

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İÇEREN YENİ NESİL REDOKS
AKIŞKAN BATARYA SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Nilüfer KOÇYİĞİT

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Eş Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Haziran, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İÇEREN YENİ NESİL REDOKS
AKIŞKAN BATARYA SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Nilüfer KOÇYİĞİT tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ, Üye
Hacettepe Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Yücel ŞAHİN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İçeren Yeni Nesil Redoks Akışkan Batarya Sistemlerinin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Nilüfer KOÇYİĞİT

İmza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2019-3660 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme...

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, önerileri ve yol göstericiliği ile her türlü imkânı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda emeği geçen ve çalışmalarımda desteğini esirgemeyen eş danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince tez izleme komitesi jürimde bulunan, görüş ve önerileriyle çalışmalarına destek veren Sayın Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarımın karakterizasyonunda gerekli olan SEM analizlerini yapan ve bu süreçte desteğini esirgemeyen Öğr. Gör. Melih Beşir ARVAS'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında birlikte çalıştığım Esra Buğçe KARATAŞ ÖZKARACA, Evridiki Pingo, Neşe AKSEL, Ayşe Vidat KESKİN, Betül OK arkadaşlarıma, Elektroanalitik grubumuza ve ismini anamadığım arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ederim. Her türlü desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Gökçe BAYINDIRLI, Zehra KÖSE, Esmahan KARADENİZ ve Büşra ARVAS'a da ayrıca teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemde çok büyük emeği bulunan, maddi ve manevi her türlü sıkıntılarıma paylaşarak desteğini esirgemeyen AİLEME sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Nilüfer KOÇYİĞİT

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xxii
ÖZET	xxvi
ABSTRACT	xxvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 ENERJİ	6
2.1 Global Enerji Kaynakları ve Enerji Talebi	6
2.1.1 Fosil yakıtlar.....	6
2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	7
2.2 Elektrokimyasal Prensipler Ve Reaksiyonlar	8
2.3 Elektroanalitik Yöntemler	9
2.4 Bataryaların Tarihçesi	10
2.4.1 Birincil (Primer) Piller	11
2.4.2 İkincil (Sekonder) Piller	11
2.5 Redoks Akışkan Bataryalar	21
2.5.1 Vanadyum Redoks Akışkan Batarya ve Fonksiyonları	25
2.5.2 Çinko – Bromür Redoks Akışkan Batarya.....	32
2.5.3 Polisülfür Bromür Redoks Akışkan Batarya.....	33
3 MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1 Voltametri	34
3.1.1 Dönüşümlü Voltametri	34
3.1.2 Diferansiyel Puls Voltametri	35

3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	35
3.2.1 Çözelti Direnci	37
3.2.2 Yük Transfer Direnci	37
3.2.3 Çift Tabaka Kapasitansı	37
3.2.4 Warburg Empedansı	38
3.3 Kullanılan Cihazlar	38
3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu	41
3.4 Kullanılan Kimyasal ve Elektrotlar	42
3.5 Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması	44
3.5.1 Sülfürik Asit Ortamında Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması	44
3.5.2 Hidroklorik Asit Ortamında Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması	46
3.5.3 Şarj-Deşarj Testi İçin Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması	47
3.6 Şarj Deşarj Testleri	49
3.7 Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu	49
4 SONUÇ VE ÖNERİLER	50
4.1 Elektrolit Çözeltilerinin Diferansiyel Puls Voltametrisi ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemleri ile Elektrokimyasal Karakterizasyonları	50
4.2 V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İçeren Elektrolit Sistemlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	51
4.2.1 Vanadyum, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	51
4.2.2 Kobalt, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	63
4.2.3 Krom, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	70
4.2.4 Seryum, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	77
4.2.5 Demir, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	85
4.2.6 Mangan, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	97
4.2.7 Kalay, H ₂ SO ₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu	111
4.3 V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İyonlarının Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi	123

4.3.1 Vanadyum İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi	124
4.3.2 Kobalt İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi.....	127
4.3.3 Krom İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi	129
4.3.4 Seryum İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi.....	130
4.3.5 Demir İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi	131
4.3.6 Mangan İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi	135
4.3.7 Kalay İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi	139
4.4 Karbon Esaslı Elektrotların Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	142
4.4.1 Karbon Esaslı Elektrotların Vanadyum ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	142
4.4.2 Karbon Esaslı Elektrotların Kobalt ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	145
4.4.3 Karbon Esaslı Elektrotların Krom ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	147
4.4.4 Karbon Esaslı Elektrotların Seryum ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	149
4.4.5 Karbon Esaslı Elektrotların Demir ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	151
4.4.6 Karbon Esaslı Elektrotların Mangan ve Sülfürik Asit İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	154
4.4.7 Karbon Esaslı Elektrotların Kalay ve Sülfürik Asit İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	159
4.5 Redoks Çiftlerinin Oluşturulması ve Şarj-Deşarj Testleri	163
4.5.1 Vanadyum/Kobalt Batarya Çalışmaları	163
4.5.2 Kobalt/Krom Batarya Çalışmaları	166
4.5.3 Krom/Seryum Batarya Çalışmaları	169
4.5.4 Demir/Kobalt Batarya Çalışmaları	173

4.5.5 Mangan/Kobalt Batarya Çalışmaları	176
4.5.6 Kalay/Kobalt Batarya Çalışmaları	179
KAYNAKÇA	184
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	192

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
Cu	Bakır
Br	Brom
Zn	Çinko
C_{dl}	Çift Tabaka Kapasitansı
Fe	Demir
Ω	Direnç
g	Gram
v	Hız
H	Hidrojen
OH^-	Hidroksit
H_3O^+	Hidronyum
Cd	Kadmiyum
Sn	Kalay
CO_2	Karbon dioksit
kW	Kilowatt
Co	Kobalt
Cr	Krom
Pb	Kurşun
PbO_2	Kurşun(IV) Oksit
$PbSO_4$	Kurşun(II) Sülfat
L	Litre
Li	Lityum
Mn	Mangan
MnO_2	Mangan(IV) Oksit
μ	Mikro
mA	Miliamper
M	Molar
nm	Nanometre
$Ni(OH)_2$	Nikel(II) Hidroksit
R_s	Ohmik/Çözelti Direnci

E	Potansiyel
Pt	Platin
s	Saniye
°C	Santigrat Derece
Ce	Seryum
H ₂ O	Su
SO ₄ ²⁻	Sülfat
mV.s ⁻¹	Tarama Hızı
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
V	Volt
~	Yaklaşık Değer
R _{ct}	Yük Transfer Direnci
W	Warburg Empedansı
W	Watt
Wh	Watt saat

KISALTMA LİSTESİ

Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
CV	Dönüşümlü Voltametri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametri
EES	Elektrik Enerjisi Depolama Sistemi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
ICB	Demir Krom Redox Akışkan Batarya
Li-İyon	Lityum-İyon Piller
Na-S	Sodyum-Sülfür Piller
Ni-Cd	Nikel-Kadmiyum Piller
Ni-Fe	Nikel-Demir Piller
Ni-MH	Nikel-Metal Hidrür Piller
Ni-Zn	Nikel-Çinko Piller
PSB	Polisülfür Bromür Batarya
RFB	Redoks Akışkan Batarya
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SOC	Batarya Şarj Durumu
UNSW	New South Wales Üniversitesi
VRB	Vanadyum Redoks Akışkan Batarya
Zn-Br	Çinko Bromür Piller

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.2 Basit bir pil hücresi	11
Şekil 2.3 a) Gaston Plante'nin Portresi ve b) paralel bağlanmış bir dizi dokuz hücre içeren ilk şarj edilebilir kurşun asit batarya.....	17
Şekil 2.4 Li pillerin şematik gösterimi ve çalışma prensipleri a) Şarj edilebilir Li-metal pil (Li yüzeyindeki dendrit oluşumunun görüntüsü, doğrudan yerinde alınan SEM ölçümlerinden) ve b) Şarj Edilebilir Li-iyon pil....	21
Şekil 2.5 Yayın sayısı (“redox flow” başlığında Web of Science ile araştırma; Mayıs 2021).....	23
Şekil 2.6 Dünyada redoks akışkan batarya ile ilgili başvurulmuş patentlerin gelişimi (Mayıs 2021)	23
Şekil 2.7 Farklı ülkelerde redoks akışkan ile ilgili patentler (Mayıs 2015)	24
Şekil 2.8 a) Regenesys polisülfid akışkan batarya kurulumu ve b) Sumitomo Yokohama Works'te 1 MW/5 MWh akışkan batarya sisteminin entegrasyonu	25
Şekil 2.9 Vanadyum redoks akışkan bataryanın çalışma prensibi.....	26
Şekil 3.1 Voltametriye kullanılan ve voltajın zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri	34
Şekil 3.2 Dönüşümlü voltametriye a) çalışma elektroduna uygulanan doğrusal gerilim ve b) elde edilen dönüşümlü voltamogram.	35
Şekil 3.3 Difüzyonlu redoks sistemi için karmaşık düzlem (Nyquist) grafiği	37
Şekil 3.4 Dönüşümlü şarj deşarj testlerinde kullanılan a) batarya sistemi ve b) peristaltik pompa	39
Şekil 3.5 Dönüşümlü şarj deşarj testlerinde kullanılan batarya sisteminin bileşenleri	39
Şekil 3.6 Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi çalışmalarında kullanılan Autolab PGSTAT128 N Potantiyostat/Galvanostat cihazı....	40
Şekil 3.7 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj deşarj testleri çalışmalarında kullanılan Gamry Reference 3000 Potantiyostat/Galvanostat cihazı.....	40
Şekil 3.8 Vanadyumun elektrolizinde kullanılan deney düzeneği	41
Şekil 3.9 SEM mikroskopunun bileşenlerinin şeması	42

Şekil 3.10 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan a) çalışma elektrodu (grafit kalem ucu elektrot), b) referans elektrot (Ag/AgCl) ve c) karşıt elektrot (Pt tel)	43
Şekil 3.11 Sülfürik asit çözeltisinde hazırlanan elektrolit çözeltileri	45
Şekil 4.1 Elektrokimyasal empedans spektrumlarını fit etmede kullanılan eşdeğer devre.....	51
Şekil 4.2 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	53
Şekil 4.2 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)	54
Şekil 4.3 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	56
Şekil 4.4 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	59
Şekil 4.5 5.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	61
Şekil 4.6 0.2 M Co(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	65
Şekil 4.7 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Co(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	67
Şekil 4.8 4.0 M HCl çözeltisinden ve 0.2 M Co ²⁺ iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen diferansiyel puls voltamogramları	70
Şekil 4.9 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b)	

- katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları72
- Şekil 4.10** 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Cr(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları74
- Şekil 4.11** 5.0 M HCl çözeltisinden ve 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen diferansiyel puls voltamogramları77
- Şekil 4.12** 0.2 M Ce(III) iyonunun farklı derişimlerde (0.5-4.5 M) H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları79
- Şekil 4.13** 4.0 M H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.05-0.20 M) Ce(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları82
- Şekil 4.14** 0.2 M Ce(III) iyonu içeren ve içermeyen 5.0 M HCl çözeltisinden elde edilen diferansiyel puls voltamogramları85
- Şekil 4.15** 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları87
- Şekil 4.16** 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları.....89
- Şekil 4.17** 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları92
- Şekil 4.18** 4.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları.....95
- Şekil 4.19** 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ çözeltilerinde elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve

pik redoks kapasitesi eğrileri ve d) elektrokimyasal empedans spektrumları	99
Şekil 4.20 2.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) dönüşümlü voltamogramları, c) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve d) elektrokimyasal empedans spektrumları.....	101
Şekil 4.21 5.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları ve b) elektrokimyasal empedans spektrumları	104
Şekil 4.22 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	106
Şekil 4.23 1.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) dönüşümlü voltamogramları, c) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve d) elektrokimyasal empedans spektrumları.....	109
Şekil 4.24 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) DPV ile derişimi optimizasyonu voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrilerive c) elektrokimyasal empedans spektrumları	112
Şekil 4.25 2.0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) dönüşümlü voltamogramları, c) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	115
Şekil 4.26 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları	118
Şekil 4.27 2.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) dönüşümlü voltamogramları, c) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve d) elektrokimyasal empedans spektrumları.....	121
Şekil 4.28 0.3 M V ³⁺ çözeltisinin 4.0 M H ₂ SO ₄ içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	125

Şekil 4.29 0.3 M V^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	125
Şekil 4.30 0.2 M V^{3+} iyonu ve farklı derişimlerde HCl içeren elektrolit çözeltilerine ait dönüşümlü voltamogramlar a) 1.0 M; 2.0 M ve 3.0 M HCl derişimi ve b) 1.0 M; 2.0 M, 3.0 M ve 4.0 M HCl derişimi	126
Şekil 4.31 0.2 M Co^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	128
Şekil 4.32 0.2 M Co^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği.....	128
Şekil 4.33 0.2 M Cr^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	129
Şekil 4.34 0.2 M Cr^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	130
Şekil 4.35 0.2 M Ce^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	131
Şekil 4.36 0.2 M Ce^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği.....	131
Şekil 4.37 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	132
Şekil 4.38 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	133
Şekil 4.39 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	134
Şekil 4.40 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	134

Şekil 4.41 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 2.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	135
Şekil 4.42 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 2.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	136
Şekil 4.43 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 5.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	137
Şekil 4.44 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 1.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akımı değerlerinin tarama hızının kareköküne karşılık grafiği	138
Şekil 4.45 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 1.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	138
Şekil 4.46 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	139
Şekil 4.47 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 2.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	140
Şekil 4.48 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 2.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	141
Şekil 4.49 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 2.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği	141
Şekil 4.50 Kalem ucu elektrodun 0.3 M V^{3+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	143
Şekil 4.51 a) Kalem ucu elektrodun ve b) vanadyum içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	144
Şekil 4.52 Kalem ucu elektrodun 0.3 M V^{3+} iyonu içeren ve 2.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	144

Şekil 4.53 a) Kalem ucu elektrodun ve b) vanadyum içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	145
Şekil 4.54 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Co^{2+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	146
Şekil 4.55 a) Kalem ucu elektrodun ve b) kobalt içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	147
Şekil 4.56 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Cr^{3+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	148
Şekil 4.57 a) Kalem ucu elektrodun ve b) krom içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	149
Şekil 4.58 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Ce^{3+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	150
Şekil 4.59 a) Kalem ucu elektrodun ve b) seryum içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	151
Şekil 4.60 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	152
Şekil 4.61 a) Kalem ucu elektrodun ve b) demir içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	153
Şekil 4.62 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren ve 4.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	153
Şekil 4.63 a) Kalem ucu elektrodun ve b) demir içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	154
Şekil 4.64 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren ve 2.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	155
Şekil 4.65 a) Kalem ucu elektrodun ve b) mangan içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	156
Şekil 4.66 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren ve 5.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	157
Şekil 4.67 a) Kalem ucu elektrodun ve b) mangan içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	157

Şekil 4.68 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren ve 1.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	158
Şekil 4.69 a) Kalem ucu elektrodun ve b) mangan içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri.....	159
Şekil 4.70 Kalem ucu elektrodun 0.025 M Sn^{2+} iyonu içeren ve 2.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları..	160
Şekil 4.71 a) Kalem ucu elektrodun ve b) kalay içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri.....	161
Şekil 4.72 Kalem ucu elektrodun 0.025 M Sn^{2+} iyonu içeren 2.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları	162
Şekil 4.73 a) Kalem ucu elektrodun ve b) kalay içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri.....	162
Şekil 4.74 0.2 M V^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{2+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları	164
Şekil 4.75 a) V/Co sulu redoks batarya sistemine ait ilk 3 şarj - deşarj eğrisi ve b) ilk 3 deşarj eğrisi.....	165
Şekil 4.76 0.2 M Cr^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{2+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları	167
Şekil 4.77 1.0 M Cr(III) ve 1.0 Co(II) iyonlarının 4.0 M H_2SO_4 çözeltilerinden elde edilen a) şarj ve b) deşarj eğrileri	169
Şekil 4.78 0.2 M Cr^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Ce^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları	170
Şekil 4.79 0.2 M Ce(III) ve 0.2M Cr(III) iyonlarının 4.0 M H_2SO_4 çözeltilerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri	172
Şekil 4.80 0.2 M Fe^{2+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{2+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları	174
Şekil 4.81 1.0 M Fe(III) ve 1.0 M Co(III) iyonlarının 4.0 M H_2SO_4 çözeltilerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri	175
Şekil 4.82 0.5 M Mn^{2+} (2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{3+} (2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları	177
Şekil 4.83 0.5 M Mn(II) ve 0.5 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H_2SO_4 çözeltilerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri	178
Şekil 4.84 0.025 M Sn^{4+} (2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{2+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları	180

Şekil 4.85 0.025 M Sn(IV) ve 0.050 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri181

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Uygulama yöntemine/ortamına göre sınıflandırılmış çeşitli enerji depolama teknikleri	8
Tablo 2.2 Farklı pil türlerinin önemli avantajları ve dezavantajları	14
Tablo 2.3 Vanadyum redoks akışkan bataryanın şarj deşarj reaksiyonları	27
Tablo 3.1 Çalışılan yöntem/Kullanılan cihaz	38
Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar	42
Tablo 3.3 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlar	43
Tablo 3.4 Elektrolit çözeltilerinde kullanılan tuzlar ve incelenen iyon dönüşümleri	44
Tablo 3.5 Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzların sülfürik asit/elektroaktif iyon derişimleri	45
Tablo 3.6 Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, incelenen iyon dönüşümleri ve hidroklorik asit/elektroaktif iyon derişimleri	47
Tablo 3.7 Şarj/deşarj çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, çalışılan iyon dönüşümleri ve sülfürik asit/elektroaktif iyon derişimleri	48
Tablo 4.1 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri	54
Tablo 4.2 4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri	57
Tablo 4.3 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri	60
Tablo 4.4 5.0 M HCl çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri	63
Tablo 4.5 0.2 M Co(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri	66
Tablo 4.6 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Co(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri	69
Tablo 4.7 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 çözeltilerinden elde R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedans değerleri	73

Tablo 4.8 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Cr(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri	76
Tablo 4.9 0.2 M Ce(III) iyonunun farklı derişimlerde (0.5-4.5 M) H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	81
Tablo 4.10 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.05-0.20 M) Ce(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	84
Tablo 4.11 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	88
Tablo 4.12 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	91
Tablo 4.13 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	94
Tablo 4.14 4.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri	97
Tablo 4.15 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0 M-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri	100
Tablo 4.16 2.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri	103
Tablo 4.17 5.0 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1 M-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	105
Tablo 4.18 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	108
Tablo 4.19 1.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri	111
Tablo 4.20 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri	114
Tablo 4.21 2.0 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R _s , R _{ct} , C _{dl} ve W empedansı değerleri.....	117

Tablo 4.22 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri.....	119
Tablo 4.23 2.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri.....	123
Tablo 4.24 0.3 M V(III) ve 0.2 M Co(II) iyonlarının 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri.....	166
Tablo 4.25 0.2 M Cr(III) ve 0.2 M Co(II) iyonlarının 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri.....	168
Tablo 4.26 0.2 M Cr(III) ve 0.2 M Ce(II) iyonlarının 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri.....	172
Tablo 4.27 1.0 M Fe(III) ve 1.0 M Co(II) iyonlarının 4.0 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri.....	175
Tablo 4.28 0.5 M Mn(II) ve 0.5 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri.....	178
Tablo 4.29 0.025 M Sn(IV) ve 0.025 M Co(III) 2.0 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri	181

V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn Ve Sn İçeren Yeni Nesil Redoks Akışkan Batarya Sistemlerinin Araştırılması

