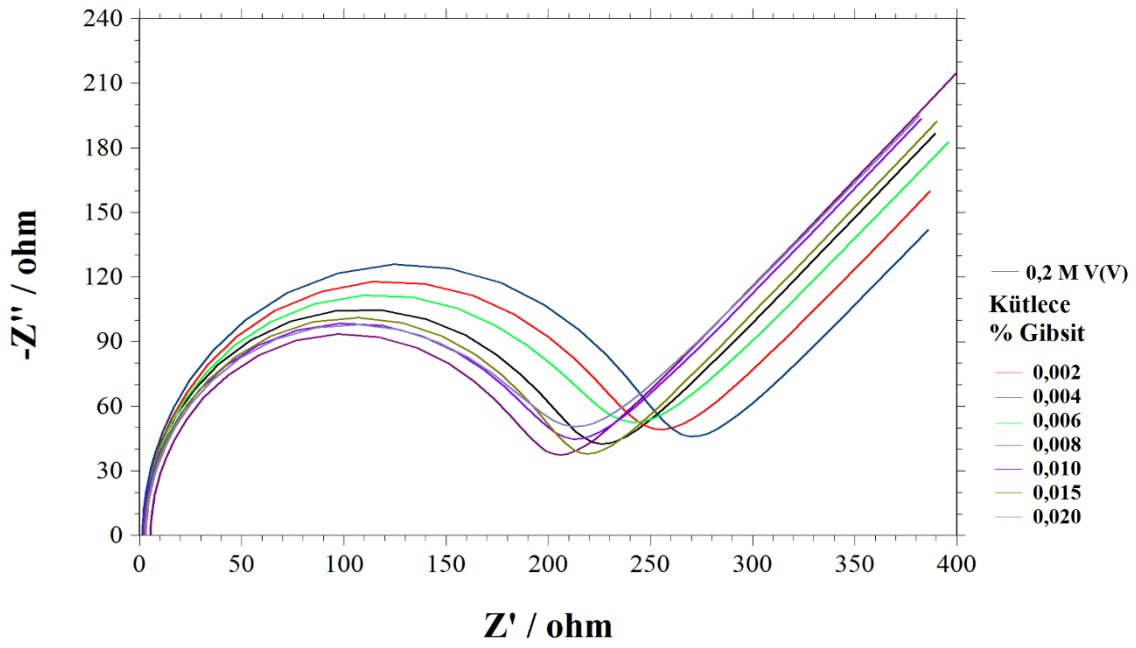
Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	90,61
O	3,71	2,37
Si	2,43	1,98
S	-	3,00
V	-	1,91
Al	-	0,14

Gipsit katkısı içeren elektrolit sisteminde kullanılan elektrot XPS analizleri incelendiğinde, elektrot yüzeyine kimyasal olarak katılmış alüminyum varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.21). Bu durum eklenen katkı maddesinin elektrot yüzeyini modifiye ettiğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.78. Gipsit içeren V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

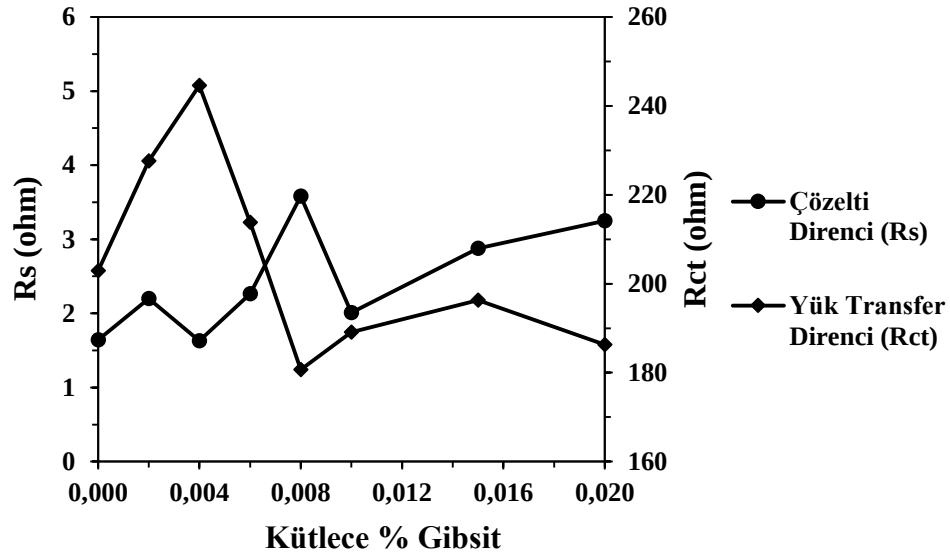
Farklı oranlarda gipsit içeren elektrolit sistemlerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.79’ de gösterilmiştir. Çözelti direncinde meydana gelen artış, artan katkı miktarı ile hareketli iyonların hareketliliklerinin kısıtlandığının ve buna bağlı olarak sistemin elektriksel direncinin arttığının göstergesidir (Şekil 4.80 ve Tablo 4.37). Yük transfer direnci ise dönüşümlü voltametri sonuçları ile uyumlu olarak kütlece %0,008 oranında katkı içeren sistemde minimum olmuştur. Bu noktada adsorpsiyona bağlı olarak yüzeyde meydana gelen V(V) iyonu artışı, yük transfer direncinin düşmesini sağlamış olmalıdır. Optimum oranda katkı içeren sistem Warburg empedansı değeri katkı içermeyen sisteme göre daha yüksek bir değerdir. Bu durum difüzyonun da bu noktada etkin olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.79. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

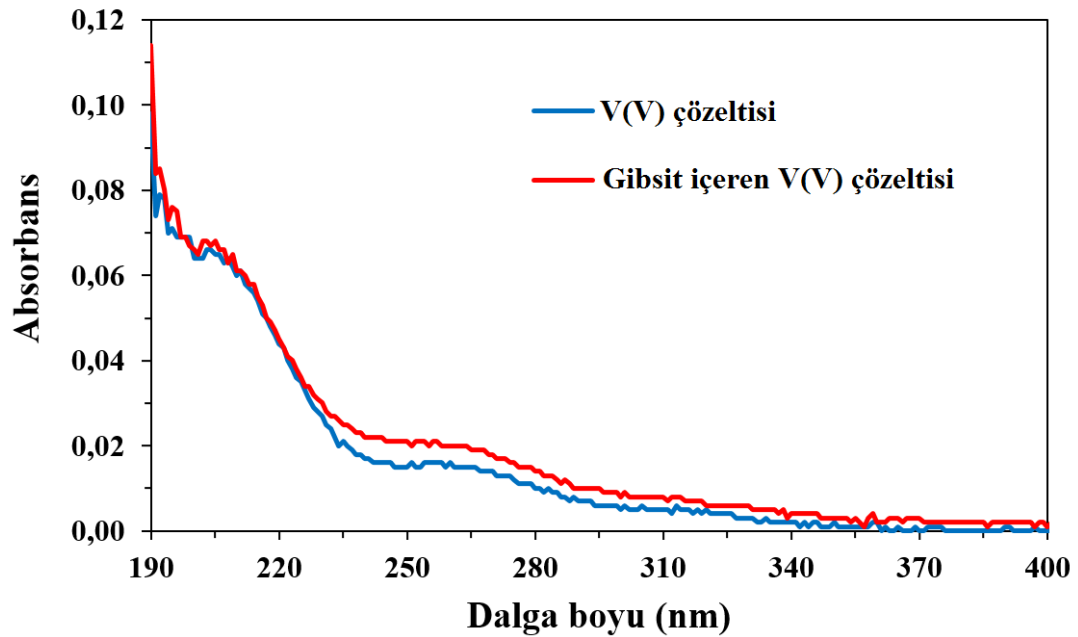
Tablo 4.37. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % Gibsit	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,002	2,201	227,6	0,003167
0,004	1,630	244,6	0,002831
0,006	2,265	213,8	0,002197
0,008	3,582	180,7	0,003715
0,010	2,008	189,1	0,002921
0,015	2,876	196,3	0,004150
0,020	3,249	186,3	0,002058
0,2 M V(V) Çözeltisi	1,643	202,9	0,003399



Şekil 4.80. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015; 0,020) gıbsit katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin çözelti direnci (Rs) ve yük transfer direncinin (Rct) değişimi

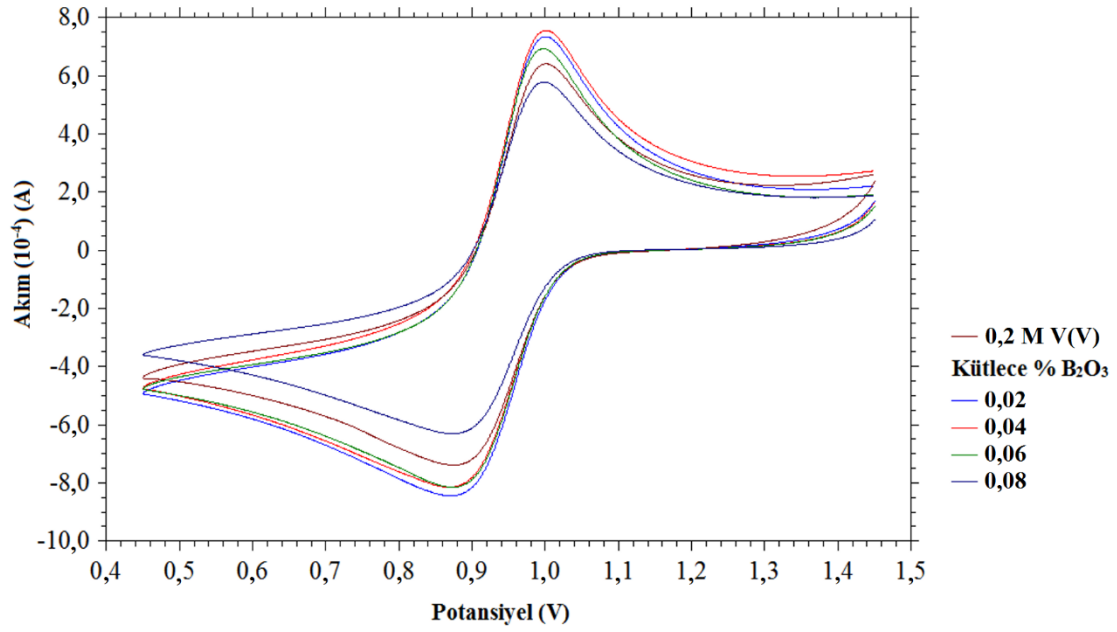
Katkı maddesi içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerin UV spektrumları Şekil 4.81'de gösterilmiştir. Eklenen katkı V(V) çözeltisinin 220-340 nm bandında gözlenen absorbansını artırmıştır. Bu durum katkı maddesi ile etkin V(V) iyonunun etkileştiği varsayımını desteklemektedir.



Şekil 4.81. Gıbsit katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.12. Bor oksit (B₂O₃) katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

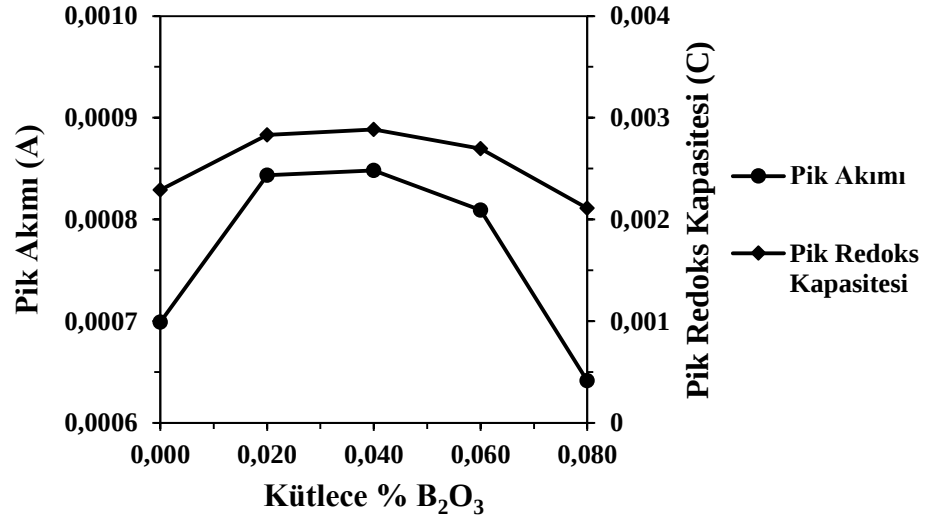
Boroksit katkısının, 0,2 M V(V) çözeltisinin elektrokimyasal davranışına olan etkisini incelemek amacıyla kütlece %0,02; 0,04; 0,06 ve 0,08 oranlarında B₂O₃ katkısı içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmış ve bu sistemler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamdan elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.82’de gösterilmiştir. Bor oksit eklenmesiyle birlikte elektrolit çözeltisinin anodik ve katodik pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.83, 4.84 ve Tablo 4.38, 4.39). Boroksitin tez çalışmasında denenen diğer oksit türlerine göre derişik asit içerisinde çözünürlüğü daha yüksektir. Ancak katkı miktarı %0,08’e ulaştığında anodik ve katodik pikler için pik akımı ve kapasite değerlerinin düştüğü saptanmıştır (Şekil 4.83 ve 4.84). Elektrolit sistemine eklenen boroksit maddesi asidik çözeltide çözünüp elektrot yüzeyine aktif vanadyum türlerinin adsorpsiyonunu artırmış ve bu sayede eklenen katkı ile birlikte anodik ve katodik piklerin akım ve kapasite değerleri yükseltmiştir (Liang ve ark. 2013; Li ve ark. 2011b) (Şekil 4.82). Katkı oranı %0,02 ve %0,04 olduğunda en yüksek akım ve kapasite değerleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.83 ve 4.84). Çözelti içerisinde artan boroksit derişimi, elektrot yüzeyinde etkin vanadyum türlerinin adsorpsiyonunu azaltmış ve bu sebeple katkı oranı % 0,06’ya ulaştığında akım ve kapasite değerleri düşmüştür (Şekil 4.83 ve 4.84). Anodik ve katodik piklerin maksimumları arasındaki potansiyel fark katkı maddesinin eklenmesiyle birlikte artmıştır (Şekil 4.85). Bu durum tek bir elektronun aktarılması için gereken enerji miktarının arttığını ifade etmekle birlikte katkı eklenmesiyle akım ve kapasitesinin artışı katkının vanadyum türlerinin adsorpsiyonunu artırıcı etkisiyle açıklanabilir.