Nilüfer KOÇYİĞİT

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Bu tez çalışması ile yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanmasına olanak sağlayacak, mevcut olarak kullanılan kurşun-asit aküler, lityum-iyon piller gibi enerji depolama sistemlerine alternatif olabilecek yeni nesil enerji depolama sistemleri geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, vanadyum redoks akışkan bataryalardaki gibi çökme sorunu olmayan ve yüksek hücre potansiyeline sahip V/Co, Cr/Co, Cr/Ce, Fe/Co, Mn/Co ve Sn/Co redoks çiftlerini içeren akışkan redoks batarya sistemleri oluşturulmuş ve literatüre kazandırılmıştır. Bu kapsamda, çalışma elektrotu olarak grafit esaslı kalem ucu elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Sülfürik ve hidroklorik asit çözeltilerinde, farklı yükseltgenme basamağına sahip vanadyum, kobalt, krom, seryum, demir, mangan ve kalay iyonlarının elektrokimyasal davranışları diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak incelenerek asit ve etkin iyon derişim optimizasyonları yapılmıştır. Her bir elektrolit bileşeni için kütle aktarım türleri dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Çalışma elektrotunun 200 voltametrik döngü boyunca kararlılıkları incelenmiş ve elektrotların yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimler ise taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Karbon keçe elektrot kullanılarak dönüşümlü şarj/deşarj testleri ile oluşturulan bataryanın şarj/deşarj potansiyelleri, kapasiteleri, enerji/kulomb/voltaj verimleri hesaplanmıştır

Bu çalışma sonunda, her bir redoks çifti için elde edilen hücre potansiyeli vedeşarj kapasitesi değerleri; V/Co için 2.35 V ve 430.1 mAh, Cr/Co için 1.40 V ve 682.5 mAh, Cr/Ce için 1.60 V ve 421 μ Ah, Fe/Co için 1.5 V ve 180.6 mAh, Mn/Co için 2.10 V ve 9.890 mAh, ve Sn/Co için 1.80 V ve 4.096 mAh'dir.

Anahtar Kelimeler: Redoks akışkan batarya, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, dönüşümlü şarj-deşarj testi, enerji depolama sistemleri.

Investigation of New Generation Redox Flow Battery Systems Containing V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn and Sn

Nilüfer KOÇYİĞİT

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Yücel SAHİN

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Metin GENÇTEN

With this thesis, new generation energy storage systems have been developed that will allow the storage of energy obtained from renewable energy sources and that can be an alternative to currently used energy storage systems such as lead-acid batteries and lithium-ion batteries. In this thesis, flow redox battery systems containing V/Co, Cr/Co, Cr/Ce, Fe/Co, Mn/Co and Sn/Co redox couples with high cell potential without any risk of collapse (as it is the case in vanadium redox flow batteries) have been developed and added to the literature. Within this scope was graphite-based pencil electrode used as the working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode and Pt wire as the counter electrode. Electrochemical behavior of vanadium, cobalt, chromium, cerium, iron, manganese and tin ions in sulfuric and hydrochloric acid solutions were analyzed using differential pulse voltammetry (DPV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods, and acid and effective ion concentration optimizations were made. The mass transfer types for each electrolyte component were determined using the cyclic voltammetry (CV) method. The stability of the working electrode over 200

voltammetric cycles were subject to analysis, and the changes in the surface morphology of the electrodes were examined using a scanning electron microscope (SEM). The charge/discharge potentials, capacities, energy/coulomb/voltage efficiencies of the battery made up by using carbon felt electrodes and alternating charge/discharge tests were calculated.

At the end of this study, the cell potential and discharge capacity values obtained for each redox pair were 2.35 V and 430.1 mAh for V/Co, 1.40 V and 682.5 mAh for Cr/Co, 1.60 V and 421 μ Ah for Cr/Ce, 1.5 V and 180.6 mAh for Fe/Co, 2.10 V and 9.890 mAh for Mn/Co, and 1.80 V and 4,096 mAh for Sn/Co.

Keywords: Redox flow battery, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, cyclic charge-discharge test, energy storage systems.

1.1 Literatür Özeti

Ülkelerin sanayileşme ve kalkınma için yaptıkları yatırımlarla dünya enerji üretimi ve tüketimi artmaktadır [1,2]. Gelişmiş ülkelerde enerji verimliliğinin artırılması, enerji yoğunluğunun azaltılması ve kişi başı elektrik enerjisi tüketiminin artırılması enerji politikalarının temel unsurlarıdır [3]. Enerji formları birincil (primer) ve ikincil (sekonder) formlara ayrılabilir [4]. Birincil enerji doğal gaz, petrol, kömür, güneş, rüzgar, biyokütle, doğal uranyum, jeotermal vb. genellikle doğada bulunur ve herhangi bir dönüşüm veya dönüştürme işlemine maruz bırakılmamıştır. Fakat ikincil enerji, enerji dönüştürme prosedürü kullanılarak birincil enerjinin dönüştürülmesinin sonucunda oluşur [5,6].

Sürdürülebilir enerji, günümüz toplumların enerji talebine artan ihtiyacı nedeniyle büyük ilgi görmektedir [7,8]. Klasik karbon bazlı enerji kaynakları bu talebi karşılayabilir, ancak karbon bazlı fosil yakıtların tükenmekte olduğu, çevre üzerindeki hava kirliliği, küresel ısınma, asit yağmurları, insan sağlığına olumsuz etkileri, doğaya ve ekosisteme birçok zararlı etkileri olduğu bilinmektedir [9–12]. Petrol, doğal gaz ve kömür rezervleri sürekli olarak artmaktadır, ancak fosil yakıtlar sınırlı kaynaklardır [13]. Fosil yakıtlar yerine kullanılabilecek yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili birçok çalışma hala devam etmektedir [14,15]. Yenilenebilir (alternatif) enerji, özellikle güneş ve rüzgar enerjisi, artan enerji tüketimi talebi, petrolün tükenmesi ve karbon emisyonları gibi giderek daha önemli hale gelen sorunları ele almak için en etkili ve verimli çözümler arasındadır [16–19]. Yenilenebilir enerji, temiz olması ve çevre açısından güvenli olması açısından umut verici alternatif çözüm sunmaktadır [20]. Yenilenebilir enerjinin sürdürülebilirliği ve çevresel avantajları olmasına rağmen, yenilenebilir enerji üretiminin büyük ölçüde iklim koşullarına bağlı olması ve yenilenebilir enerjinin yaygınlığı arttıkça geleneksel güç sistemlerinin yenilenebilir enerji oluşumundaki

artıŖa uyum sağlamasının daha zor olması gibi iki büyük sorunu vardır [21]. Güvenli enerji üretimi açısından rüzgar ve gneŖ enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları klasik enerji kaynaklarına göre daha fazla avantaj sağlamaktadır [22]. GneŖ enerjisi ve rüzgar enerjisinden oluŖan alternatif enerji kaynakları, sürdürülebilir ve yeŖil enerji arzı için yakın gelecekte faydalı olabilir [23]. Bununla birlikte, yenilenebilir enerjinin ticari kullanımı için birçok sorunun da çözülmesi gerekmektedir [24]. GneŖ enerjisinin toplanması gneŖ ıŖıęına bağlıdır, özellikle geceleri gneŖ enerjisinin toplanamaması göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca gneŖ enerjisinin temel sorunu maliyettir ve gneŖ panelleri çok pahalıdır [25]. Rüzgar santrallerinin çok fazla gürültü yapması, kuŖların ölümüne ve toprak erozyonuna neden olması gibi dezavantajları vardır [26]. Alternatif enerji kaynakları için enerjinin ihtiyaç duyulduğunda tekrar kullanılması ve verimli depolanması gibi sınırlamaları vardır [27,28]. Bu kaynakların devamlı olmamasından dolayı, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin depolanması daha fazla önem kazanmaktadır ve bu yüzden elektrik enerjisi depolama sistemi (ESS) teknolojilerinin geliŖtirilmesine yönelik alıŖmalar yapılmaktadır [29–33]. Her tür enerji kimyasal, mekanik ve termal olarak mümkün olan enerji depolama tekniklerine sahiptir. Uygulamaların ve ihtiyaçların bir fonksiyonu olarak önemli ölçüde deęiŖen belirli teknik ve ekonomik kriterleri karŖılayan depolama teknolojileri araŖtırılmaktadır. Pek çok enerji depolama sistemi geliŖtirilmiŖ olmasına rağmen, depolama teknolojileri açısından teknik ve ekonomik olarak birbirinden farklıdır [34]. Ayrıca geleneksel enerji depolama teknolojilerinin büyük sermaye yatırımı gerektirmesi, dŖk enerji verimliliğine sahip olması, belirli bölgelerde tedarik ve kullanım gibi sorunları olduğu bilinmektedir [35].

Alternatif enerji kaynaklarının sınırlamaları, kurŖun-asit bataryalar [36], Li-iyon bataryalar [37], süper kapasitörler [38] ve redoks akıŖkan bataryalar [39,40] gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazları kullanılarak ortadan kaldırılabılır. Elektrokimyasal enerji depolama cihazları, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin ihtiyaç duyulması halinde tekrar kullanılmak üzere depolanmasında yararlı cihazlardır [41, 42].

Piller, şarj edilebilme veya şarj edilememe özelliklerine göre birincil (primer) ve ikincil (seconder) olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir [43,44]. Alkalın mangan dioksit [45], çinko-karbon [46], lityum tiyonil klorür [47] gibi birincil bir pilin yeniden şarj olma özelliği yoktur ve bu pillerde enerji tekrar elde edilemez [48,49]. Bunun aksine, kurşun-asit, sodyum-sülfür, nikel-kadmiyum, lityum-iyon ve nikel-metal hidrür (Ni-MH) gibi ikincil bataryalar şarj edilebilir [50,51]. Elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülebildiğinden ve bataryada depolanabildiğinden, ikincil bataryalar da yaygın olarak enerji depolama cihazları olarak bilinmektedirler. Kurşun-asit aküler, Nikel bazlı piller (Ni-Cd, Ni-MH ve Ni-Zn) ve Lityum bazlı piller (lityum-iyon ve lityum polimer) günümüzde yaygın olarak kullanılan geleneksel pillerdir [52]. Kurşun asit piller yaklaşık 160 yıldır kullanılmaktadır [53,54]. Ancak kurşun asit batarya teknolojisinde kullanılan kurşunun ve asidin insan sağlığına ve çevreye zararı (atık kurşun-asit) hala önemli bir sorundur [55]. Ayrıca kurşun-asit bataryaların ömrü, negatif plakadaki tersinmez sülfatlaşma ve hidrojen oluşumu, pozitif plakadaki ızgara korozyonu nedeniyle sınırlıdır [56]. En hafif metalik element olan lityum, yeryüzünde nispeten nadir bulunan bir elementtir. Lityum, yüksek reaktivitesi nedeniyle doğal olarak bileşik formlarda bulunur [57]. Lityum iyon piller kullanılsa da kullanılsa da, üretim tarihinden itibaren 2 ile 3 yıl gibi kısa bir ömre sahiptir [58]. Ni-Cd pillerde bulunan kadmiyum, insanlar için kanserojen bir madde olarak sınıflandırılan toksik bir metaldir [59]. Geleneksel Na-S piller yüksek sıcaklıklarda (300–350 °C) çalışır ve bu da maliyet ve güvenlik sorununa neden olur [60], [61]. Çinko-bromür pillerin olası çinko dendrit oluşumu, düşük döngü ömrü gibi sorunları bulunmaktadır [62]. Bu noktada redoks akışkan bataryalar, yüksek seviyede enerji verimliliği, nispeten uzun döngü ömrü (> 10000 döngü), döngüye göre düşük bakım maliyeti, yüksek güvenlik, ölçeklenebilirlik ve esneklik, derin deşarj toleransı, yük değişikliklerine hızlı yanıt gibi birçok avantaj sunmaktadır [63–65]. Redoks akışkan bataryalar (RFB'ler) özellikle büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için çok uygundur [64] ve RFB'lar için yapılan araştırmalar artarak bilim adamlarının ilgisini çekmektedir [66].

Redoks akışkan bataryalar elektrot, elektrolit ve membrane olmak üzere üç ana bileşenden oluşur [67]. Bu bileşenlerinden biri olan elektrolit incelenirse, elektrolit çözeltilerinin bileşimi performans açısından önemli bir parametredir [68,69]. Redoks potansiyeli ve çözünürlük, enerji yoğunluğu açısından en önemli özellikler olarak gösterilebilir. Hücre potansiyeli, redoks aktif türlerin negatif ve pozitif elektrolit çözeltilerindeki denge potansiyelleri tarafından belirlenirken, kapasitesi derişimlerle (redoks reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısına göre) belirlenir [70].

Redoks akışkan bataryalar 1970'lerde NASA tarafından geliştirilmiştir, ancak 1980'lerin sonlarında New South Wales Üniversitesi'nde Skyllas-Kazacos ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilen vanadyum redoks akışkan bataryalar en çok bilinen türü olmuştur [71]. Sadece vanadyumdan oluşan (all-vanadium) vanadyum redoks akışkan bataryalar, her iki elektrolit tankında da aynı metal içerir [72]. V(V) iyonlarının 40 °C'nin üzerinde V_2O_5 olarak çökmesi [73], yaklaşık 1.26 V hücre potansiyeline sahip olması [74] bilim insanlarının farklı redoks iyonlarını içeren Fe-Co [75], Ti-Mn [76], Tüm krom (all-chromium) redoks akışkan bataryalar [77], V-Co [78], Sn-Br [79], Zn-Ce [80], Fe-Pb [81], Tüm bakır (all-copper) redoks akışkan bataryalar [82], H-Mn [83] gibi yeni çalışmalara yönelmesine sebep oldu.

Bu çalışmaların bazılarında katkı maddesi kullanımına ihtiyaç duyulması, kullanılan metallerin kompleks yapıda olması nedeniyle sentez ve saflaştırma basamakları gerektirmesi, elektrolitte organik çözücünün kullanılması ile bu çözücülerin pahalı olması ve çevreye zararlı olması açısından dezavantajları bulunmaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında ise katkı maddesi kullanımı olmadan, sulu asidik çözeltide metalin direk kullanılabilmesi yapılan çalışma açısından avantaj sunmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, ilk kez sulu asidik ortamlarda V/Co, Cr/Co, Cr/Ce, Fe/Co, Mn/Co ve Sn/Co redoks çiftlerini içeren redoks akışkan batarya sistemlerinin oluşturulması ve literature kazandırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla her bir iyon

için hem sülfürik asit hem de hidroklorik asit içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmış ve asit derişim optimizasyonları ile aktif iyon derişim optimizasyonları diferansiyel puls voltametrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanan bu elektrolit çözeltilerinde kütle aktarım mekanizmaları dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Kimyasal kararlılık çalışması için de dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlarda çalışma elektrodu olarak kullanılan kalem ucu grafit elektrotların yüzey morfolojisinin karakterizasyonları ise taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılarak bu elektrolit çiftlerine ait hücre potansiyeli değerleri,deşarj kapasitesi değerleri ve oluşturulan bataryalara ait enerji/kulomb/voltaj verimleri belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Yapılan tez çalışmasında, redoks akışkan batarya sistemlerinin en çok bilinen türü olan vanadyum redoks akışkan bataryadan farklı olarak yani her iki elektrolit çözeltilisinde de vanadyum iyonunun bulunmadığı, farklı iyon çiftlerini içeren V/Co, Cr/Co, Cr/Ce, Fe/Co, Mn/Co ve Sn/Co redoks çiftlerini içeren redoks akışkan batarya sistemlerinin oluşturulması düşünülmüştür. Bu redoks akışkan bataryaların temel bileşenlerinden biri olan elektrolitin geliştirilmesi batarya sisteminin kapasitesi ve performansı açısından önemlidir. Bu kapsamda literatürde, çeşitli elektrolit çözeltileri ile oluşturulan batarya sistemleri geliştirilmiştir. Bu geliştirilen sistemlerde sulu asidik çözeltilerin kullanımının yanı sıra bazik çözeltiler, organik çözücü içeren sistemlerde bulunmaktadır. Ayrıca kullanılan metal iyonlarının ise kompleks bileşiği halinde bulunduğu veya kullanılan kalem ucu elektrodun modifiye edildiği çalışmalar da literatürde mevcuttur. Hedeflenen bu tez çalışmasında elektrokimyasal karakterizasyonlarda kullanılması planlanan kalem ucu grafit elektrotta herhangi bir modifikasyon yapılmaması ve sulu asidik ortamda çalışan redoks akışkan batarya sistemlerinin oluşturulması hedeflenmiştir.

2.1 Global Enerji Kaynakları ve Enerji Talebi

Petrol, doğal gaz, kömür gibi en ilkel enerji biçimleri milyonlarca yılda doğal süreçlerle toprak altında üretilir ve biriktirilir. Bu yenilenemeyen fosil yakıt kaynaklarının, dünya nüfusunun artması ve sanayinin gelişmesi sebebiyle tükenmesi bekleniyor. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenmesi nedeniyle arz ve talep arasındaki oransızlık bir enerji krizini tetikleyebilir, ancak uluslararası bakış açısıyla bakıldığında açık ve gizli çatışmalar çoktan yaşanmaya başladı. Bu sebeple yenilenebilir enerji kullanımı ve enerji verimliliğinin geliştirilmesi sürdürülebilir enerji talebi için kritik konulardır. 1973 ve 2010 yılları arasında küresel enerji tüketimi %186 artarken endüstriyel kullanım için talep %157 arttı. Petrol (%13), kömür (%17), doğalgaz (%48), nükleer (%66) ve yenilenebilir enerji kaynakları (%77) dahil olmak üzere tüm kaynaklardan gelen küresel enerji talebinin artması bekleniyor.

2.1.1 Fosil yakıtlar

Fosil yakıtlar ulaşım, üretim, elektrik üretimi, soğutma ve ısıtma sistemleri ve diğer birçok kullanımı dahil olmak üzere günlük faaliyetlerimizde kritik rol oynayan birincil enerji kaynağıdır. Fosil yakıtlar ölmüş organizmaların anaerobik ayrışması gibi doğal süreçler ile oluşturulur ve ölü bitkilerin fosilleşmiş kalıntılarından oluşan bu yakıtlar, milyonlarca yıl boyunca yer kabuğundaki ısıya ve basınca maruz kalmanın bir sonucu olarak 650 milyon yıldan fazla bir sürede oluşur. Fosil yakıtlar, oluşmaları milyonlarca yıl sürdüğünden yenilenemeyen kaynaklar olarak kabul edilirler. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar yüksek oranda karbon içerir. Fosil yakıtların yakılması yılda yaklaşık 21.3 milyar ton karbondioksit (CO₂) üretir ve doğal süreçler bu salımın yalnızca bir kısmını absorbe edebilir ve doğal süreçler ile sadece bu miktarın yaklaşık yarısının absorbe edebileceği tahmin edilmektedir. Dolayısıyla her yıl atmosfere salınan CO₂ 10.65

milyar tonu geçmektedir. Şu anda, küresel ısınma potansiyeli ve küresel ısınmaya katkıda bulunması nedeniyle atmosferik radyasyon kuvvetini artıran CO₂ bir sera gazı olarak yaygın bir şekilde bilinmektedir. Çevresel kaygılar ve diğer sebeplerden dolayı, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının hızlı büyümesiyle fosil yakıtların katkısının azalması beklenmektedir [84].

2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji vb. gibi tekrar tekrar enerji üretmek için kullanılabilen kaynaklardır ve genellikle alternatif enerji kaynakları olarak da adlandırılır. Yenilenebilir enerji kaynakları, birincil, yerli ve temiz veya tükenmez enerji kaynaklarıdır ve bu kaynaklar toplam dünya enerji talebinin %14'ünü karşılamaktadır. Sürdürülebilir kalkınma, çeşitli ürünler için insan faaliyetlerinin çevresel etkilerini ölçmek ve karşılaştırmak için yöntemler ve araçlar gerektirir. Günümüzde fosil yakıt tüketimi, yaşam kalitesindeki gelişmeler, gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmesi ve dünya nüfusunun artması ile birlikte önemli şekilde artmaktadır. Toplum, daha sürdürülebilir üretim yöntemleri, atıkların en aza indirilmesi, araçlardan kaynaklanan hava kirliliğinin azaltılması, dağıtılmış enerji üretimi, yerel ormanların korunması ve sera gazı emisyonlarının azaltılması arayışında yavaş yavaş ilerlemektedir [19]. Uygulama yöntemine/ortamına göre sınıflandırılmış çeşitli enerji depolama teknikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [85].