Şekil 4.82. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.38. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

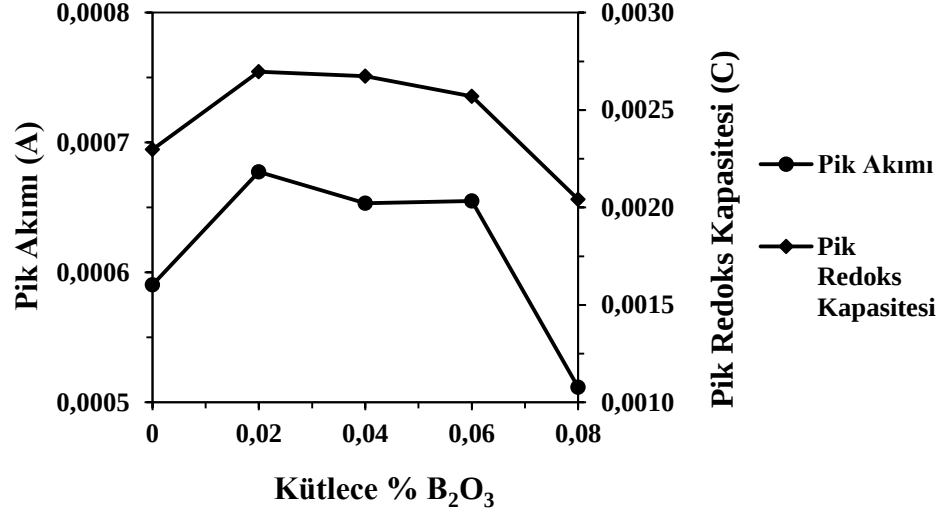
Kütlece % B_2O_3	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,02	0,997	0,0008436	0,002832
0,04	0,996	0,0008483	0,002885
0,06	0,994	0,0008092	0,002698
0,08	0,994	0,0006415	0,002113
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,997	0,0006992	0,002290



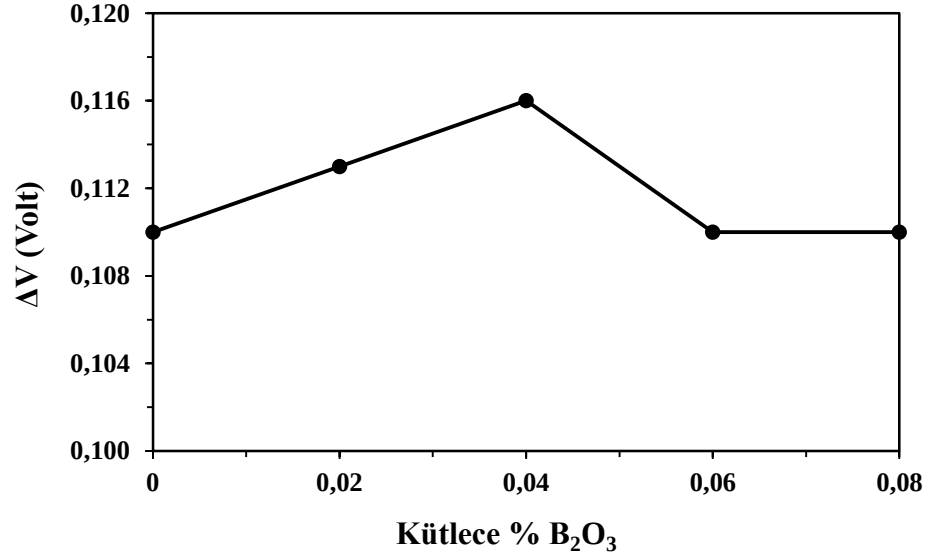
Şekil 4.83. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.39. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Kütlece % B_2O_3	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
0,02	0,884	0,0006774	0,002696
0,04	0,880	0,0006533	0,002673
0,06	0,884	0,0006551	0,002570
0,08	0,884	0,0005116	0,002042
0,2 M V(V) Çözeltisi	0,887	0,0005905	0,002298



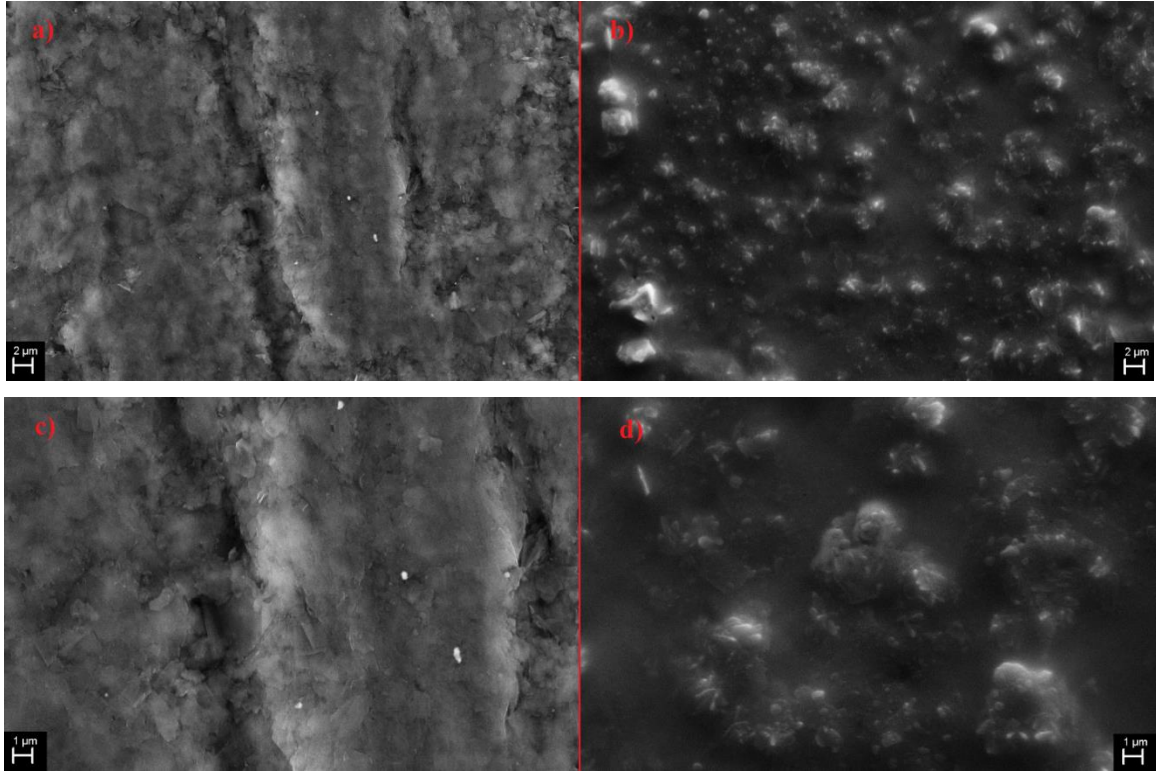
Şekil 4.84. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B₂O₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.85. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B₂O₃ katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Kalem ucu elektrotun boroksit katkısı içeren sistemde 5 voltametrik döngü sonrasında yüzeyinde meydana gelen değişim SEM analizi incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen fotoğraflar Şekil 4.86’da gösterilmiştir. Elektrotun yüzeyinde meydana gelen ve kabarcık

oluşumlarını içeren değişim Şekil 4.86 b ve d’de net bir şekilde görülmektedir. Bu değişimin sebebi elektrot yüzeyinin oksijen içeren fonksiyonel gruplarla ve katkı maddesi ile modifiye bir forma dönüşmesi olmalıdır. Elektrotun yüzey bileşimi EDX ile analiz edildiğinde, yüzeyde bor ve vanadyum türlerine rastlanmıştır (Tablo 4.40). Bu durum kullanılan katkının yüzeyin modifikasyonuna katıldığını göstermektedir.

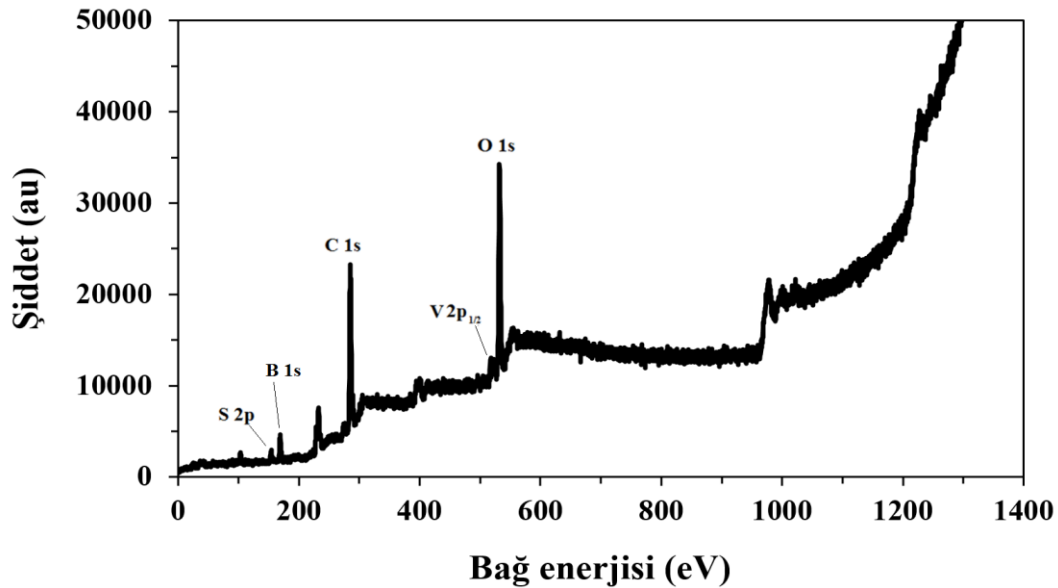


Şekil 4.86. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve B_2O_3 katkısı içeren $0.2 M V(V)$ çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.40. Kalem ucu elektrotun B_2O_3 katkısı içeren $V(V)$ çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

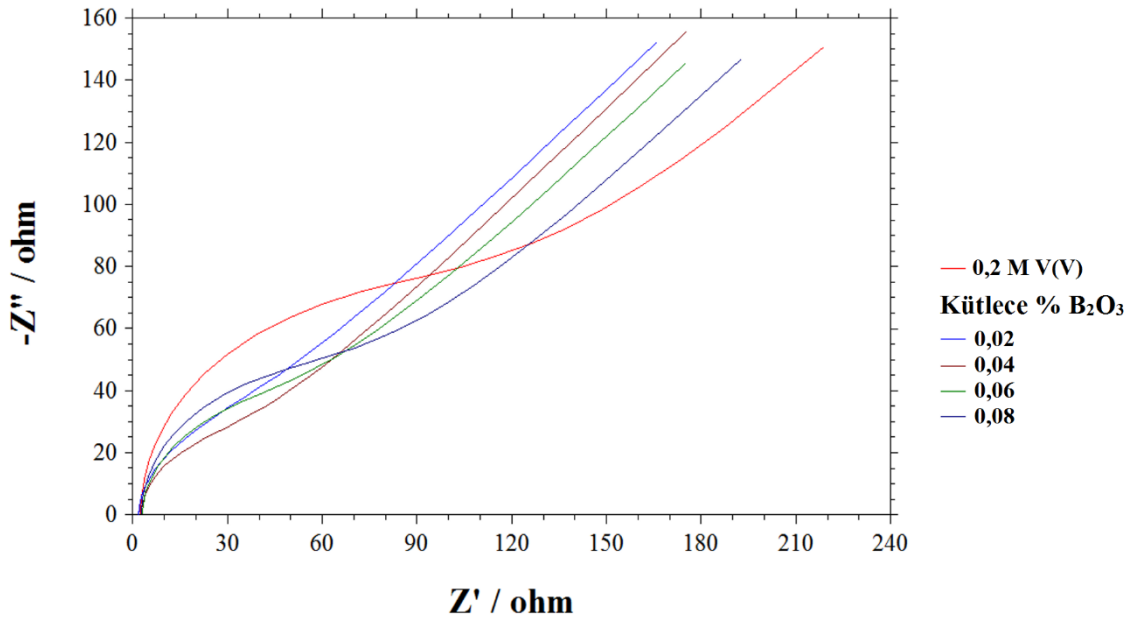
Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametrik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	92,54
O	3,71	1,80
Si	2,43	1,58
S	-	1,64
V	-	0,81
B	-	1,64

Şekil 4.87’de 5 voltametrik döngü sonrasında elektrot yüzeyine ait XPS spektrumu gösterilmektedir. Katkı olarak kullanılan borun elektrot yüzeyinin kimyasal yapısına katıldığı XPS spektrumunda net bir şekilde görülmektedir. Elektrot yüzeyine katılan bor, çözelti içerisindeki etkin vanadyum türlerinin adsorpsiyonunu artırmış olmalıdır. Buna bağlı olarak dönüşümlü voltametri çalışmalarında incelenen pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri artmıştır.



Şekil 4.87. B_2O_3 içeren $V(V)$ çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

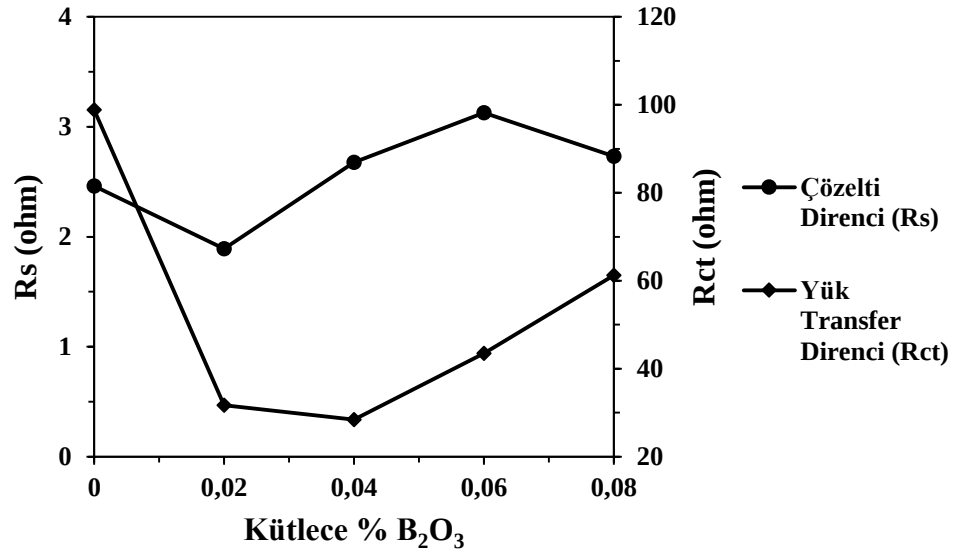
Boroksit katkısı ile hazırlanan elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterizasyonlarında çözelti direnci, yük transfer direnci ve Warburg empedansı parametreleri incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen spektrumlar Şekil 4.88’de gösterilmiştir. Boroksitin çözünmesiyle birlikte çözelti direncinde bir azalma gözlenmiştir (Şekil 4.89). Ancak katkı oranı kütlece %0,02’nin üzerinde çıktığında çözelti direnci artmıştır. Bu noktada eklenen boroksit çözeltideki iyonların hareketlerini kısıtlamış ve çözelti direnci artmıştır. Yük transfer direnci ise dönüşümlü voltametri sonuçları ile uyumlu olarak kütlece %0,02 ve %0,04 oranlarında katkı içeren sistemler için en düşük değerlerdedir. Bu sonuç, eklenen katkı maddesi olan boroksitin elektrot yüzeyini aktive ederek vanadyum iyonun adsorpsiyonunu artırdığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak %0,02 oranının üzerinde çıkıldığından yük transfer direnci yükselmektedir. Bu noktada elektrot yüzeyine aşırı miktarlarda tutunan hidrolize olmuş katkı maddesi vanadyumun elektrot yüzeyine ulaşımını engellemiş olmalıdır (Şekil 4.24). Warburg empedansı değerleri incelendiğinde de eklenen katkı ile elektrot yüzeyinde meydana gelen değişim görülmektedir (Tablo 4.41). Hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu katkı oranı %0,02 olduğunda maksimum seviyededir.



Şekil 4.88. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

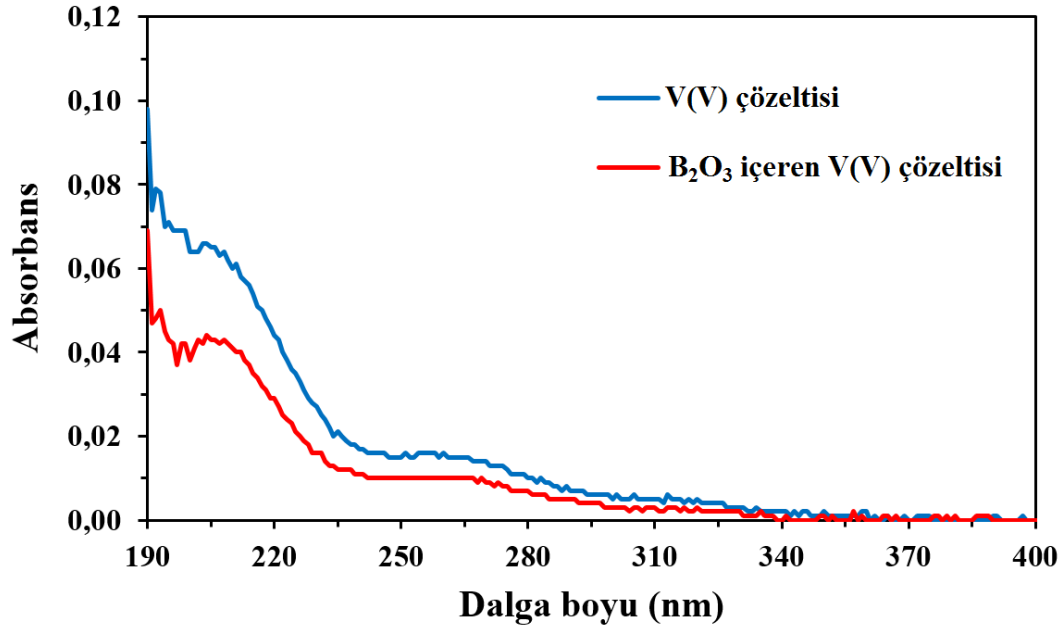
Tablo 4.41. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Kütlece % B_2O_3	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
0,02	1,892	31,67	0,0009423
0,04	2,677	28,41	0,0005769
0,06	3,127	43,45	0,0006251
0,08	2,731	61,27	0,0006254
0,2 M V(V) Çözeltisi	2,462	98,83	0,0005672



Şekil 4.89. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,02; 0,04; 0,06; 0,08) B_2O_3 katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi

Şekil 4.90'da boroksit katkısı içeren ve içermeyen sistemlere ait UV spektrumları gösterilmektedir. Eklenen katkı ile birlikte V(V) çözeltisinin absorpsiyonu ve pik maksimumu değişmiştir. Bu durum eklenen katkı maddesinin V(V) iyonu etkileştiğini göstermektedir.

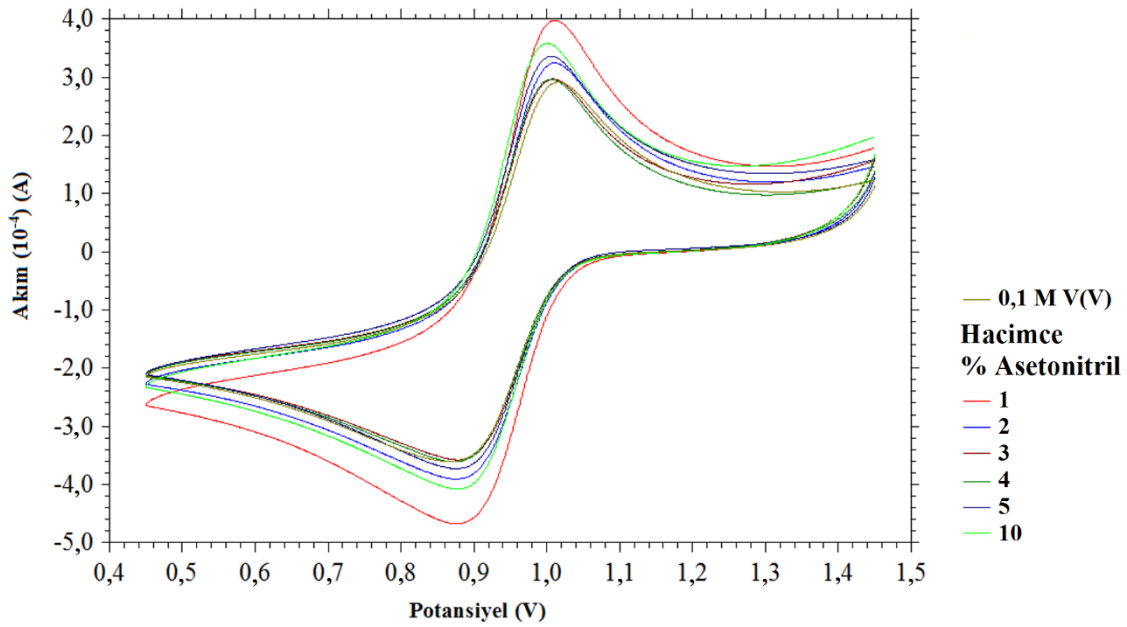


Şekil 4.90. B₂O₃ katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.13. Asetonitril katkısının V(V) çözeltisinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışına olan etkisinin incelenmesi

Organik çözücü susuz elektrolit sistemlerinin vanadyum redoks bataryalarda kullanımı denenmiş ve alternatif elektrolit sistemleri olarak önerilmişlerdir. Tez çalışmasının bu kısmında organik susuz elektrolit çözeltisi yerine, sulu elektrolit çözeltisine asetonitril katkı olarak eklenmiştir. Sistemin elektrokimyasal karakterizasyonu sonucunda önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Bu kapsamda, hazırlanan ve hacimce %1; 2; 3; 4; 5 ve 10 oranın asetonitril içeren sistemlerin elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.90'de gösterilmiştir. Katkı oranının %1 olduğu noktada anodik ve katodik piklerin pik akımı ve redoks kapasitesi değerlerinde keskin bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.91, 4.92 ve Tablo 4.42, 4.43). Eklenen katkı miktarı %2 ve üzeri olduğunda ise kapasite değerleri düşüş meyli göstermiştir. Eklenen katkı maddesinin elektrot ile girdiği etkileşimler ve aktif tür olan vanadyumun adsorpsiyonun artmış olması pik akımı ve kapasitesinin artmasını sağlamıştır (Liang ve ark. 2013; Li ve ark. 2011b). Ancak asetonitril fazla miktarda eklendiğinde diğer katkılarda gözlenen etkiyi göstermiş ve aşırı miktarı elektrot yüzeyine tutunan katkı sebebiyle aktif türün elektrot yüzeyine erişimi zorlaşmıştır. İncelenen diğer katkılardan farklı olarak, asetonitril eklenen sistemlerde pik maksimumlar farkı bir eğilim sergilemiştir. Eklenen asetonitril miktarının

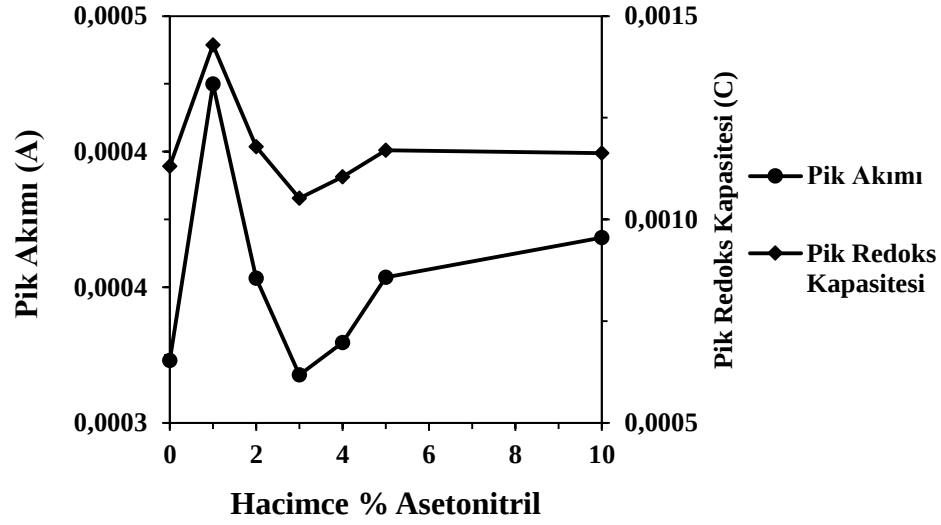
artması katodik pikin maksimumunu değiştirmemekle birlikte anodik pikin maksimumunun daha katodik bölgeye kaymasını sağlamıştır (şekil 4.94). Bu durum V (IV) iyonun V (V) iyonuna dönüşümünün daha az enerjiyle gerçekleşme meylinin artan katkı maddesi miktarı ile yükseldiğini göstermektedir. Voltametrik analiz sonuçlara göre optimum katkı oranı hacimce % 1 asetonitril olarak belirlenmiştir.



şekil 4.91. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.42. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin anodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

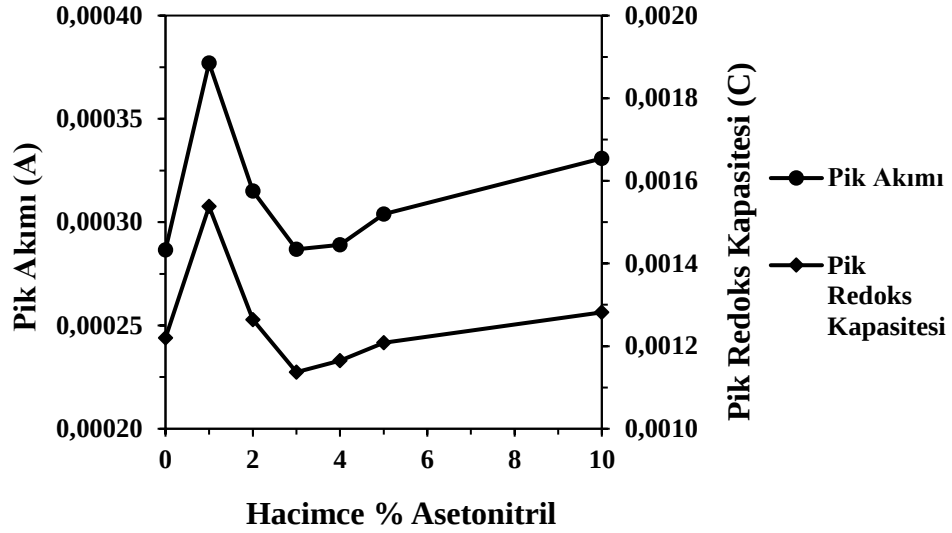
Hacimce % Asetonitril	Anodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
1	1,006	0,0004249	0,001429
2	1,004	0,0003534	0,001179
3	1,003	0,0003177	0,001052
4	1,001	0,0003297	0,001105
5	1,001	0,0003537	0,001170
10	0,995	0,0003683	0,001163
0,1 M V(V) Çözeltisi	0,993	0,0003230	0,001131



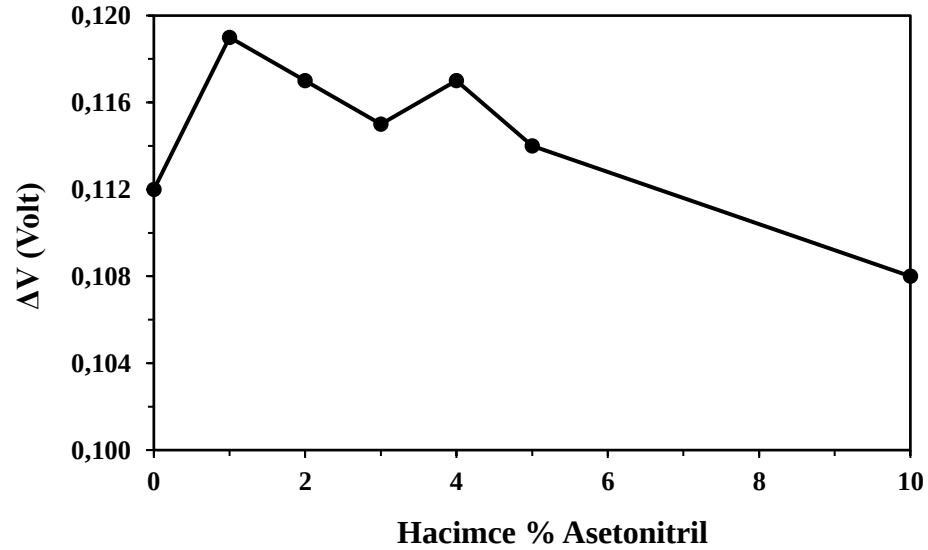
Şekil 4.92. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi

Tablo 4.43. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin katodik pik potansiyeli, pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

Hacimce % Asetonitril	Katodik Pik		
	Pik Potansiyeli (V)	Pik Akımı (A)	Pik Redoks Kapasitesi (C)
1	0,887	0,0003770	0,001538
2	0,887	0,0003151	0,001264
3	0,888	0,0002869	0,001137
4	0,884	0,0002891	0,001165
5	0,887	0,0003039	0,001208
10	0,887	0,0003309	0,001282
0,1 M V(V) Çözeltisi	0,881	0,0002866	0,001220



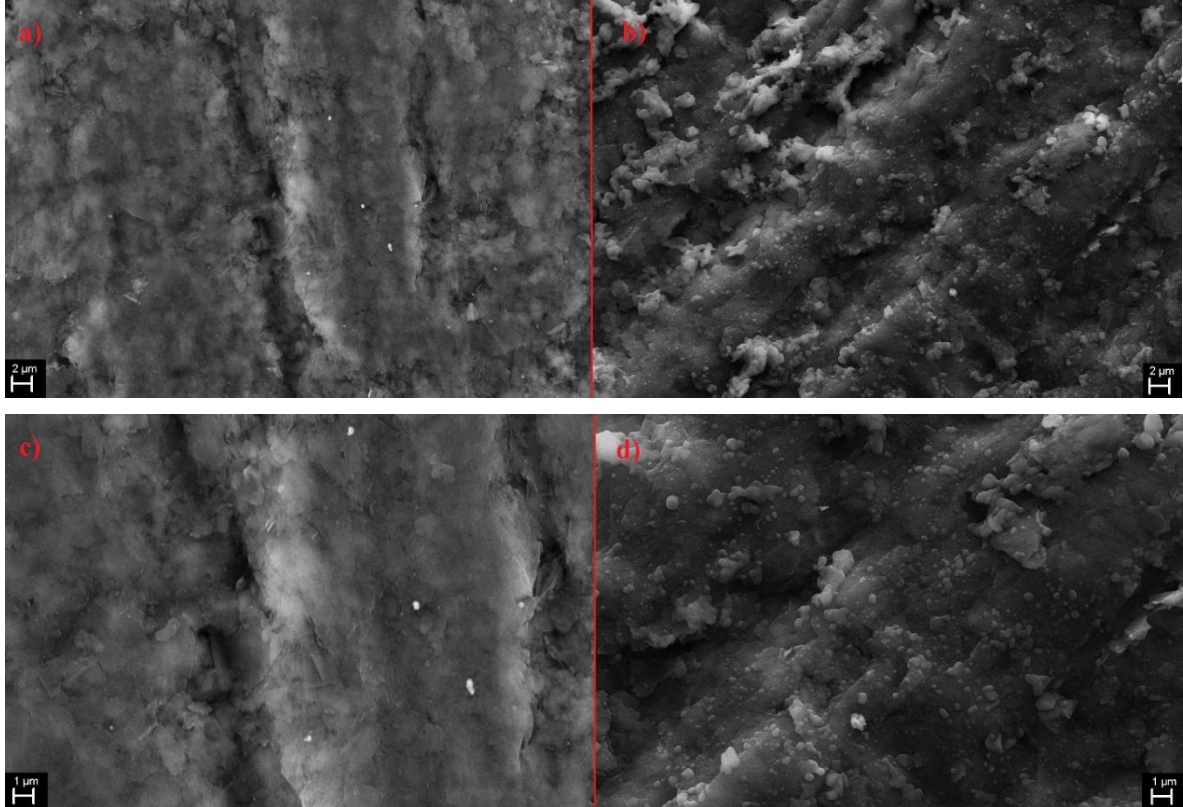
Şekil 4.93. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin katodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin değişimi



Şekil 4.94. Farklı miktarlarda (kütlece % 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05) gibsit katkısı içeren 0,2 M V (V) çözeltilerinin anodik ve katodik pikleri arasındaki potansiyel fark

Elektrotun katkı maddesi içeren sistemde 5 voltametrik döngü sonrasında yüzey morfolojisinde meydana gelen değişim SEM analizleri ile belirlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen fotoğraflar Şekil 4.95’de gösterilmektedir. Çalışılan büyütme oranlarında pürüzsüz

olarak görünen kalem ucu elektrot yüzeyi (Şekil 4.95 a,c), kabarcıklar içeren bir forma dönüşmüştür (Şekil 4.95 b,d). Bu değişimin sebebi oksijen içeren karbonil ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar ve katkı maddesi ile elektrot yüzeyinin modifiye olması olmalıdır. EDX analizlerinde asetonitril içerisinde bulunan azota elektrot yüzeyinde rastlanması bu katkının yüzeye katıldığını gösterir nitelikte bir veridir (Tablo 4.44). Modifiye olan yüzey daha fazla miktarda vanadyum türünün elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu sağlamıştır.