Tablo 2.1 Uygulama yöntemine/ortamına göre sınıflandırılmış çeşitli enerji depolama teknikleri

Enerji depolama teknolojisi türleri	Yöntem türleri / uygulama ortamı
Fosil yakıtlar	Petrol Kömür Doğal gaz
Mekanik depolama	Hidroelektrik pompalı depolama Basınçlı hava enerji depolama Volan enerji depolama Hidrolik akümülatör
Elektrik / elektromanyetik depolama	Dielektrik kapasitor Elektrikli çift katmanlı kapasitor Süperiletken manyetik enerji depolama
Elektrokimyasal enerji depolama	Birincil batarya Şarj edilebilir batarya Faradaik süperkapasitör (psödokapasitör) Akışkan batarya
Biyolojik depolama	Glikojen Nişasta
Termal depolama	Ölçülebilen ısı depolama (Sensible heat storage) Artık ısı depolama Kimyasal ısı depolama
Kimyasal depolama	Biyoyakıt Hidratlı tuzlar Hidrojen depolama Gaza güç (power to gas)

2.2 Elektrokimyasal Prensipler Ve Reaksiyonlar

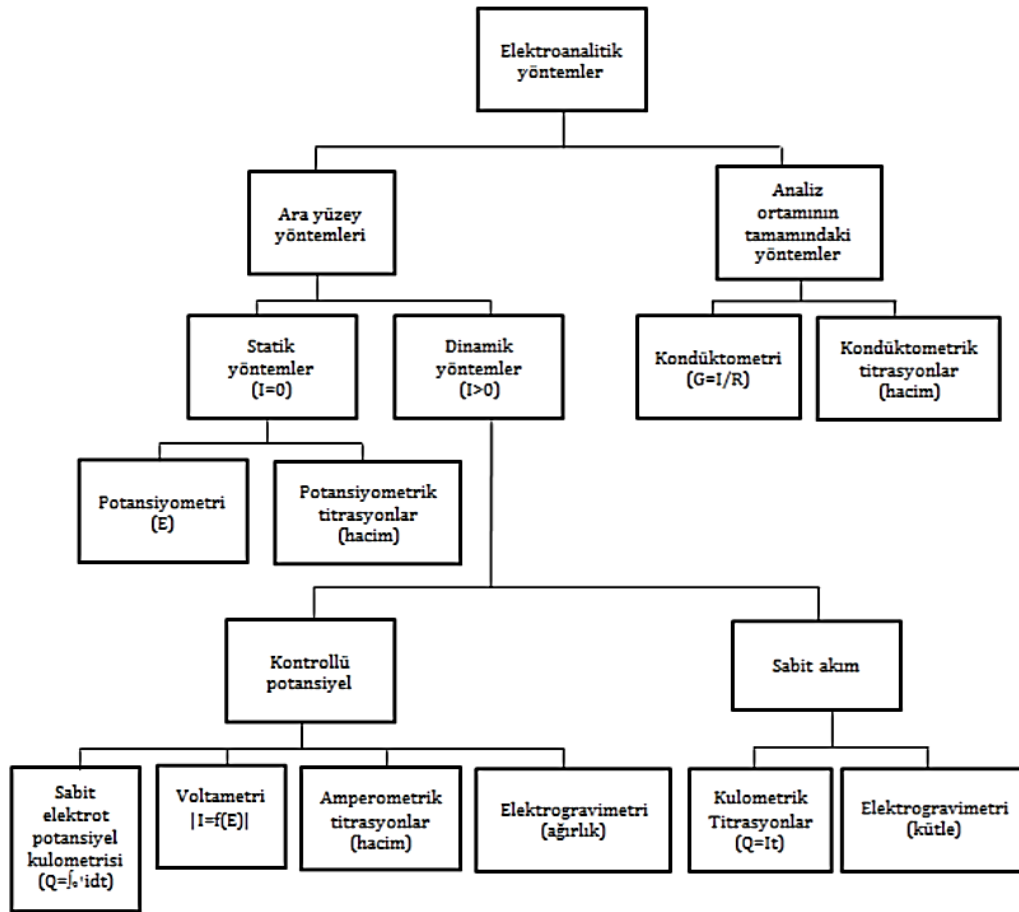
Piller ve yakıt hücreleri, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Bir hücre, deşarj sırasında yükseltgenmenin gerçekleştiği bir anot, indirgemenin gerçekleştiği bir katot ve hücre içindeki akımı (iyonlar yoluyla) ileten bir elektrolitten oluşur. Bir pil veya yakıt hücresinin mevcut enerjisi, her iki elektrottaki temel elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olsa da, yük transfer reaksiyonunun büyüklüğünü, difüzyon oranlarını ve dolayısıyla enerji kaybının büyüklüğünü etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler arasında elektrot formülasyonu ve tasarımı, elektrolit

iletkenliği ve ayırıcıların doğası yer alır. Minimum enerji kaybıyla yüksek bir çalışma verimliliği elde etmek için pillerin ve yakıt hücrelerinin tasarımında önemli olan elektrokimyasal prensiplere dayanan bazı temel kuralllar vardır.

1. Elektrolitin iletkenliği yüksek olmalıdır.
2. Elektrolit tuzu ve çözücülerini, anot veya katot malzemeleri ile doğrudan kimyasal reaksiyona girmemesi için kimyasal olarak kararlı olmalıdır.
3. Hem anot hem de katottaki elektrot reaksiyonları hızlı olmalıdır.
4. Çoğu pil ve yakıt hücresi sisteminde reaksiyon ürünlerinin bir kısmı veya tamamı elektrot yüzeyinden difüzyona uğramalı veya uzağa taşınmalıdır.
5. Akım toplayıcı veya alt tabaka malzemesi, korozyon problemi olmayacak şekilde elektrot malzemesi ve elektrolit ile uyumlu olmalıdır.
6. Şarj edilebilir hücreler için, şarj ve deşarj sırasında tersinir reaksiyonları kolaylaştırmak için reaksiyon ürünlerinin elektrot yüzeyinde kalması tercih edilir. Reaksiyon ürünleri hem mekanik hem de kimyasal olarak elektrolit ile kararlı olmalıdır [86].

2.3 Elektroanalitik Yöntemler

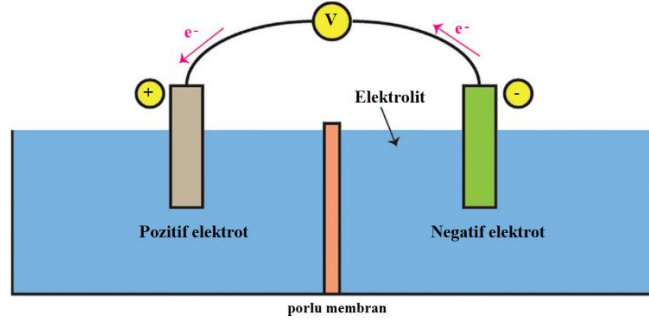
Akım, potansiyel ve yük ile ilgili parametrelerin ölçümüne dayanan, az miktarda örnek ile çalışılabilen, seçici, düşük maliyetli ve pratik yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir. Elektrot ve elektrolitten oluşan sisteme elektriksel bir etki yapılmıştıktan sonra sistemin verdiği tepki ölçülür. Elektroanalitik yöntemler kullanılan çalışma elektrodunun türüne, uygulanan akım veya potansiyelin sabit veya değişken olmasına bağlı olarak sınıflandırılabilir [87]. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması Şekil 2.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir [88].



Şekil 2.1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

2.4 Bataryaların Tarihçesi

Batarya, depolanan kimyasal enerjiyi bir kimyasal reaksiyon yoluyla elektriğe dönüştüren bir cihazdır. İstenen çıkış voltajını elde etmek için, batarya hücreleri seri veya paralel olarak bağlanır. Nanowatt-saatten megawatt-saate geniş enerji üretimi nedeniyle, piller birçok sektörde geniş bir uygulama alanı kazanmıştır. Tüm pillerin sadece iyonların geçişine izin veren elektrolit adı verilen bir ortamla ayrılmış bir negatif elektrod (anot) ve bir pozitif elektroda (katot) sahiptir. Katotta bir indirgenme reaksiyonu meydana gelirken, anotta ise bir yükseltgenme reaksiyonu meydana gelmektedir. Elektronlar ise harici bir devre aracılığıyla iletilir. Şekil 2.2 basit bir pil hücrelerini göstermektedir.



Şekil 2.2 Basit bir hücresi

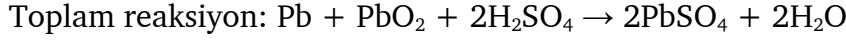
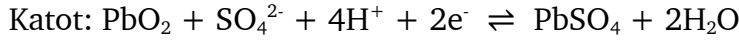
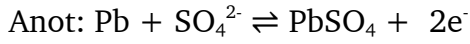
2.4.1 Birincil (Primer) Piller

1749'da, “pil” terimi ilk bir dizi bağlı kapasitörü göstermek için Benjamin Franklin, tarafından Philadelphia, ABD’de icat edildi. İlk galvanik pil olan Voltaik pil, 1800 yılında elektrik üretebilen Alessandro Volta tarafından icat edildi. 1836'da, Daniell adı verilen voltaik hücrenin geliştirilmiş bir versiyonu John F. Daniell tarafından geliştirilmiştir. Polarizasyonu önlemek için başka bir girişimde, 1865 yılında, bir Fransız bilim adamı olan Georges Leclanche, volta hücresinde üretilen hidrojeni absorbe etmek için bir katot kullandı. Bu buluş, anot olarak çinko elektrot ve katot olarak MnO_2 'den oluşan “çinko-karbon” hücrelerinin üretimine yol açtı. Bir başka birincil pil çeşidi, sırasıyla bir lityum elektrot ve bir MnO_2 elektrodunu anot ve katot olarak kullanan lityum pildir. İyonların akımını arttırmak için, bu şarj edilemeyen piller bir spinel olarak üretilmiştir. Uzun raf ömrü, uzun süreli güvenilirlik ve yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle, bu pil elektrik, askeri radyo iletişimi, yangın alarmları, petrol arama vb. gibi birçok sektörde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu tür piller şarj edilebilir olmadığından, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar vb. cihazlar için uygun değildir.