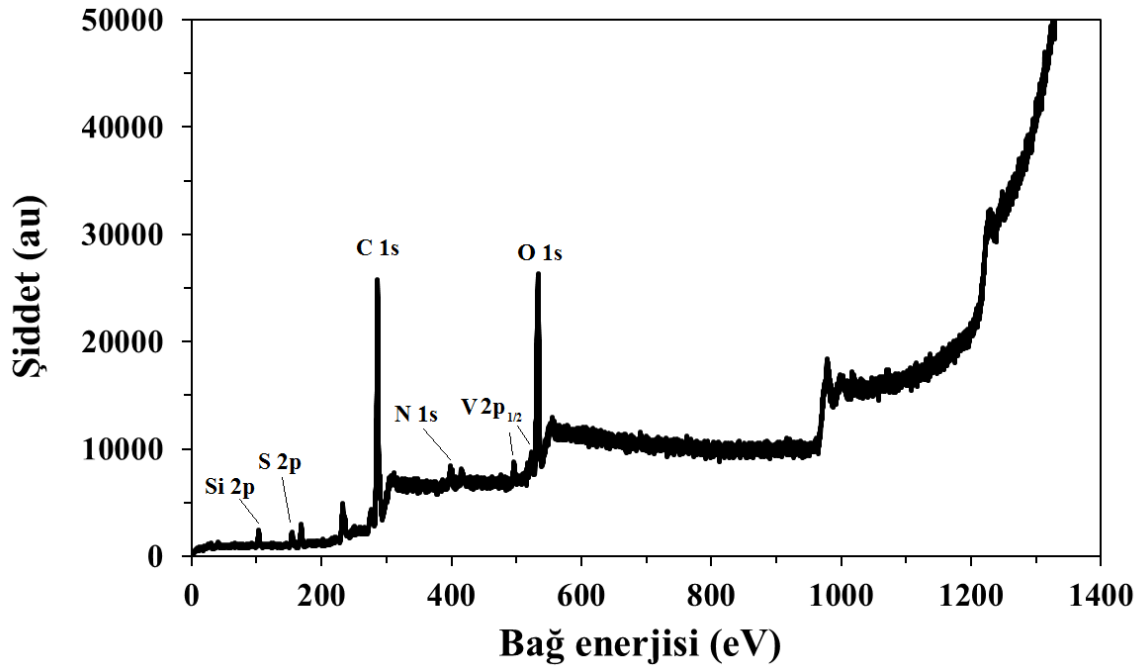


Şekil 4.95. Boş kalem ucu elektrotun (KUE) ve asetonitril katkısı içeren 0.2 M V(V) çözeltisinde 5 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrotun (M-KUE) SEM görüntüleri a) 5000x büyütme KUE b) 5000x büyütme M-KUE c) 10000x büyütme KUE d) 10000x büyütme M-KUE

Tablo 4.44. Kalem ucu elektrotun asetonitril katkısı içeren $V(V)$ çözeltisinde CV öncesi ve 5 döngü sonrasında yüzey bileşimi

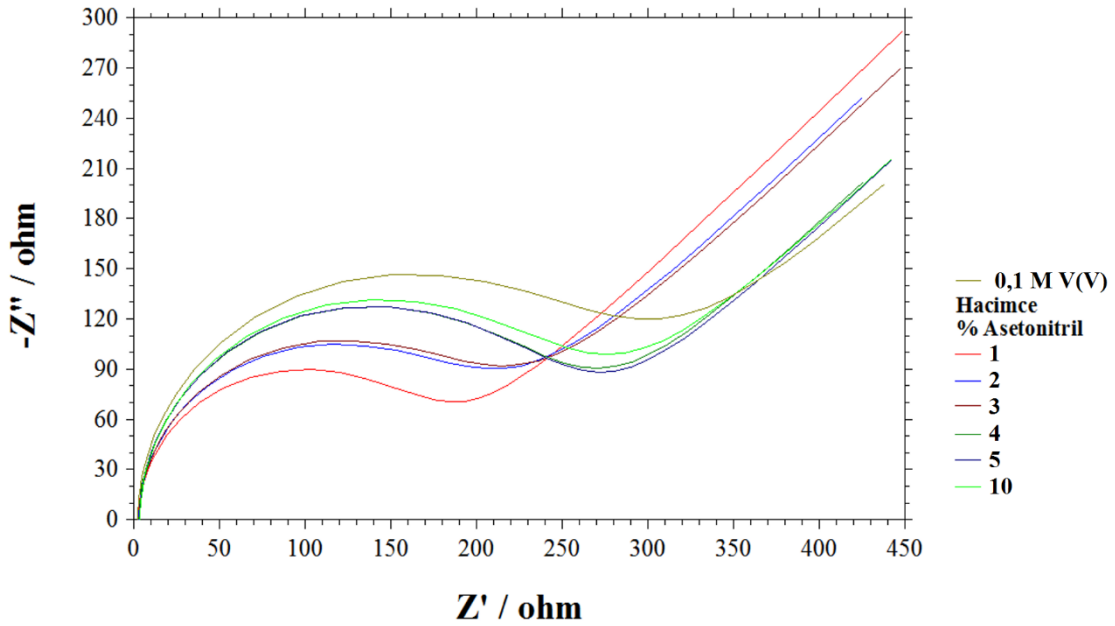
Element	Kalem ucu elektrot Kütlece (%)	Kalem ucu elektrot (5 voltametik döngü sonrası) Kütlece (%)
C	93,86	73,95
O	3,71	2,17
Si	2,43	1,91
S	-	2,02
V	-	1,09
N	-	18,86

Kullanılan katkıya ait atomların elektrot yüzeyine katılımını incelemek amacıyla 5 voltametik döngü sonunda elektrot yüzeyi XPS ile analiz edilmiş ve elde edilen spektrum Şekil 4.96’da gösterilmiştir. Elde edilen spektrumda gözlenen azota ait pikle bu katkının elektrot yüzeyine kimyasal olarak katıldığını destekler niteliktedir.



Şekil 4.96. Asetonitril katkısı içeren $V(V)$ çözeltisinde 5 voltametik döngü sonrası elektrota ait XPS spektrumu

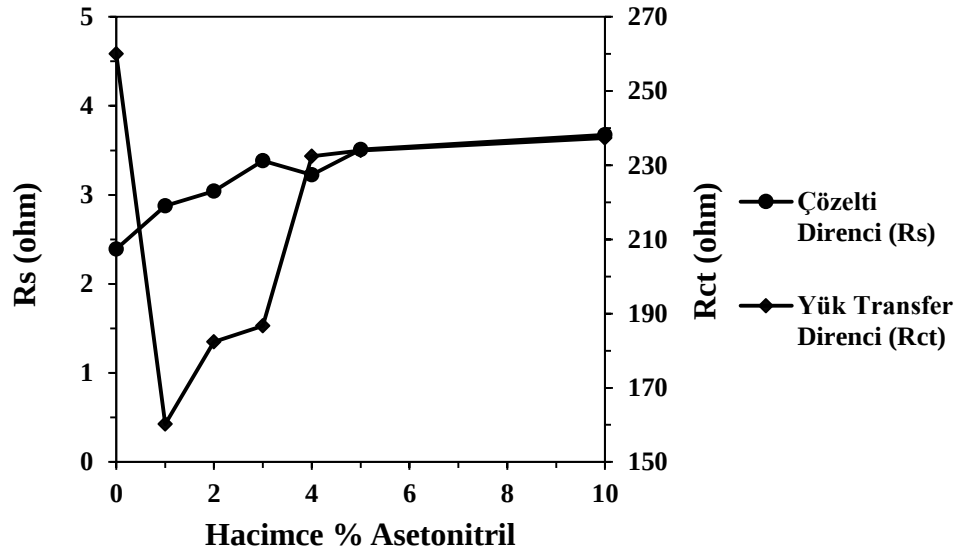
Asetonitril kullanılarak hazırlanan elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal spektrumları Şekil 4.97’de gösterilmiştir. Beklendiği üzere çözelti içerisinde artan organik çözelti miktarı ile çözelti direnci artış göstermektedir (Şekil 4.98). Katkı miktarının %1 olduğu durumda ise çözelti direnci değeri dönüşümlü voltametri sonuçlarını destekler nitelikte olarak en düşük değerdedir (Şekil 4.98). Elektrot ile elektrolit çözeltisi arasındaki yük aktarımı %1 asetonitril eklenen sistem daha kolay olmaktadır. Artan asetonitril miktarıyla ise çözelti direnci de artmakta ve etkin vanadyum türünün elektrot yüzeyine ulaşması daha zor bir hal almaktadır. Elektrotun kapasitif davranışını ifade eden Warburg empedansı değeri de bu durumu destekler niteliktedir ve artan asetonitril miktarı ile hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu daha zor bir hal almaktadır (Tablo 4.45).



Şekil 4.97. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V (V) çözeltilerinin elektrokimyasal empedans spektrumları

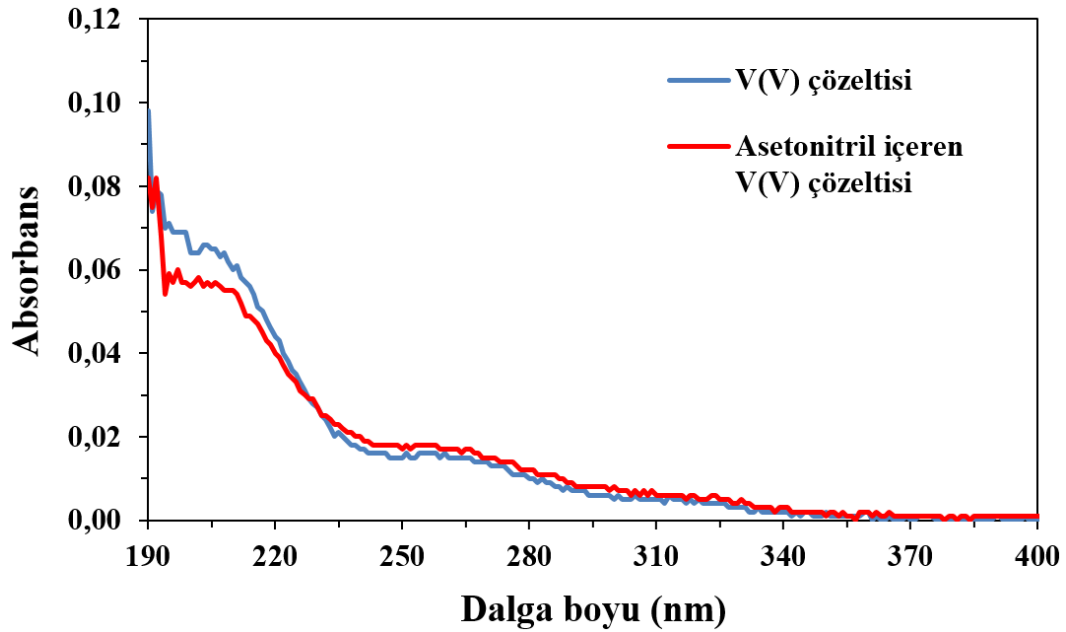
Tablo 4.45. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,1 M V(V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı değerleri (W)

Hacimce % Asetonitril	Eşdeğer Devreye Fit Değerler		
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	W
1	2,875	160,2	0,000971
2	3,042	182,4	0,000101
3	3,385	186,7	0,000945
4	3,227	232,4	0,001140
5	3,510	234,0	0,000150
10	3,673	237,3	0,001200
0,1 M V(V) Çözeltisi	2,393	260,0	0,000623



Şekil 4.98. Farklı miktarlarda (hacimce % 1; 2; 3; 4; 5; 10) asetonitril katkısı içeren 0,2 M V(V) çözeltilerinin çözelti direnci (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) değişimi

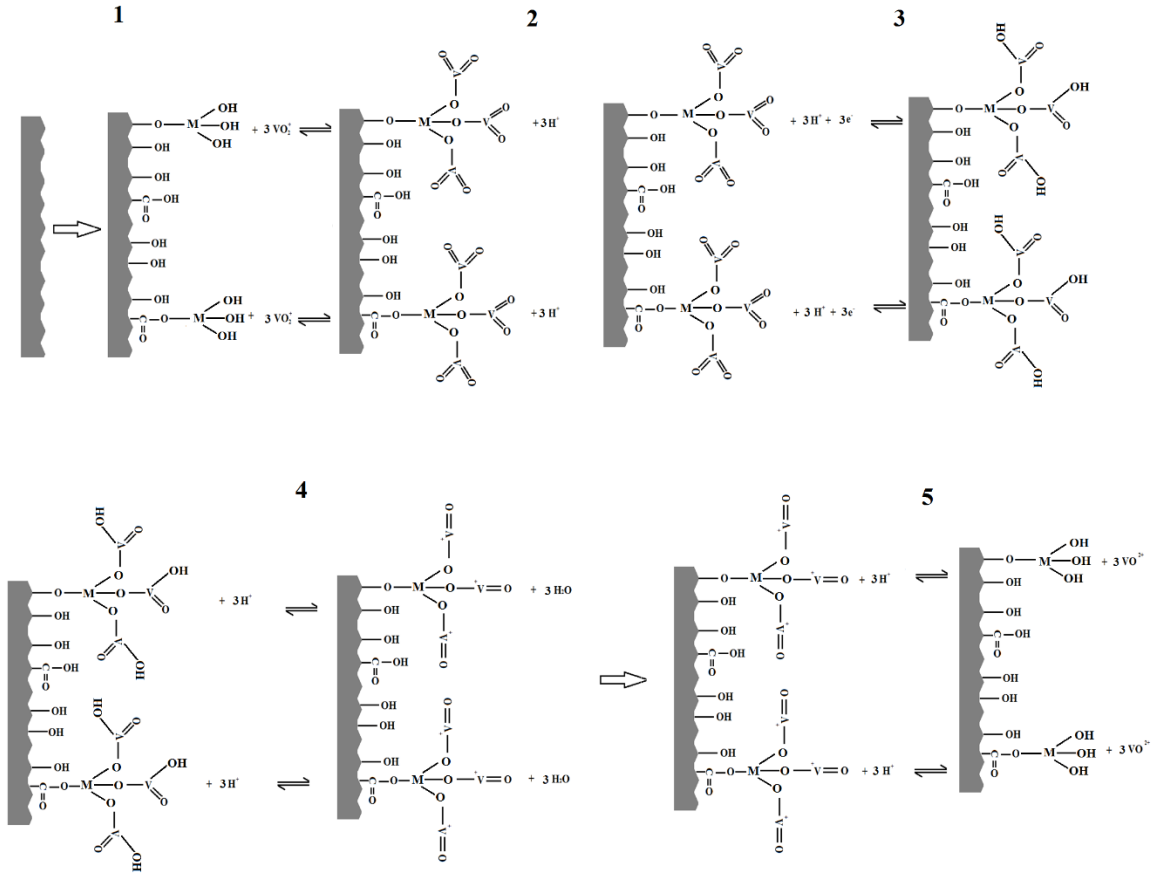
Asetonitril katkısı içeren ve içermeyen elektrolit sistemlerine ait UV spektrumları Şekil 4.99'da gösterilmektedir. Katkının eklenmesiyle birlikte V(V) çözeltisine ait absorbans düşmüş ve pik maksimumunda kayma gözlenmiştir. Bu durum eklenen katkı maddesinin çözelti içindeki V(V) iyonu ile etkileştiğini göstermektedir.



Şekil 4.99. Asetonitril katkısı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin UV spektrumları

4.1.14. Katkı maddeleri V(V) iyonu ile elektrot yüzeyi arasındaki olası reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi

Eklenen katkılar, yüzeydeki hidroksil/karbonil grupları ile etkileşerek V(V) iyonunun daha fazla miktarının elektrot yüzeyine adsorbe olmasını sağlamakta ve bu durumda incelenen akım ve kapasite parametrelerinin artmasına sebep olmaktadır. Katkı maddeleri ile yapılan dönüşümlü voltametri analizleri sonucunda elektrotların yüzeyinde meydana gelen değişimlerin incelendiği SEM fotoğrafları, SEM-EDX ve XPS analizleri yüzeylerdeki kimyasal oluşumlar hakkında bize olası mekanizmaların önerilmesi için yeterli verileri sunmuşlardır. Bu noktada katkı maddeleri eklenerek hazırlanan sistemlerdeki olası elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylerde gerçekleşen yükseltgenme indirgenme tepkime mekanizması Şekil 4.100’de gösterilmiştir.



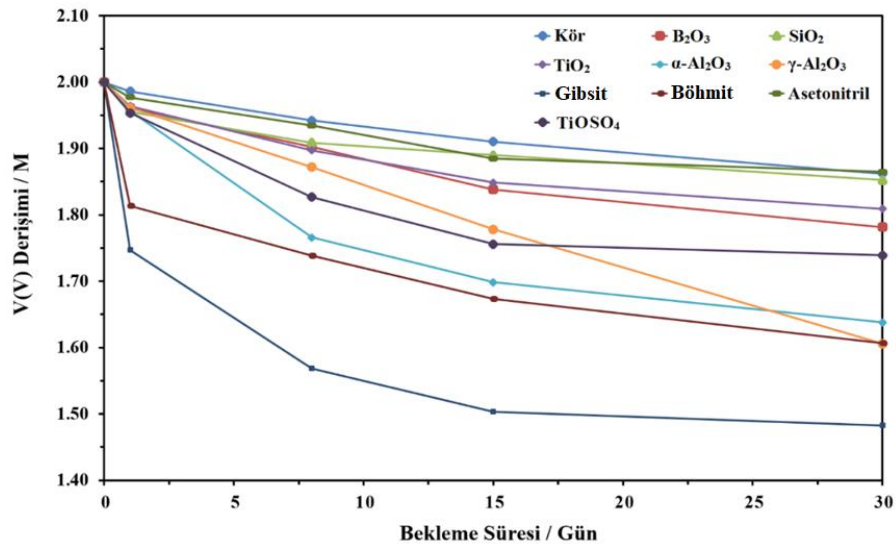
Şekil 4.100. Kalem ucu elektrot yüzeyinde, katkı maddeleri içeren elektrolit sistemlerinde gerçekleşen $V(IV)/V(V)$ ve $V(V)/V(IV)$ reaksiyonu için önerilen mekanizma (M: Si, Ti, Al, B)

4.2. Katkı Maddelerinin Derişik V(V) Çözeltilerinin Termal Kararlılığına Olan Etkilerinin İncelenmesi

4.2.1. -20 °C’de çökme testlerinin yapılması

Kullanılan tüm katkı maddelerinin termal olarak kararlılıklarını incelemek amacıyla derişik V(V) çözeltilerine, katkıların elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlenen optimum oranları eklenmiş ve hazırlanan elektrolit sistemleri çökme testlerine tabi tutulmuşlardır. Bu kapsamda sistemlerin -20 °C’de termal kararlılıklarına ait davranışı gösteren eğriler Şekil 4.101’de gösterilmiştir. Başlangıç V(V) derişimi değeri 2,0 M olarak belirlenmiştir ve etkin derişimin 30 gün boyunca değışimi incelenmiştir. Kör numunenin etkin V(V) derişiminin 2,0 M’dan başlayarak 30. günün sonunda 1,86 M değerine geldiğı görülmüştür. -20 °C’de en iyi termal kararlılık gösteren asetonitril; SiO_2 ; TiO_2 ; B_2O_3 ve

TiOSO₄ katkılarında 30 gün sonunda etkin V(V) derişimi değerleri sırasıyla 1,86; 1,85; 1,81; 1,78 ve 1,74 M olarak belirlenmiştir. Bu durum, V(V) iyonu ile etkileşimleri elektrokimyasal olarak gösterilen katkı maddelerin çözelti içerisinde oluşturdıkları türlerin düşük sıcaklıklarda da termal kararlılıklarını koruduklarının göstergesidir. α -alümina; γ -alümina; böhmit ve gipsit içeren sistemlerde etki V(V) derişimi değerleri 30. günün sonunda sırasıyla 1,64; 1,61; 1,61 ve 1,48 M olarak ölçülmüştür. Alüminyum içeren katkı maddelerinin düşük sıcaklıklarda ki termal kararlılıklarının diğer katkı maddelerine göre görece daha düşük değerlerde olması temel olarak bu maddelerin yapılarıyla ilgili olmalıdır. Çalışan katkı maddeleri arasında kimyasal olarak daha kararlıya yapıya sahip olan bu katkılar düşük sıcaklıkla birlikte çökme eğilimi göstermişler ve bu durum da birlikte çökmeyi beraberinde getirerek etkin V(V) derişimin de azalmaya neden olmuştur. -20 °C’de 30 günün sonunda en iyi termal kararlık gösteren asetonitril katkısı içeren sistemde etkin V(V) derişimi %7 azalırken bu oran gipsit katkısı içeren sistemde %26 olmuştur (Tablo 4.46). Ancak VRB sistemlerinde kullanılan elektrolit derişimi yaklaşık olarak 1,5 M V(V) içerdğine ve yine bu katkıların gösterdiği önemli elektrokimyasal etkiler düşünöldüğünde, kullanılan tüm katkıların -20 °C’de kullanılabilecekleri öngörülmektedir. Pozitif elektrolit bileşenine ilişkin katkı maddeleri çalışmalarında düşük sıcaklık testlerine literatürde rastlanmamıştır bu bakımdan çökme engelleyici ajanların düşük sıcaklıktaki eğilimlerinin incelenmesi özgünlük arz etmektedir.



Şekil 4.101. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin -20 °C’deki termal çökme davranışları eğrisi

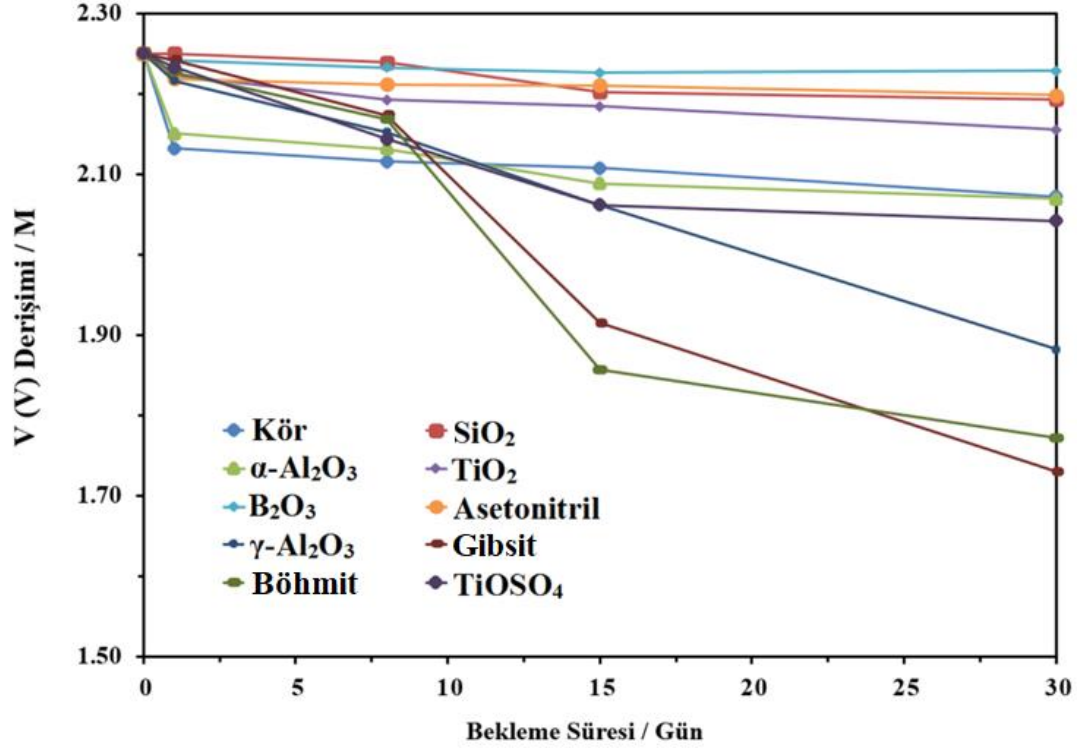
Tablo 4.46. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin -20 °C'deki derişimlerinde meydana gelen azalma değerleri (%)

	Bekleme Süresi / Gün				Etkin V(V) derişiminde meydana gelen azalma / %
	1	8	15	30	
Kör deneme	0,7	2,9	4,5	6,9	
Katkı Maddesi					
SiO ₂	2,2	4,6	5,5	7,4	
α -Al ₂ O ₃	2,2	11,7	15,1	18,1	
TiO ₂	1,8	5,1	7,6	9,5	
B ₂ O ₃	2,0	4,9	8,1	10,9	
Asetonitril	1,2	3,3	5,8	6,8	
γ -Al ₂ O ₃	2,0	6,4	11,1	19,7	
Gibsit	12,7	21,6	24,8	25,9	
Böhmit	9,3	13,1	16,3	19,7	
TiOSO ₄	2,3	8,7	12,2	13,0	

4.2.2. 25 °C'de çökme testlerinin yapılması

Elektrokimyasal olarak karakterizasyonları yapılan katkı maddesi içeren sistemlerin oda koşullarında (25 °C'de) etkin V(V) derişimin termal kararlılığına olan etkilerini incelemek amacıyla 2,25 M V(V) içeren elektrolit sistemleri hazırlanmış ve 30 gün boyunca derişim takipleri yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen çökme davranışı eğrileri Şekil 4.102'de gösterilmiştir. 30. günün sonunda kör numune derişimi 2.07 M değerine düşerken B₂O₃; asetonitril; SiO₂ ve TiO₂ katkıları içeren sistemlerde etkin V(V) derişimleri sırasıyla 2,23; 2,20; 2,19 ve 2,16 M olarak ölçülmüştür. Bu durum, eklenen katkı maddelerinin çözelti içerisindeki V(V) iyonlarını koordine ederek veya daha kararlı yapıları oluşturarak çökme meylini azalttıklarının göstergesidir. Oda koşullarında yapılan çökme testlerinde kullanılan diğer maddeler olan α -alümina; γ -alümina; böhmit, gibsit ve TiOSO₄ katkılarında etkin V(V) derişimi kör numunenin değerinin altında olmakla birlikte sırasıyla 2,07; 1,88; 1,77; 1,73 ve 2,04 M olarak ölçülmüşlerdir. Alüminyum içeren katkı maddelerin çökme meyilleri artan sıcaklıkla artmış ve bu durum etkileştikleri V(V) iyonunun birlikte çökmesiyle birlikte etkin V(V) derişiminde azalmaya neden olmuş olmalıdır. 30 günün sonunda etkin V(V) derişimi

değerlerinin en az % 1,1 azalma ile boroksit katkısı içeren sistemde en fazla ise % 23,1 ile gipsit katkısında gerçekleştiği gözlenmiştir (Tablo 4.47). Tüm katkılarda 1,5 M derişimin üzerinde bir etkin V(V) derişimin elde edilmesi bu katkıların oda koşullarında kullanılabileceklerinin göstergesidir.



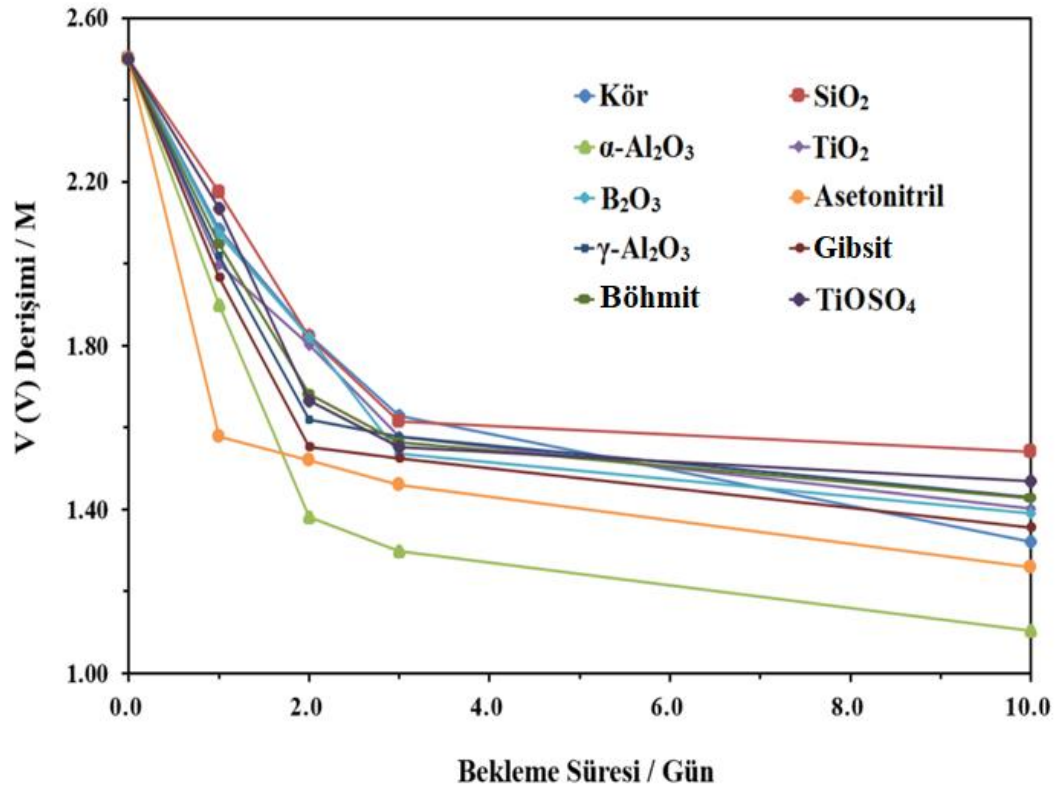
Şekil 4.102. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 25 °C'deki termal çökme davranışları eğrisi

Tablo 4.47. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 25 °C'deki derişimlerinde meydana gelen azalma değerleri (%)

	Bekleme Süresi / Gün				Etkin V(V) derişiminde meydana gelen azalma / %
	1	8	15	30	
Kör deneme	5,2	6,0	6,3	7,9	
Katkı Maddesi					
SiO ₂	0,4	0,5	2,1	2,5	
α -Al ₂ O ₃	4,4	5,3	7,2	8,0	
TiO ₂	1,2	2,6	2,9	4,2	
B ₂ O ₃	0,4	0,8	1,0	1,1	
Asetonitril	1,4	1,7	1,8	2,3	
γ -Al ₂ O ₃	1,5	4,3	8,4	16,4	
Gibsit	0,4	3,4	14,9	23,1	
Böhmit	1,0	3,6	17,5	21,3	
TiOSO ₄	0,8	4,7	8,4	9,3	

4.2.3. 40 °C'de çökme testlerinin yapılması

Katkı maddesi içeren derişik V(V) çözeltilerinin 40 °C'de çökme davranışlarını içeren eğriler Şekil 4.102'de gösterilmiştir. V(V) iyonu yüksek sıcaklarda (>40 °C) eşitlik 1.28'de gösterilen reaksiyona göre V₂O₅ formunda çökmekte ve bu durum VRB sistemlerinin kullanım alanını sınırlandırmakla birlikte kapasitesini ve çevrim ömrünü azaltmaktadır. Dolayısıyla yapılan test sonunda etkin V(V) derişiminin kör numune derişimden yüksek bir değerde tutulması tez çalışmasının amaçlarına ulaşılması konusunda önem arz etmektedir. 40 °C'de yapılan testlerde kör numune derişimi başlangıç derişiminin yaklaşık %47,2'sini 10. günün sonunda kaybetmiş ve α -Al₂O₃ dışındaki tüm katkıların çökme değerleri kör numuneden daha düşük değerlerde kalmıştır (Tablo 4.48). 10. günün sonunda SiO₂ içeren katkı sisteminde etkin V(V) derişimi %38,3 azalma ile 1,54 M olarak belirlenmiştir. Bu durum eklenen katkı maddesi ile hidrolize olmuş silisyum yapılarının etkileştiğinin ve çökmeye karşı kararlı yapılar oluşturduğunun göstergesidir.