2.4.2 İkincil (Sekonder) Piller

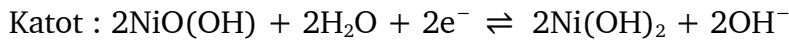
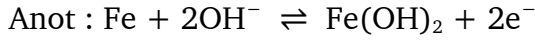
Yeni nesil piller, 1859'da Fransız bilim adamı Gaston Plante'nin kurşun-asit bataryayı icat etmesi ile geliştirildi. Bu tür pil, birkaç kez şarj ve deşarj edilebilen ilk şarj edilebilir (ikincil) pildir. Kurşun-asit aküler, güçlü bir sülfürik asit çözeltisine batırılmış bir saf kurşun anoduna ve bir kurşun dioksit katoduna sahiptir.

Deşarj sırasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Her iki yarı hücre reaksiyonunda da görülebileceği gibi, kurşun(II) sülfat (PbSO_4) üretilir. Ayrıca, genel reaksiyonda su üretimi elektroliti seyreltir. Elektrikli arabalarda kullanılan kurşun-asit aküler, bu arabaların ağırlığının büyük bir bölümünü oluşturduğundan 1900 yılında Thomas Edison bu sorunu çözmek için birçok malzeme denedi ve sonunda nikel oksidin katot, demir'in anot ve KOH 'in elektrolit olarak kullanıldığı nikel-demir (Ni-Fe) bataryayı icat etti. Bu piller, aşırı şarj konusunda sağlam olması, uzun ömürlü olması (2000 döngüden fazla) ve uzun bir deşarj süresinden sonra bile hasar görmemesi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca, kurşun-asit aküler ile kıyaslandığında Ni-Fe pilleri 1.5-2 kat daha yüksek özgül enerji üretebilir.

Yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



1899'da, Edison pilinin modifiye edilmiş bir versiyonu, anotta demir yerine kadmiyum kullanılarak daha yüksek bir güç yoğunluğuyla üretildi. Bu nikel-kadmiyum piller, nispeten düşük iç direnç nedeniyle yüksek elektrik akımları sağlayabilir. Ayrıca, bu piller genellikle $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $+60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilmektedir. Bununla birlikte, bu piller, kısmen kullanıldıktan sonra pil tekrar tekrar şarj edilirse, hücre voltajının daha hızlı düşmesine neden olan "hafıza etkisi" adı verilen bir etkiye karşı hassastır. Bu etki, pilin tamamen deşarj edilmesinden sonra normal bir tekrar şarjla çözülebilir.

Hidrojenin kadmiyum ile değiştirilmesi, nikel-metal hidrür pil veya Ni-MH olarak bilinen yeni bir pil türü oluşturuldu. Bu hücre, 1986 yılında Akron tarafından, aynı boyuttaki Ni-Cd pillere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna ve 2-3 kat kapasiteye sahip bir nikel bazlı katot ve bir hidrojen absorbe edici anot

kullanılarak geliştirilmiştir. Ni-MH pillerde anot olarak hidrojenin kullanılması, deşarj sırasında su üretilmesi ve katottaki su tüketimini telafi etmesi nedeniyle ilginç bir sonuca sahiptir. Bu nedenle, pil hacminin değiştiği nikel-demir ve nikel-kadmiyum pillerin aksine, deşarj sırasında Ni-MH pil durumunda su seviyesinde bir değişiklik meydana gelmeyecektir. Ni-MH pil, Ni-Cd pil ile kıyaslandığında fark edilebilir bir ilerleme sergilerken, Ni-MH, lityum-iyon gibi yeni pillerle değiştirildiği için savunmasız hale gelen yüksek kendi kendine deşarj hızı gibi birden fazla kusura sahiptir.

Bir lityum-iyon (Li-iyon) şarj edilebilir pil, negatif elektrot olarak karbona, metalik bir lityumun kullanıldığı şarj edilemeyen birincil lityum pilin tersine pozitif elektrot olarak arakatkılı lityum bileşiğine ve elektrolit çözeltisi olarak organik bir çözücüde lityum tuz çözeltisine sahiptir. Li-iyon pillerin çeşitli kısımları için kullanılan maddelerin seçimi, enerji yoğunluğu, kapasite, kullanım ömrü vb. gibi özelliklerini değiştirebilir. Şarj edilebilir pillerin sorunlarından biri de kendi kendine boşalma oranıdır. Bu oran Ni-Cd veya Ni-MH ile karşılaştırıldığında Li-iyon piller için çok daha düşüktür [89]. Farklı pil türlerine ait birçok avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2’de verilmiştir [33,35], [90–92].

Tablo 2.2 Farklı pil türlerinin önemli avantajları ve dezavantajları

Pil tipi	Avantajlar	Dezavantajlar
Kurşun-asit	Düşük maliyetli	Pb'nin çevresel etkileri
	Yüksek batarya voltajı	Sınırlı enerji yoğunluğu
	Çeşitli boyut ve tasarımlarda büyük miktarlarda kullanılabilirlik	Elektrotların tersinmez polarizasyonu (deşarj durumunda uzun süreli depolamadan sonra sülfatlaşma)
	Yüksek performans	Kendiliğinden yüksekdeşarj oranı
	Kesintili şarj uygulamaları için iyi şarj tutma	Olası hidrojen çıkışı
	Bakım gerektirmeyen tasarımlarda kullanılabilirlik	Kısa döngü ömrü (3–12 yıl/500–1200)
	Pil bileşenlerinin yüksek geri dönüştürülebilirliği	
Ni – Cd	Uzun döngü ömrü	Sınırlı enerji yoğunluğu
	Elektriksel ve fiziksel etkilere dayanma gücü	Nispeten yüksek maliyet (kurşun-asit akülerle karşılaştırıldığında)
	Uzun süreli depolama	Hafıza etkisi
	Düşük bakım gereksinimi	Kadmiyum toksik elementini içermesi Kostik alkali elektrolit içermesi
Ni–MH	Nispeten yüksek enerji yoğunluğu	Düşük sıcaklıkta düşük performans
	Yüksek sıcaklığa dayanıklılık	Hafıza etkisi
	Yüksek kapasite	Kendiliğinden yüksekdeşarj
	Şarj vedeşarjda güvenlik (aşırı şarj vedeşarj durumunda bile)	Nispeten yüksek maliyet (kurşun-asit akülerle karşılaştırıldığında)
	Uzun döngü ömrü ve uzun raf ömrü	
	Hızlı şarj özelliği ve iyi şarj tutma	
	Kapalı bakım gerektirmeyen tasarım	
	Yüksek voltajda güvenli kullanım	
	Çevre dostu ve geri dönüştürülebilir malzemeler	

Tablo 2.2 Farklı pil türlerinin önemli avantajları ve dezavantajları (devamı)

Na – S	Nispeten yüksek enerji yoğunluğu	Yüksek çalışma sıcaklığı (300-350 °C)
	Darbeye dayanıklılık	Yüksek üretim maliyeti ve güvenlik sorunu
	Yüksek deşarj direnci	Kısa döngü ömrü (5–10 yıl/2500–4000)
Li-iyon	Nispeten yüksek enerji yoğunluğu	Nispeten yüksek üretim maliyeti
	Düşük bakım maliyeti	Yüksek sıcaklıkta performans düşüşü
	Geniş çalışma sıcaklığı aralığı	Koruyucu devre gereksinimi
	Uzun döngü ömrü (5–15 yıl/1000–10000)	Lityum rezervlerinin sınırlı olması
	Uzun raf ömrü	Lityumun patlama riski
	Hızlı şarj yeteneği	
	Hafıza etkisinin olmaması	
Çinko – brom	Tasarım kolaylığı	
	Nispeten yüksek enerji yoğunluğu	Olası çinko dendrit oluşumu
	Yüksek tasarım esnekliği	Kısa döngü ömrü
	Nispeten düşük maliyet	Kendiliğinden deşarj oranı yüksek
	Hızlı şarj özelliği	Güç yönetim yeteneğinin yetersizliği
Vanadyum redoks	% 100 deşarj derinliği	Sıcaklık kontrolüne ihtiyaç duyulması
	Uzun döngü ömrü (5–15 yıl/12000–18000)	Geniş alan gereksinimi
	Yüksek güvenlik	Nispeten düşük enerji yoğunluğu
	Düşük işletme ve bakım maliyeti	Yüksek üretim maliyeti
Polisülfür bromür	Derin deşarj kabiliyeti	
	Hızlı tepki süresi	Sınırlı enerji yoğunluğu
		Nispeten düşük verimlilik
		Uzun süreli pil çalışması sırasında çapraz kontaminasyon

2.4.2.1 Kurşun-Asit Batarya

Elektrik akımı, H_2SO_4 çözeltisine batırılmış kurşun elektrotlardan geçtiğinde, elektrotlardan birinde kurşun dioksit oluşur. Bu deneyler 1810'da Kastner, 1828'de Nobili, 1838'de Schönbein ve 1843'te Wheatstone tarafından yapılmıştır.

1854 yılında, Alman tıpçı Wilhelm Sinsteden, elektrik olaylarını incelerken, seyreltilmiş H_2SO_4 çözeltisine daldırılmış kurşun elektrotlardan elektrik akımı geçtiğinde, elde edilen hücrenin elektrik akımı verdiğini ve 15 dakika deşarj edildiğinde 0.1 Wh.kg^{-1} spesifik enerji çıktısına sahip olduğunu gözlemledi.

1859'da Fransız fizikçi Gaston Plante, seyreltilmiş sulu sülfürik asit çözeltisine batırılmış iki özdeş elektrot arasındaki polarizasyonu inceledi. Plante gümüş, kurşun, kalay, bakır, altın, platin ve alüminyum elektrotlar gibi farklı elektrotları araştırdı. Kullanılan elektrotların türüne bağlı olarak, elektrotlardan elektrik akımı geçtiğinde hücrelerin farklı seviyelerde polarize edildiğini ve hücrelerin ters akım jeneratörleri haline gelmişirğini tespit etti.

Gaston Plante, kauçuk şeritler ile ayrılmış ve %10 sülfürik asit çözeltisine daldırılmış kurşun plakalar ile bir hücreden geçen ikincil akımın test edilen diğer tüm hücrelerle kıyaslandığında en yüksek akım olduğunu ve bu akımın diğerlerine göre daha uzun süre geçtiğini tespit etti ve bu hücre en yüksek gerilime sahiptir.