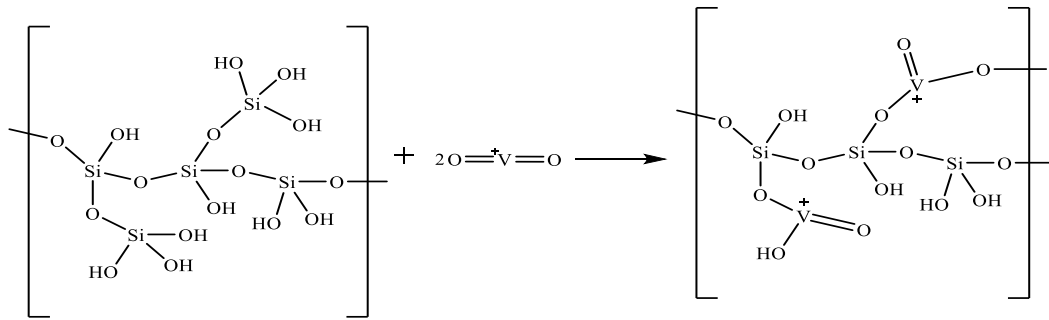


Şekil 4.103. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 40 °C'deki termal çökme davranışları eğrisi

Tablo 4.48. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 40 °C'deki derişimlerinde meydana gelen azalma değerleri (%)

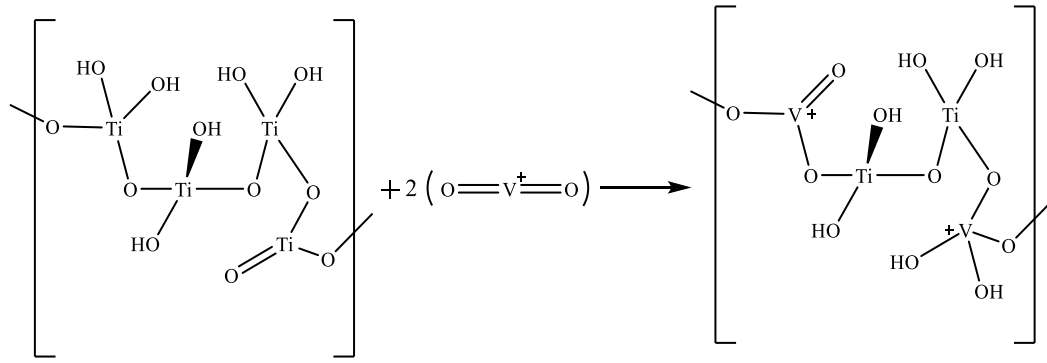
	Bekleme Süresi / Gün				Etkin V(V) derişiminde meydana gelen azalma / %
	1	2	3	10	
Kör deneme	16,7	27,0	34,9	47,2	
Katkı Maddesi					
SiO ₂	13,0	27,2	35,4	38,3	
α -Al ₂ O ₃	24,1	44,8	48,1	55,9	
TiO ₂	20,0	27,9	36,9	43,9	
B ₂ O ₃	17,1	27,2	38,6	44,4	
Asetonitril	36,9	39,2	41,6	49,6	
γ -Al ₂ O ₃	19,2	35,3	36,9	42,8	
Gibsit	21,4	37,9	39,0	45,7	
Böhmit	18,2	32,7	37,5	42,9	
TiOSO ₄	14,6	33,3	37,9	41,2	

Hidrolize olmuş SiO₂ yapıları ile V(V) iyonun olası etkileşim mekanizması Şekil 4.104'de gösterilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ve koordine olmuş ağ yapısına katılmış olan V(V) iyonunun çökmesi daha da zorlamış ve bu durumda etkin V(V) derişiminin kör numuneye göre daha yüksek bir değerde olmasını sağlamıştır.



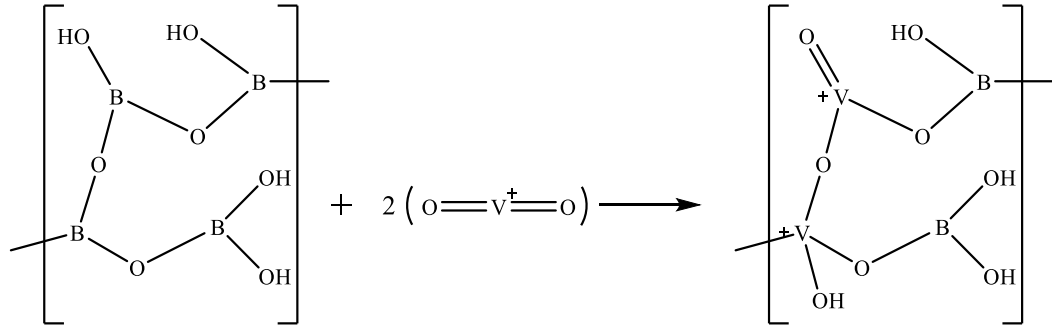
Şekil 4.104. Hidrolize olmuş silika yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması

Olumlu sonuç gözlenen ve çökmenin % 41,2 de kaldığı ve etkin V(V) derişiminin 10. günün sonunda 1,47 M olarak belirlendiği TiOSO_4 'de 40 °C'de kullanılabılme potansiyeline sahip önemli bir diğer önemli katkı maddesidir. Katkı maddesinin iyonlaşması sonucu oluşan yapıların, V(V) iyonu ile etkileşmesiyle birlikte oluşan ve çözelti içerisinde dağılan yapıları V(V) iyonunun termal kararlılığını artırmış ve çökme engelleyici etki göstermişlerdir. Yine bir diğer katkı maddesi olan TiO_2 maddesi eklendiğinde de çökme oranı TiOSO_4 maddesinin gösterdiği etkiye benzer olarak %45,7 olarak ölçülmüştür. Bu durum eklenen katkıların yapısında bulunan titanyum yapılarının, V(V) iyonu ile benzer etkileşimi gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. Çözelti içerisindeki titanyum yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması Şekil 4.105'da gösterilmiştir.



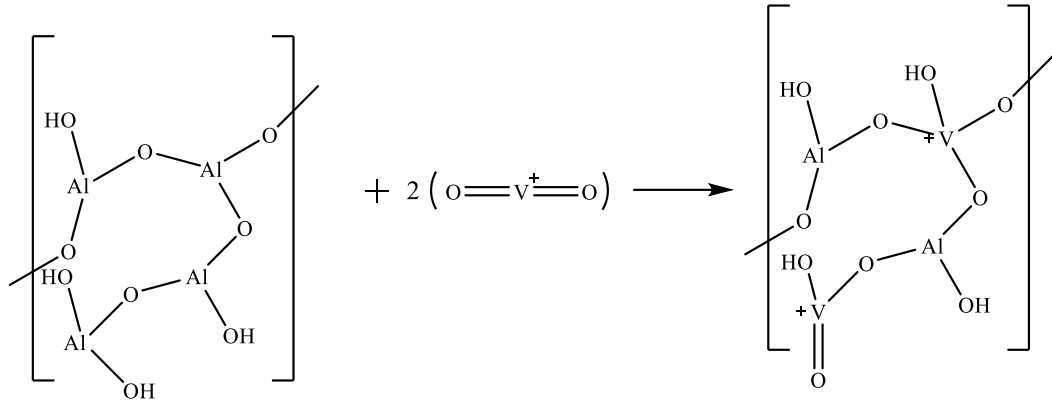
Şekil 4.105. Hidrolize olmuş titanyum yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması

B_2O_3 katkısı içeren sistem de kör numuneye göre daha az bir çökme meyli göstermiş ve 10. günün sonunda etkin V(V) derişimi %44,4 azalarak 1.39 M seviyesinde kalmıştır. Bu durum B_2O_3 katkısının da çökme engelleyici ajan olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Çözeltideki V(V) iyonları ile etkileşen bor yapıları, V(V) iyonunu koordine etmiş ve bu durum çözelti içinde VO_2^+ formunda bulunan iyonun V_2O_5 formunda çökmesini engellemiştir. Çözelti içerisindeki bor yapılarının etkin V(V) ile etkileşimi ve olası reaksiyon mekanizması Şekil 4.106'de gösterilmiştir.



Şekil 4.106. Hidrolize olmuş bor yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması

Katkı olarak kullanılan diğer maddeler yapılarında alüminyum içeren α -alümina, γ -alümina; böhmite ve gibsite maddeleridir. Bu maddeler için 10. günün sonunda etkin V(V) derişimleri ölçüldüğünde meydana gelen azalma değerleri sırasıyla % 55,9; 42,8; 42,9 ve 45,7 olmuştur. Görüleceği üzere α -alümina içeren sistem kör numune içeren sistemden daha çok çökmeye sebep olmuştur ve bu çökme oranı alüminyum içeren diğer formlara göre de oldukça yüksek bir değerde gerçekleşmiştir. Bu durumun oluşmasının sebebi kimyasal olarak daha kararlı bir forma sahip olan α -alüminanın çözelti içerisinde daha az çözünmesi ve V(V) iyonun daha az bir kısmı etkileşmesi olmalıdır. Ayrıca artan sıcaklıkla birlikte düşük miktarlarda da olsa hidroliz olan ve V(V) iyonunu koordine eden α -alümina formları artan sıcaklıkla birlikte çökmüş ve V(V) iyonunun derişimini de birlikte çökmeye azaltmışlardır. Çalışılan diğer alüminyum formlarının termal olarak V(V) iyonunun kararlılığını artırdıkları gözlenmiştir. Ancak, gibsite katkısında gözlenen çökme değerinin diğer iki forma göre daha yüksek olmasının sebebi ise artan sıcaklıkla birlikte çözelti içindeki türlerin Al_2O_3 formunda çökmesi olmalıdır. Çözelti içerisindeki alüminyum formları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması Şekil 4.107’de gösterilmiştir.



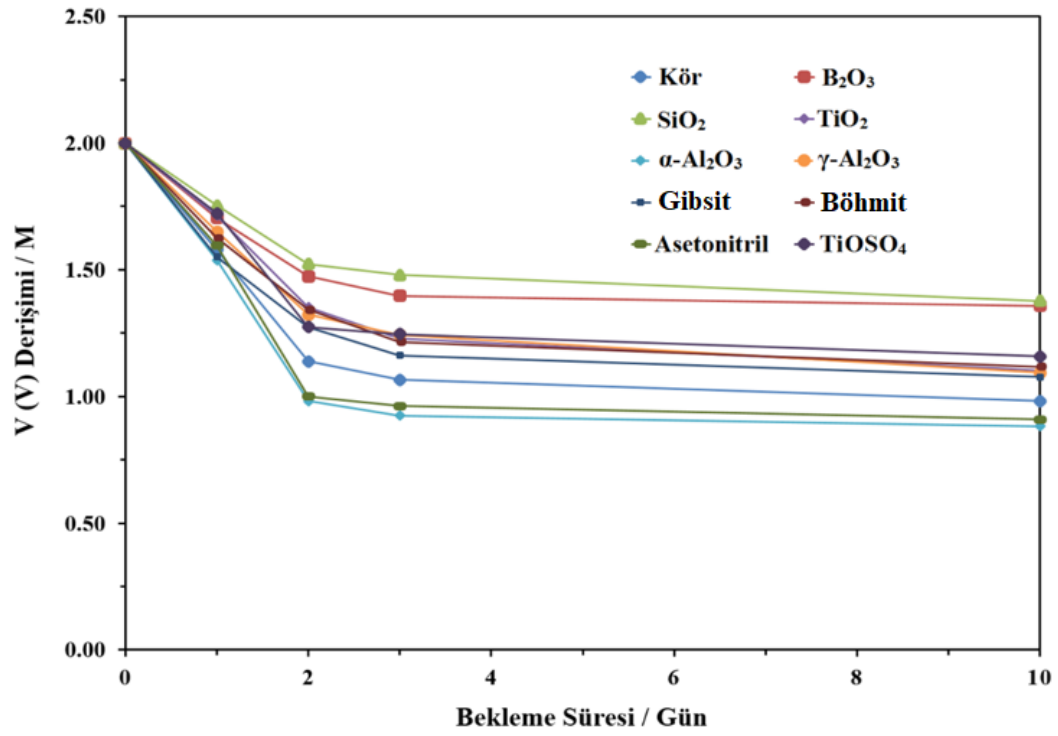
Şekil 4.107. Hidrolize olmuş alüminyum yapıları ile V(V) iyonunun olası etkileşim mekanizması

Kullanılan bir diğer katkı maddesi olan asetonitril katkısında ise etkin V(V) derişiminde %49,6'lık bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte uçuculuğu yüksek olan asetonitrilin sistemden uzaklaşmasıyla açıklanabilir. Yüksek çökme meyli kör numunenin çökme meyline benzer özelliktedir. Bu durum asetonitril katkısının oda koşullarında kullanımının daha uygun olacağını göstermektedir.

40 °C'de çökme testlerine göre elde edilen sonuçlar literatürle kıyaslanmış ve elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlara önemli iyileştirmeler sağladığı gözlenmiştir. Liang ve ark. (2013) yılında yaptıkları çalışmada L-glutamik asit maddesini katkı olarak çalışmış ve elde ettikleri en iyi sonuca göre başlangıç V(V) derişiminin %35'ini ilk 90 saatte kaybedildiğini gözlemiştir (Liang ve ark. 2013). Tez kapsamında çalışılan SiO₂ katkısının 240 saatin sonunda dahi derişim değerinde %38,4 olmuştur. Li ve arkadaşları ise farklı organik maddeleri çalışmış ve en iyi sonuç veren D-sorbitol katkısının ilk 30 dakikada 40 °C'de toplam V(V) derişimini %10 oranında azalttığını ve saf V(V) çözeltisine göre çökmede azalma olduğunu rapor etmişlerdir (Li ve ark. 2011b). Roe ve arkadaşları ise fosforik asit, amonyum sülfat ve potasyum sülfat maddelerini çalışmışlar ve 14 gün sonunda 50 °C'de V(V) derişimindeki azalmayı %50'ye yakın değerlerde bulmuşlardır (Roe ve ark. 2016). Bu durum tez kapsamında çalışan katkı maddelerinin VRB sistemlerinin pozitif elektrolit bileşeninde meydana gelen ve 40 °C ve yukarısında gözlenen çökme sorununun çözülmesine katkı sağlayacağını göstermektedir.