1860'da Gaston Plante, Fransız Bilimler Akademisinde paralel olarak bağlanmış dokuz hücreden oluşan ilk şarj edilebilir kurşun asit bataryayı tanıttı. Gaston Plante'nin portresi ve paralel bağlı ilk şarj edilebilir kurşun-asit batarya Şekil 2.3'de verilmiştir [93].



Şekil 2.3 a) Gaston Plante'nin Portresi ve **b)** paralel bağlanmış bir dizi dokuz hücre içeren ilk şarj edilebilir kurşun asit batarya

2.4.2.2 Ni–Cd Batarya

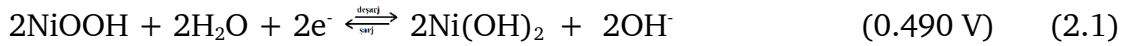
Ni-Cd batarya ilk olarak 1899'da Junger (İsveç) tarafından geliştirildi. 1910'da Edison, nikel pozitif elektrot, demir negatif elektrot ve potasyum hidroksit elektrolitin kullanıldığı ticari bir bataryayı tanıttı. 1946'da Neumann, Ni-Cd bataryanın kapalı formunu yaptı. Bu tür cep boyutundaki pilin ilk üretimi 1946'da Amerika Birleşik Devletleri'nde başladı.

NaOH ve KOH gibi elektrolitlerin kimyasal reaksiyona katılmadığı, ancak elektrotlar arasındaki iletkenliği sağlayan şarj ve deşarj sırasında değişmeden kalan batarya fikrinin patent başvurusu yapılmıştır. Elektrotlar çözünmeyen oksitlerden ve ince bir şekilde bölünen metallerden oluşur ve bu da Ni-Fe ve Ni-Cd hücrelerini meydana getirir. Bu, hücre/pilin toplam ağırlığının en aza indirilmesine yol açtı. Bu süre zarfında, reaksiyonda yer alan malzemelerin metal kaplarda paketlenmesi cep plaka teknolojisi öne çıktı. Bu kaplar tüp veya cep olarak adlandırıldı ve Edison tarafından geliştirilen Ni-Fe hücrelerine kıyasla daha popüler ve ticarileş hale gelmiştir.

1932 yılında Shlecht ve Ackermann tarafından sinterlenmiş elektrot teknolojisinin geliştirilmesiyle Ni-Cd pillerde daha fazla gelişme göstermiştir. 1937'nin sonunda, bu teknoloji ticari havacılık uygulamalarına kazandırıldı.

1947'de Neumann piller için tam sızdırmaz teknolojiyi elde ettiğinde, kapalı alkalın piller kavramı keşfedildi. Küçük sızdırmaz nikel-kadmiyum hücreler bu özelliği kullanıyordu ve bu piller taşınabilirdi. 1961'de Sanyo Electric firması ilk kez aşırı şarj ile aşırı deşarj arasındaki dengeyi kontrol eden kapalı tip nikel kadmiyum hücreleri geliştirdi [89].

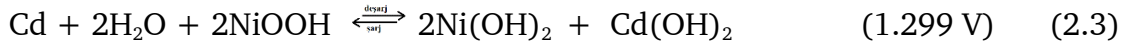
Nikel-kadmiyum hücresinde, nikel oksihidroksit (NiOOH), pozitif yüklü plakadaki aktif malzemedir. Deşarj sırasında, dış devreden elektronları alarak daha düşük yükseltgenme basamağına, nikel hidroksite, Ni(OH)₂, indirgenir:



Kadmiyum metali, negatif yüklü plakadaki aktif malzemedir. Deşarj sırasında kadmiyum hidroksite, Cd(OH)₂, yükseltgenir ve elektronları dış devreye bırakır:



Bu reaksiyonlar hücrenin şarj edilmesi sırasında tersine döner. Potasyum hidroksit (KOH) elektrolitinde meydana gelen net reaksiyon [94]:



2.4.2.3 Ni–MH Batarya

Ni-MH ilk olarak 1960'larda uydularda kullanılan NiCd ve NiH₂ pillerinin bir türeği olarak incelenmiştir. Ni-MH çalışmalarının temel nedenleri, Ni-Cd pillere kıyasla Ni-MH pillerin daha yüksek enerji, daha düşük basınç ve maliyetiyle ilişkili olarak çevresel avantajlarının da olmasıdır. Uygulama sorunları, istenmeyen bir alkali ortamda hidrojen depolama alaşımının korozyonunu ve katalitik kararlılığını içeriyordu. 1970'lerdeki Battelle (Beccu ve arkadaşları) ve Anwar (Percheron ve arkadaşları) gibi başlıca araştırma kuruluşları, gelişmeleri bildirdi. 1980'lerde Philips (Willems ve arkadaşları) ve Ovonic (Ovshinsky ve diğerleri) tarafından gerçekleştirilen hızlandırılmış Ar-Ge çalışmaları, ticari girişi engelleyen teknik sınırlamaların üstesinden gelmek için gelişmiş malzemeleri hedeflemiştir.

1970'lerin ortalarında, geçici benzin sıkıntısı olduğu ortaya çıkan elektrikli araçlar ortaya çıktı. 1990'ların başında, kentsel alanlardaki çevresel hava kalitesi endişeleri nedeniyle araç elektrifikasyonu yeniden ortaya çıktı. Bugün Ni-MH,

genel olarak performans, güvenilirlik ve maliyet açısından ticari HEV'ler için tercih edilen şarj edilebilir pil kimyasıdır.

Deşarj sırasında nikel oksihidroksit, nikel hidroksite indirgenir;



ve metal hidrür (MH), metal alaşımına (M) yükseltgenir;



Deşarj sırasında genel reaksiyon;



Şarj sırasında reaksiyonlar tersine çevrilir [94].

2.4.2.4 Na-S Batarya

Elektrolit olarak katı sodyum polialüminat kullanan yüksek sıcaklıkta sodyum-sülfür depolama pillerinin geliştirilmesi ilk kez 1966'da Ford Company, Amerika Birleşik Devletleri tarafından bildirildi. Bu pil türü hemen dikkat çekti ve böylece birçok ülkede önemli araştırma ve geliştirme çalışmaları başlatıldı. Bu pillerin temel avantajları, yüksek özgül güç ve enerji, tersinirliğin iyi olması, yan reaksiyonların olmaması, hermetik sızdırmazlık, (en önemlisi) ucuz olması ve ana reaktanların yani kükürt ve metalik sodyumun kolay bulunabilirliğidir. Pillerin bir dezavantajı, 300-350 °C aralığında yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Diğer pil türlerinin aksine, bu piller katı elektrolit ve sıvı reaktanlar kullanır (kükürt ve sodyum için erime noktaları sırasıyla 119 °C ve 97.5 °C'dir). Katı elektrolit ayrıca her iki elektrodun reaktanları arasında ayırıcı görevi görür [95].

Deşarj sırasında, sodyum (negatif elektrot) sodyum/ β "-Al₂O₃ arayüzünde yükseltgenir ve Na⁺ iyonları oluşturur. Bu iyonlar elektrolit boyunca göç eder ve sodyum pentasülfür (Na₂S₅) oluşturmak için pozitif elektrot bölgesinde indirgenmiş kükürt ile birleşir. Sodyum pentasülfür, kalan sülfür ile karışmaz, böylece iki fazlı bir sıvı karışımı oluşturur. Tüm serbest sülfür fazı tüketildikten sonra, Na₂S₅ kademeli olarak daha yüksek kükürt içeriğine (Na₂S_{5-x}) sahip tek fazlı sodyum polisülfütlere dönüştürülür. Şarj sırasında, bu kimyasal reaksiyonlar tersine çevrilir. İki yarı hücre ve yakıt hücresi reaksiyonları aşağıdaki gibidir [86]:

Negatif elektrolit: $2\text{Na} \xrightleftharpoons[\text{şarj}]{\text{deşarj}} 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$

Pozitif elektrolit: $\text{xS} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{şarj}]{\text{deşarj}} \text{S}_\text{x}^{2-}$

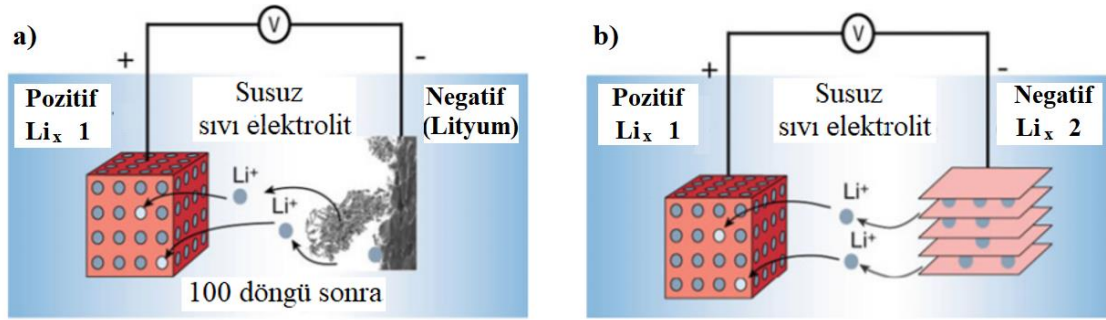
Toplam pil: $2\text{Na} + \text{xS} \xrightleftharpoons[\text{şarj}]{\text{deşarj}} \text{Na}_2\text{S}_\text{x} \quad (\text{x} = 5-3) ; E_{\text{OCV}} = 2.076 - 1.78 \text{ V}$

2.4.2.5 Li-İyon Batarya

Li metale dayalı bir batarya teknolojisini anot olarak kullanılmasının sebepleri Li'nin en hafif ($M_A = 46.94 \text{ g mol}^{-1}$ ve özgül ağırlık $r = 40.53 \text{ g.cm}^{-3}$) ve en elektropozitif (SHE = -3.04 V) metal olması ve böylece yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemlerinin tasarımı kolaylaştırmasıdır. Li metali kullanımının avantajı ilk olarak 1970'lerde birincil (şarj edilemeyen) Li hücrelerinin birleştirilmesiyle gösterildi. İnterkalasyon bileşikleri olarak tanımlanan malzemelerin keşfinden sonra, yüksek enerjili şarj edilebilir Li sistemlerinin geliştirilmesi önemli hale gelmiştir. 1972 yılında, elektrokimyasal interkalasyon kavramı ve potansiyel kullanımı açıkça tanımlanmış, ancak yalnızca konferans tutanaklarında rapor edilmiştir. 1972'de Exxon, pozitif elektrot olarak TiS_2 , negatif elektrot olarak Li metali ve elektrolit olarak dioksolan içinde lityum perklorat kullanarak büyük bir projeye başladı. TiS_2 o zamanlar mevcut olan, lityumun tersinir bir şekilde interkalasyon ve deinterkalasyon yapabildiği kusursuz katmanlı bir bileşiktir. Kısa süre sonra, Li-metal/sıvı elektrolit kombinasyonunun eksiklikleriyle karşılaşıldı ve her şarj-deşarj döngüsü sonrasında düzensiz (dendritik) Li büyümesi (Şekil 2.4a) meydana gelmiştir. Lityum dendrit oluşumu da ayırıcıya nüfuz edebilir ve bu yüzden kısa devreye neden olabilir, bu durumda yangına ve hatta patlamaya neden olabilir. Li metali Al içeren alaşımla yer değiştirince dendrit problemi çözüldü, ancak alaşım elektrotları, işlem sırasında hacimdeki aşırı değişiklikler nedeniyle döngü sayısı sınırlı kaldı.