4.2.4. 60 °C’de çökme testlerinin yapılması

Katkı maddelerinin optimum oranları kullanılarak hazırlanan çözeltilerin 60 °C’de göstermiş oldukları çökme eğilimleri Şekil 4.108’de gösterilmiştir. Sistemlerde gözlenen çökme eğilimleri 40 °C’de gözlenen eğilimleri destekler nitelikte olmuştur (Şekil 4.108). Kör numune de çökme oranı %50,9 olarak hesaplanırken yine asetonitril ve α -alümina katkılarında bu oran %54,6 ile %55,9 olmuştur. Bu durumun oluşmasının sebebi daha önce de bahsedildiği üzere asetonitril maddesinin artan sıcaklıkla yapıdan ayrılması ve kararlı bir yapıya sahip olan α -alüminanın artan sıcaklıkla çökme meylinin yükselmesi ile açıklanabilir. 60 °C’de 40 °C’ye göre, çalışılan diğer alüminyum formlarında da toplam V(V) derişiminde azalma olmuş ancak bu azalma yine kör numunede meydana gelen azalmadan daha düşük bir değerde kalmıştır (Tablo 4.49). Bu durumda α -alümina içeren katkının diğer katkı maddeleri olan γ -alümina, böhmit ve gipsit göre artan sıcaklıkla birlikte çökme meylinin daha fazla olması ile açıklanabilir. Çalışılan titanyum formları olan TiOSO_4 ve TiO_2 katkılarında V(V) derişiminde meydana gelen azalma sırasıyla %44,9 ve 42,1 olmuştur. Her iki değerde kör numuneden daha düşük bir çökme değerini işaret etmekte ve daha önce açıklandığı üzere bu maddelerin V(V) iyonu ile kompleks moleküller oluşturduğunu ve bu iyonu dağıttığını desteklemektedir (Şekil 4.105). SiO_2 ve B_2O_3 katkılarındaki çökme oranları ise sırasıyla %31,1 ile %32,1 olmuştur (Tablo 4.49). Bu oranlar 40 °C’deki V(V) derişiminde meydana gelen azalışlar ile kıyaslandığında artan sıcaklıkla birlikte ilgili katkıların çökmeyi daha da azalttıklarını göstermektedir. Bu durum her iki maddenin de artan sıcaklıkla birlikte daha fazla V(V) iyonu ile etkileşerek dağılmalarını sağladıkları ve bu sayede çökmeyi daha da azalttıklarının göstergesidir (Şekil 4.104 ve 4.106).



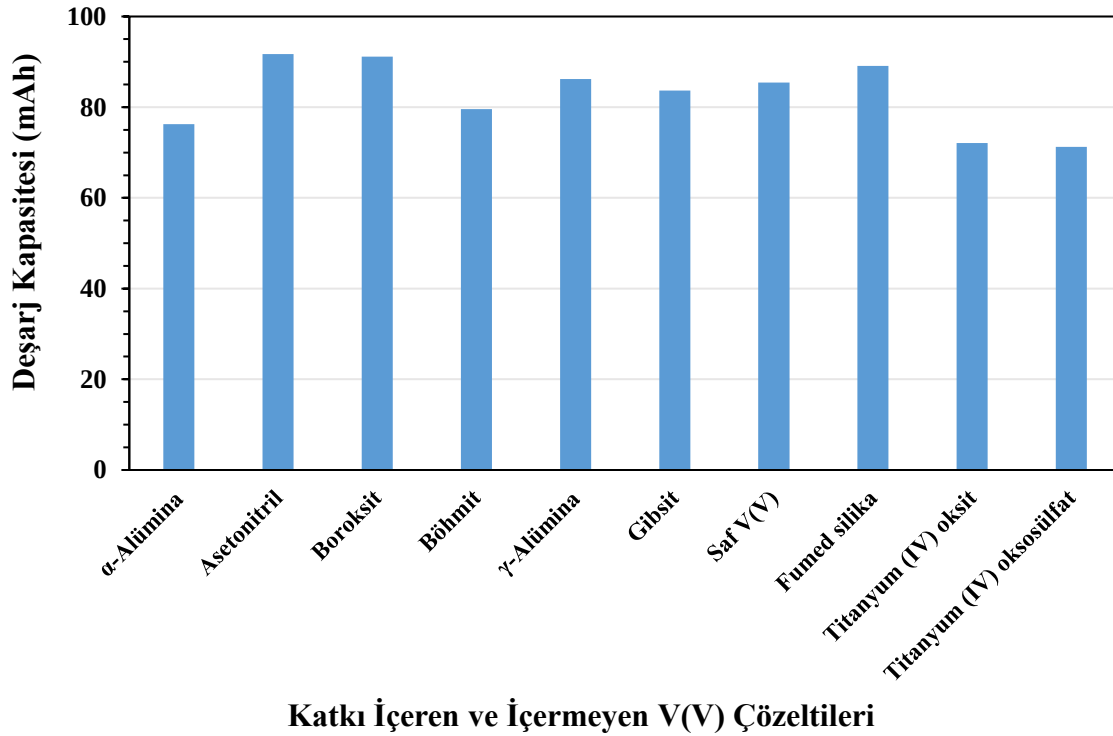
Şekil 4.108. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 60 °C'deki termal çökme davranışları eğrisi

Tablo 4.49. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin 60 °C'deki derişimlerinde meydana gelen azalma değerleri (%)

	Bekleme Süresi / Gün				Etkin V(%) derişiminde meydana gelen azalma / %
	1	2	3	10	
Kör deneme	21,1	43,1	46,7	50,9	
Katkı Maddesi					
SiO ₂	12,3	23,9	26,0	31,1	
α -Al ₂ O ₃	23,1	50,9	53,8	55,9	
TiO ₂	14,3	32,4	38,6	44,9	
B ₂ O ₃	14,7	26,3	30,1	32,1	
Asetonitril	20,2	50,0	51,9	54,6	
γ -Al ₂ O ₃	17,5	33,8	37,8	45,3	
Gibsit	22,5	36,4	41,9	46,2	
Böhmit	18,7	32,9	39,2	44,2	
TiOSO ₄	13,9	36,3	37,7	42,1	

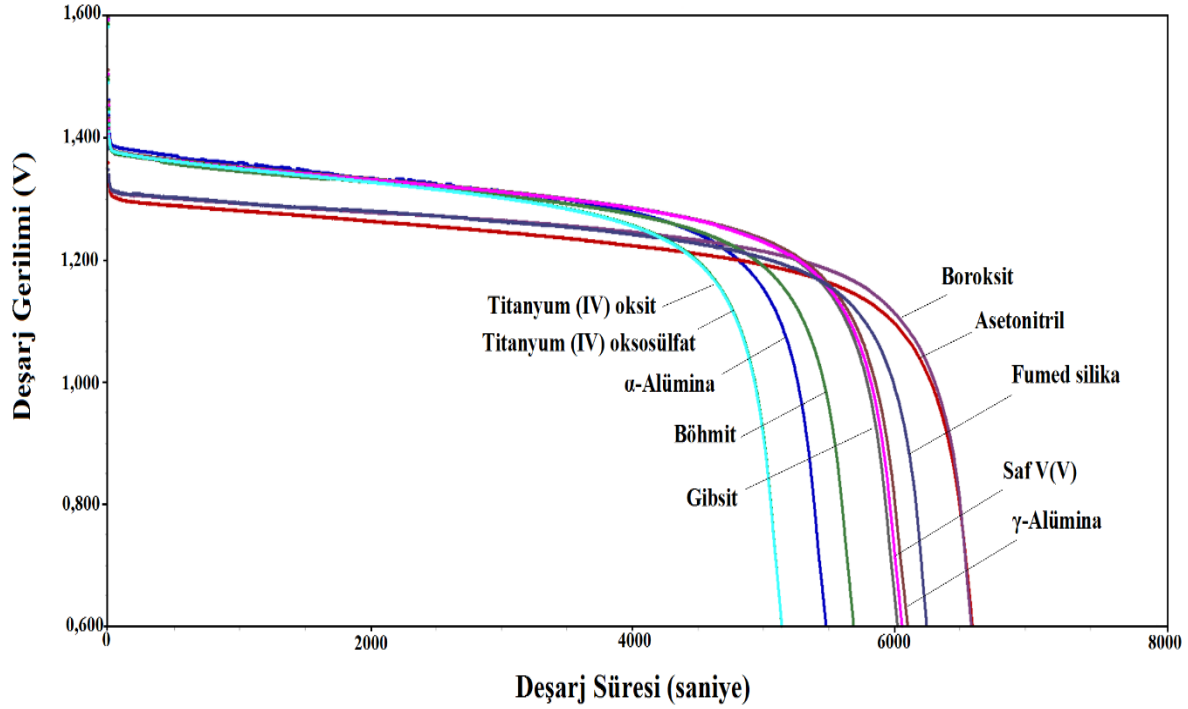
4.3. Katkı İçeren Elektrolit Sistemlerinin Şarj-Deşarj Analizleri ve Deşarj Kapasitelerinin Belirlenmesi

Miktar optimizasyonları yapılan ve çökme testlerine tabi tutulan katkı içeren ve içermeyen V(V) çözeltilerinin deşarj kapasitelerini belirlemek ve katkıların kapasiteye olan etkilerini incelemek amacıyla şarj-deşarj testleri yapılmış sistemlerin kapasite değerleri belirlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen deşarj kapasitesi değerleri Şekil 4.109'da gösterilmiştir. Katkı maddesi olarak fumed silika, γ -alümina, boroksit ve asetonytril içeren elektrolit sistemlerinin deşarj kapasitesi değerleri katkı içermeyen 0,75 M V(V) çözeltisine göre daha yüksek bir değerde gözlenmiştir (Şekil 4.109). Asetonytril katkısı dışında çökme testlerinde de olumlu sonuçlar gösteren diğer katkıların her türlü sıcaklık koşulunda çökme engelleyici ve kapasiteyi artırıcı ajan olarak kullanılabilecekleri öngörülmektedir. Diğer katkı maddelerinde elde deşarj kapasitesi değerleri katkı maddesi içermeyen sisteme yakın değerler olmakla birlikte daha düşük olarak ölçülmüşlerdir. α -Al₂O₃ dışında bu katkıların çökme engelleyici etkileri göz önüne alındığında ilgili maddelerin V(V) iyonunun çökmesini engelleyici ajanlar kullanılabilecekleri sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.109. Katkı maddeleri içeren ve içermeyen 0,75 M V(V) çözeltilerine ait deşarj kapasitesi değerleri

Katkı maddesi içeren ve içermeyen sistemlere ait deşarj gerilimine karşılık deşarj süresi eğrisi Şekil 4.110'da gösterilmiştir. 71,10 mAh ile en düşük deşarj kapasitesinin ölçüldüğü TiO_2 katkısı içeren V(V) çözeltisinde deşarj süresi 5143 saniye olmuş iken en yüksek kapasitenin ölçüldüğü asetonitril katkısı içeren sistemde bu süre 6598 saniye olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.110. Katkı maddeleri içeren ve içermeyen 0,75 M V(V) çözeltilerine ait potansiyele karşı deşarj süreleri eğrileri

Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin kütlece/hacimce optimum katkı miktarı oranları, deşarj potansiyeli ve deşarj kapasitesi değeleri Tablo 4.50'de gösterilmiştir. Fumed silika, asetonitril, boroksit ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katkıları kullanıldığında elde deşarj kapasitesi değeleri, G1 sisteminin deşarj kapasitesi değerinden yüksek bir değerdedir (Tablo 4.50). Kullanılan bu katkılar katkı maddesi/elektrot ve katkı maddesi/elektrolit etkileşimi ile sistemin deşarj kapasitesinin artmasını sağlamışlardır.

Tablo 4.50. Katkı maddeleri içeren derişik V(V) çözeltilerinin kütlece/hacimce optimum katkı miktarı oranları, deşarj potansiyeli ve deşarj kapasitesi değeleri

Parametre	Katkı maddesi miktarı (kütlece)	Katkı maddesi miktarı (hacimce)	Deşarj potansiyel (V)	Deşarj kapasitesi (mAh)
Batarya Tipi				
G1	0	0	1,55	85,43
G1+SiO ₂	%0,02	%40	1,56	89,09
G1+ α -Al ₂ O ₃	%0,004	%0,14	1,60	76,24
G1+TiO ₂	%0,004	%0,13	1,60	72,10
G1+B ₂ O ₃	%0,04	%2,2	1,54	91,16
G1+Asetonitril	%5,5	%1	1,56	91,71
G1+ γ -Al ₂ O ₃	%0,01	%0,36	1,60	86,19
G1+Gibsit	%0,008	%0,44	1,58	83,70
G1+Böhmit	%0,004	%0,17	1,57	79,56
G1+TiOSO ₄	%0,003	%0,25	1,58	71,27

5. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Sanayi devriminin başlangıcından günümüz bilgi toplumlarının oluşumuna kadar insanların enerjiye olan bağılılığı ve ihtiyacı her geçen gün daha da artmıştır. Gelişen teknolojiyle birlikte enerjiye olan bu bağımlılığın önümüzdeki dönemde artarak devam edeceği bir gerçeği oluşturmaktadır. Özellikle hayatımızı kolaylaştıran ve bizi kendilerine bağılı kılan teknolojik cihazlar ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir kısmını tüketmektedirler. İhtiyaç duyduğumuz enerjinin büyük kısmını karbon esaslı ve günün birinde tükenecek bir kaynaktan elde ettiğimizi düşündüğümüzde enerji arzının uzun vadede sürdürülebilirliği durumu büyük bir soru işareti oluşturmaktadır. Bu bağlamda sürdürülebilir enerji kaynaklarından (rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, v.b.) elde edilen enerji insanlığa önemli bir fırsat sunmaktadır. Bu kaynakların en önemli sorunları ise kesikli kaynaklar olmaları yani istenilen zamanlarda üretilmemeleridir. Bu sebeple bu kaynaklardan elde edilen enerjinin kimyasal enerji formuna dönüştürölüp yüksek verimle depo edilmesi ve ihtiyaç halinde tekrar kullanılma sunulabilmesi bu noktada önemli bir çalışma haline gelmektedir. Pil teknolojisinin tarihsel gelişimi düşünüldüğünde bu alanda kurşun asit aküler ve lityum esaslı

piller gibi teknolojik gelişmeler bize birçok alanda elektronik cihazların kullanımını sağlamışlardır. Ancak bu sistemlerin maliyetleri, kapasiteleri, sürdürülebilirlikleri ve çevreye olan etkileri düşünüldüğünde yeni teknolojilere ihtiyaç duyulduğu ortada olan bir başka gerçeği oluşturmaktadır. Yeni nesil enerji depolama sistemlerinden olan Vanadyum Redoks Batarya(VRB) sistemleri bu ihtiyacın karşılanması konusunda önemli bir alternatif sunmaktadır. Sistemin teknolojisi hala geliştirilme aşamasında olup ürüne dönüşme süreci Japonya ve Amerika gibi ülkelerde tamamlanmak üzeredir. Bu sebeple bu teknolojinin geliştirilmesi sürecinde ülkemizde bu alanda yol kat etmesi, geliştirilen teknolojinin pazar potansiyeli ve kullanım alanlarının genişliği düşünüldüğünde bize büyük bir avantaj sağlayacaktır. Bu tez çalışması kapsamında VRB sistemlerinin pozitif elektrolit bileşeni üzerinde farklı katkı maddelerinin etkileri incelenmiş ve bu kapsamda önemli sonuçlara ulaşılmıştır. VRB sistemlerinin pozitif elektrolit bileşenine katkı olarak fumed silika, TiO_2 , B_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, gipsit, böhmit, asetonitril ve $TiOSO_4$ maddelerinin kütlece/hacimce farklı oranları eklenmiş ve bu maddelerin optimum oranları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Asetonitril, boroksit, fumed (dumanlı) silika ve γ -alümina katkılarını içeren elektrolit sistemlerinde deşarj kapasitesi değerleri, katkı maddesi içermeyen elektrolit sisteminin (G1'in) kapasite değerinden yüksek bir değer olarak sırasıyla 91,71; 91,19; 89,09 ve 86,19 mAh olarak belirlenmiştir. Yine kullanılan katkıların optimum oranlarını içeren elektrolit sistemleri için -20, 25, 40 ve 60 °C'de çökme testleri yapılmış ve bu katkıların V(V) iyonunun çökme eğilimi üzerine olan etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Katkı maddesi olarak kullanılan fumed silika, TiO_2 , B_2O_3 , $\gamma-Al_2O_3$, gipsit, böhmit ve $TiOSO_4$ maddelerinin 40 °C'de ve daha yüksek sıcaklıklarda V(V) iyonunun termal kararlılığını artırdığı belirlenmiştir. Yapılan tez çalışması ile ülkemizde ilk kez VRB sisteminin elektrolit bileşeni üzerine bir tez çalışması gerçekleştirilmiş ve bu alanda ülkemizin ihtiyacı olan teknolojik bilgi ve tecrübenin artırılması sağlanmıştır. Ülkemizin enerji ve enerji teknolojilerinde dünya genelinde üstün bir statü elde etmesi ve bu alanda teknoloji ihraç eden bir konuma yükselmesi gelecekte yaşanacak olan olası enerji sorunlarının aşılmasında bize önemli bir avantaj sağlayabilecektir.

KAYNAKLAR

- Berndt, D. 2003. *Maintenance-free batteries: lead-acid, nickel/cadmium, nickel/metal hydride*. (3. baskı) England: Research Studies Press Ltd.
- Brooker, R.P., Bell, C.J., Bonville, L.J., Kunz, H.R., Fenton, J.M. 2015. Determining vanadium concentrations using the UV-vis response method. *J. Electrochem. Soc.*, 162(4), A608-A613.
- Chieng, S.C. 1993. *Membrane processes and membrane modification for redox flow battery application*. Doktora Tezi. Sydney: University of New South Wales.
- Choo, H., Kinumoto, T., Jeong, S., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z. (2007). Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.*, 154(10), B1017-B1023.
- Ehrlich, G.M. (2001). Lithium-ion batteries. D. Linden ve T. B. Reddy (Eds.), *Handbook of batteries* içinde (s. 35.1-35.94) New York: Pub. McGraw Hill.
- Enos, D.G. (2015). Lead-acid batteries for medium and large-scale energy storage. C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim (Eds.), *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage: types and applications* içinde (s. 57-71). United Kingdom: Elsevier Ltd.
- Gao, C., Wang, N., Peng, S., Liu, S., Lei, Y., Liang, X., Zeng, S., Zi, H. (2013). Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, 88, 193– 202.
- Gençten, M. (2013). *Kurşun-asit akülerin performanslarının artırılması*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- Gençten, M., Dönmez, K.B., Şahin, Y., Pekmez, K., Suvacı, E. (2014). Voltammetric and electrochemical impedimetric behavior of silica-based gel electrolyte for valve-regulated lead-acid battery. *J. Solid State Chem.*, 18(9), 2469–2479.
- Gençten, M., Gürsu, H. ve Şahin, Y. (2016). Electrochemical investigation of the effects of V(V) and sulfuric acid concentrations on positive electrolyte for vanadium redox flow battery. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 41(23), 9868-9875.

- Gençten, M., Gürsu, H. ve Şahin, Y. (2017a). Anti-precipitation effects of TiO_2 and TiOSO_4 on positive electrolyte of vanadium redox battery. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.111
- Gençten, M., Gürsu, H. ve Şahin, Y. (2017b). Effect of α - and γ -alumina on the precipitation of positive electrolyte in vanadium redox battery. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.049
- He, Z., Chen, L., He, Y., Chen, C., Jiang, Y., He, Z., Liu, S. (2013a). Effect of In^{3+} ions on the electrochemical performance of the positive electrolyte for vanadium redox flow batteries. *Ionics*, 19(12), 1915–1920.
- He, Z., Liu, J., Han, H., Chen, Y., Zhou, Z., Zheng, S., Lu, W., Liu, S., He, Z. (2013b). Effects of organic additives containing $-\text{NH}_2$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ on electrochemical properties of vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, 106, 556– 562.
- Herr, T., Noack, J., Fischer, P., Tübe, J. (2013). 1,3-Dioxolane, tetrahydrofuran, acetylacetone and dimethyl sulfoxide as solvents for non-aqueous vanadium acetylacetonate redox-flow-batteries. *Electrochim. Acta*, 113, 127– 133.
- Hickner, M.A., Ghassemi, H., Kim, Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. (2004). Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev.*, 104, 4587-4612.
- Huang, F., Zhao, Q., Luo, C., Wang, G., Yan K., Luo D. (2012). Influence of Cr^{3+} concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries. *Chin. Sci. Bull.*, 57(32), 4237-4243.
- Huang, Z. ve Du, G. (2015). Nickel-based batteries for medium-and large-scale energy storage. C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim (Eds.), *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage: types and applications* içinde (s. 73-90). United Kingdom: Elsevier Ltd.
- IEA, (2015). *Key world energy statistics*. International Energy Agency
- Kazacos M. ve Skyllas-Kazacos, M. (2006). High energy density vanadium electrolyte solutions, methods of preparation thereof and all-vanadium redox cells and batteries containing high energy vanadium electrolyte solutions. A.B.D. Patent No: 7078123.

- Kazacos, M. ve Skyllas-Kazacos, M. (2000). Stabilized electrolyte solutions, methods of preparation thereof and redox cells and batteries containing stabilized electrolyte solutions. A.B.D. Patent No: 6143443.
- Kazacos-Skyllas, M. ve Banzato, A. (2002). Gelled electrolyte vanadium battery. WO Patent No:2002011227 A1.
- Kim, H.S. (2011). Electrochemical properties of graphite-based electrodes for redox flow batteries. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32(2), 571-575.
- Largent, R., Skyllas-Kazacos, M. ve Chieng, J. (1993). Improved PV system performance using vanadium batteries. *Proceedings IEEE, 23rd Photovoltaic Specialists Conference*, Louisville, Kentucky, May 1993, pp. 1119-1124. ISBN: 0-7803-1220-1.
- Li, L.Y., Kim, S., Wang, W., Vijayakumar, M., Nie, Z.M., Chen, B.W., Zhang, J.L., Xia, G.G., Hu, J.Z., Graff, G., Liu, J. ve Yang Z.G. (2011a). A stable vanadium redox flow battery with high energy density for large-scale energy storage. *Adv. Energy Mater.*, 1, 394–400.
- Li, S., Huang, K., Liu, S., Fang, D., Wu, X., Lu, D., Wu, T. (2011b). Effect of organic additives on positive electrolyte for vanadium redox battery. *Electrochim. Acta*, 56, 5483–5487.
- Liang, X., Peng, S., Lei, Y., Gao, C., Wang, N., Liua, S. ve Fang, D. (2013). Effect of L-glutamic acid on the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, 95, 80-86.
- Linden D. (2001). Basic concepts. D. Linden ve T. B. Reddy (Eds.), *Handbook of batteries* içinde (s. 1.1-1.18) New York: Pub. McGraw Hill.
- Lu, X. ve Yang, Z. (2015). Molten salt batteries for medium- and large-scale energy storage. C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim (Eds.), *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage: types and applications* içinde (s. 91-124). United Kingdom: Elsevier Ltd.
- Madic, C., Begun, G.M., Hahn, R.L., Launay, J.P., Thiessn, W.E. (1984). Dimerization of aquadioxovanadium (V) ion in concentrated perchloric and sulfuric acid media. *Inorg. Chem.*, 23, 469-476.

- McHale, J. M., Navrotsky, A., Perrotta, A. J. (1997). Effects of increased surface area and chemisorbed H₂O on the relative stability of nanocrystalline γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃. *J. Phys. Chem. B*, 101(4), 603-613.
- Özcan, A. (2010). Polarografi ve voltametrik yöntemler. S.E. Diltemiz (Ed.), *Aletli analiz labaratuari* içinde (s. 234-259). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları.
- Park, S., Shim, J., Yang, J., Jin, C., Lee, B.S., Lee, Y.S., Shin, K.H., Jeon, J.D. (2014). Effect of inorganic additive sodium pyrophosphate tetrabasic on positive electrolytes for a vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, 121, 321– 327.
- Peng, S., Wang, N., Gao, C., Lei, Y., Liang, X., Liu, S., Liu Y. (2012). Stability of positive electrolyte containing trishydroxymethyl aminomethane additive for vanadium redox flow battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 4388 – 4396.
- Peryea, F. J., Kittrick J. A. (1988). Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite, and diaspore at standart state conditions. *Clay. Clay Miner.*, 36(5), 391-396.
- Plante G. (1860). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 50 (1860) 640–642.
- Price, A., Bartley, S., Male, S. ve Cooley, G. (1999). A novel approach to utility-scale energy storage. *Power Eng. J.* 13(3), 122–129.
- Rahman, F. ve Skyllas-Kazacos M. (2009). Vanadium redox battery: positive half-cell electrolyte studies. *J. Power Sources*, 189(2), 1212–1219.
- Rahman, F. ve Skyllas-Kazacos, M. (1998). Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions. *J. Power Sources*, 72(2), 105-110.
- Remick, R.J. ve Ang, P. (1984). Ion selective membrane separate anolyte and catholyte. A.B.D. Patent No: 4485154
- REN21, (2016). *Renewables 2016 global status report*. Renewable Energy Policy Network For The 21st Century
- Roe, S., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. (2016). A high energy density vanadium redox flow battery with 3 M vanadium electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 163(1), A5023-A5028.
- Rychcik, M. ve Skyllas-Kazacos, M. (1987). Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell. *J.Power Sources*, 19(1), 45-54.

- Salkind, A.J., Cannone, A.G. ve Trumbure, F.A. (2001). Lead-acid batteries. D. Linden ve T. B. Reddy (Eds.), *Handbook of batteries* içinde (s. 23.1-23.88) New York: Pub. McGraw Hill.
- Shibata, T., Kumamoto, T., Nagaoka, Y., Kawase, K., Yano, K. 2013. Redox flow batteries for the stable supply of renewable energy. *SEI Technical Review*, Number 76, pp. 14-22.
- Shinkle, A.A., Pomaville, T.J., Sleightholme, A.E.S., Thompson, L.T. ve Monroe, C.W. (2014). Solvents and supporting electrolytes for vanadium acetylacetonate flow batteries. *J. Power Sources*, 248, 1299-1305.
- Shukla, A.K., Venugopalan, S. ve Hariprakash, B. (2001). Nickel-based rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 100(1-2), 125-148.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. (Çev: Kılıç, E., F. Köseoğlu ve H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık.
- Skyllas-Kazacos, M. (1988). All-vanadium redox battery. A.B.D. Patent No: 4786567.
- Skyllas-Kazacos, M. (2003). Stabilized vanadium electrolyte solutions for all-vanadium redox cells and batteries. A.B.D. Patent No: 6562514.
- Skyllas-Kazacos, M. ve Grossmith, F. (1987). Efficient vanadium redox flow cell. *J. Electrochem. Soc.*, 134(12), 2950-2953.
- Skyllas-Kazacos, M. ve McCann, J.F. (2015). Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium-and large-scale energy storage. C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim (Eds.), *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage: types and applications* içinde (s. 329-386). United Kingdom: Elsevier Ltd.
- Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M.H., Hajimolana, S.A., Mjalli, F.S., Saleem M. (2011). Progress in flow battery research and development. *J. Electrochem. Soc.*, 158(8), R55–R79.
- Skyllas-Kazacos, M., Peng, C. ve Cheng, M. (1999). Evaluation of precipitation inhibitors for supersaturated vanadyl electrolytes for the vanadium redox battery. *Electrochem. Solid St.*, 2(3), 121-122.
- Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R.G., Fane, A.G. (1986). New all-vanadium redox flow cell. *J. Electrochem. Soc.*, 133(5), 1057-1058.

- Tantichanakul, T., Chailapakul, O., Tantavichet, N. (2011). Gelled electrolytes for use in absorptive glass mat valve-regulated lead-acid (AGM VRLA) batteries working under 100% depth of discharge conditions. *J. Power Sources*, 196(20), 8764–8772.
- Walsh, F. (2001). Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure Appl. Chem.*, 73(12), 1819–1837.
- Wang, C., Xu, Y., Fang, Y., Zhou M., Liang L., Singh S., Zhao, H., Schober A., Lei, Y. (2015). Extended π -conjugated system for fast-charge and –discharge sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 3124–3130.
- Wang, G., Chen, J., Wang, X., Tian, J., Kang, H., Zhu, X., Zhang, Y., Liu, X., Wang, R. (2014). Study on stabilities and electrochemical behavior of V(V) electrolyte with acid additives for vanadium redox flow battery. *J. Energy Chem.*, 23(1), 73–81.
- Wang, G., Chen, J., Wang, X., Tian, J., Kang, H., Zhu, X., Zhang, Y., Liu, X., Wang, R. (2013). Influence of several additives on stability and electrochemical behavior of V(V) electrolyte for vanadium redox flow battery. *J. Electroanal. Chem.*, 709, 31–38.
- Wen, Y., Zhang, H., Qian, P., Zhao, P., Zhou, H., Yi, B. (2006). Investigations on the electrode process of concentrated V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 22(4), 403–408.
- Wu, X., Liu, S., Wang, N., Peng, S., He, Z. (2012). Influence of organic additives on electrochemical properties of the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta*, 78, 475– 482.
- Yoon, A.K., Noh H.S. ve Yoon, Y.S. (2016). Analysis of vanadium redox flow battery cell with superconducting charging system for solar energy. *Electric. Electron. Eng.*, 6(1), 1–5.
- Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L., Xing, L. (2010). Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon*, 48(11), 3079–3090.
- Zhang, D., Liu, Q. ve Li Y. (2014). Design of flow battery. F. Shi (Ed.), *Reactor and process design in sustainable energy technology* içinde (s. 61–97).
- Zhang, D., Liu, Q., Shi, X., Li, Y. (2012). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate and 1-ethyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids as supporting electrolytes for non-aqueous vanadium redox flow batteries. *J. Power Sources*. 203, 201–205.

- Zhang, J., Li, L., Nie, Z. Chen, B., Vijayakumar, M., Kim, S., Wang, W., Schwenzer, B., Liu, J., Yang, Z. (2011). Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 41(10), 1215–1221.
- Zhang, W., Xi, J., Li, Z., Zhou, H., Liu, L., Wu, Z., Qiu, X. (2013). Electrochemical activation of graphite felt electrode for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple application. *Electrochim. Acta*, 89, 429-435.