$\text{Li}_\text{x}\text{MO}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ veya Mn) bileşikleriyle elde edilen bataryalar günümüzde hala kullanılmaktadır. İkinci bir ekleme malzemesine yönelik ilk yaklaşım, metalik Li'nin değiştirilmesini içeriyordu (Şekil 2.4b). İlk olarak 1980'lerin sonunda ve 1990'ların başında laboratuvar çalışmalarıyla Murphy ve ark., ardından Scrosati ve ark. Li-iyon veya sallanan sandalye bataryası olarak adlandırılan bu teknolojiye öncülük etti. Daha önceki bulgulardan yararlanarak, karbonlu malzemede yüksek

tersinirliğe ve düşük voltaja sahip Li interkalasyon-deinterkalasyon sürecinin keşfine, C/LiCoO₂'den elde edilen sallanan sandalye pilin ticarileşmesine Haziran 1991'de Sony Corporation öncülük etti. İkinci yaklaşım ise sıvı elektrolitin kuru bir polimer elektrolit ile değiştirilmesini içeren Li-katı polimer elektrolit (Li-SPE) piller olarak adlandırılan pillerdir. Bundan kısa bir süre sonra, birkaç grup, Li metal kullanımıyla ilişkili tehlikeler olmadan polimer elektrolit teknolojisinin avantajlarından yararlanmayı umarak bir Li hibrit polimer elektrolit (Li-HPE) pil geliştirmeye çalıştı. "Hibrit", elektrolitin sıvı çözücü, polimer matriks (çözücü ile şişirilmiş) ve tuz olacak şekilde üç bileşen içerdiği anlamına gelmektedir. Valence ve Danionics gibi şirketler bu polimer pillerin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur ancak HPE sistemlerde, Li-metal dendritler hala güvenlik sorunu oluşturduğundan endüstriyel ölçekte hayata geçirilmedi [96].



Şekil 2.4 Li pillerin şematik gösterimi ve çalışma prensipleri **a)** Şarj edilebilir Li-metal pil (Li yüzeyindeki dendrit oluşumunun görüntüsü, doğrudan yerinde alınan SEM ölçümlerinden) ve **b)** Şarj Edilebilir Li-iyon pil

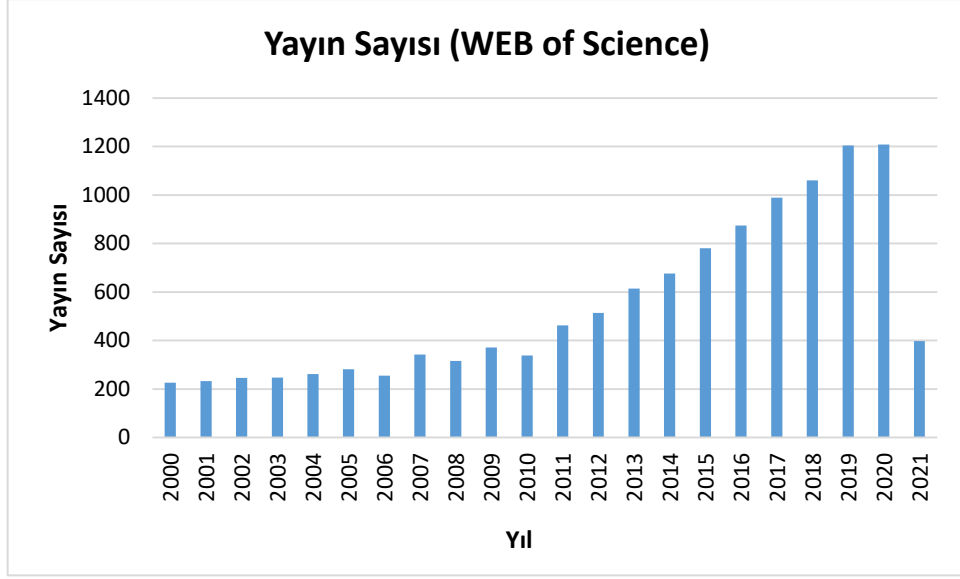
2.5 Redoks Akışkan Bataryalar

Redoks akışkan batarya ilk kez 1971 yılında Japonya'da Ashimura ve Miyake tarafından geliştirildi. 1973 yılında Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA), elektriksel olarak şarj edilebilir redoks akışkan hücreleri araştırmak amacıyla Ohio (ABD) Cleveland'de, Lewis Araştırma Merkezi'ni kurdu. Exxon Company (ABD), Giner Ind (ABD) ve Gel Inc. (ABD) şirketleri arasında bir hibrit redoks akışkan batarya sisteminin geliştirilmesi için sözleşme yapılmıştır ve takip eden 6 yıl içinde farklı redoks çiftleri, membran gelişimi, elektrotlar, vb. üzerine araştırmalar yapılmıştır. Elektrolit olarak demir(III) klorür (FeCl₃) ve titanyum klorür (TiCl₂)

önerildi. 1975 yılında ise Lawrence H. Thaller tarafından bu sistemin patenti alınmıştır (ABD Patenti 3 996 064). Günümüzdeki sistemler; iki tank, bir membran ve iki grafit elektrot içeren hücreden oluşmaktadır ve bu sistem orijinal patentte açıklanan sistemle aynıdır. Daha sonra Thaller, titanyumun yerine kromu koymuştur. Bu elektrolit çifti bugün Enervault (USA) tarafından kurulan ve daha ileri gelişmeler hakkında araştırmalar yapan bir fabrika tarafından gündemdedir. Tüm vanadyum (all-vanadium) redoks batarya sistemleri ilk defa 1978'de önerilmiştir. Her iki elektrolit çözeltisinde aynı metali içerdiği bu özel durumda vanadyum metali farklı yüksektgenme basamaklarına sahiptir. Bu nedenle, ayırıcı membran aracılığıyla çapraz kontaminasyon ile ilgili bir sorun olmamaktadır. Bu teknoloji, 1980'lerde New South Wales Üniversitesi'nde (Avustralya) Maria Skyllas-Kazakos tarafından daha fazla geliştirilmiştir.

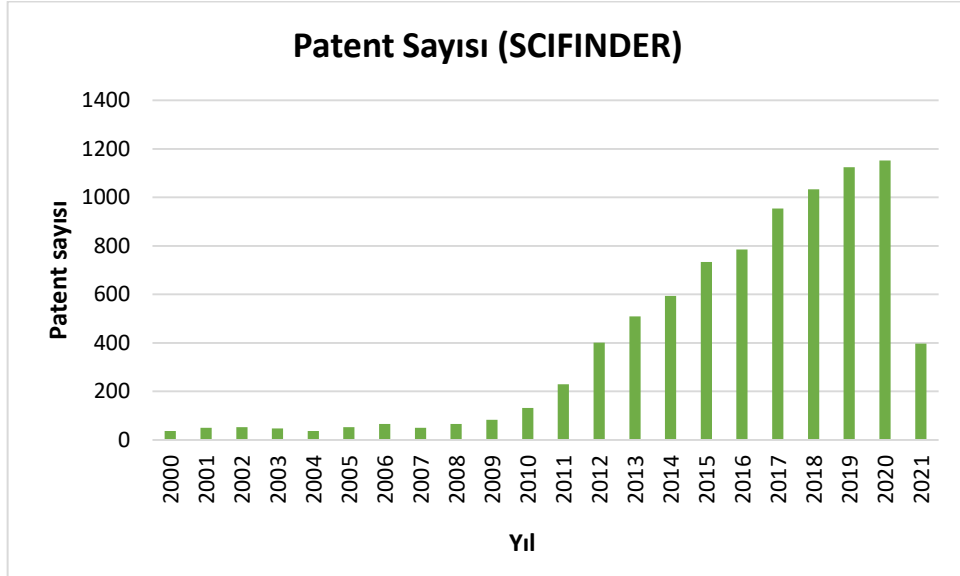
Japon şirketi olan Sumitomo, 1980'lerde patent başvuruları ve yeni membranlar ve elektrolitler geliştirmede çok etkindi. Bu faaliyet 1990'ların sonunda durdu ve 5 yıl önce yeniden başlatıldı. Kanadalı şirket VRB Power (CA), 2000 yılından 2008 yılına kadar çok aktif olan bir diğer şirketti. 2008'in sonunda iflas başvurusunda bulunmuştur ve Prudent Energy VRB Systems tarafından satın alınmıştır. Avusturya'da Martha Schreiber, redoks akışkana özel önem vererek elektrokimyasal depolama sistemleri geliştirdi; Alman şirketi Gildemeister Energy Solutions ile birlikte şu anda Japonya'daki Deckel-Maho-Gildemeister (DMG) Mori Seiki AG'nin bir parçası olan Cellstrom GmbH (Avusturya) şirketini kurdu [97].

Redoks akışkan teknolojisindeki bilimsel ilginin gelişimi Şekil 2.5'de görülebilir.



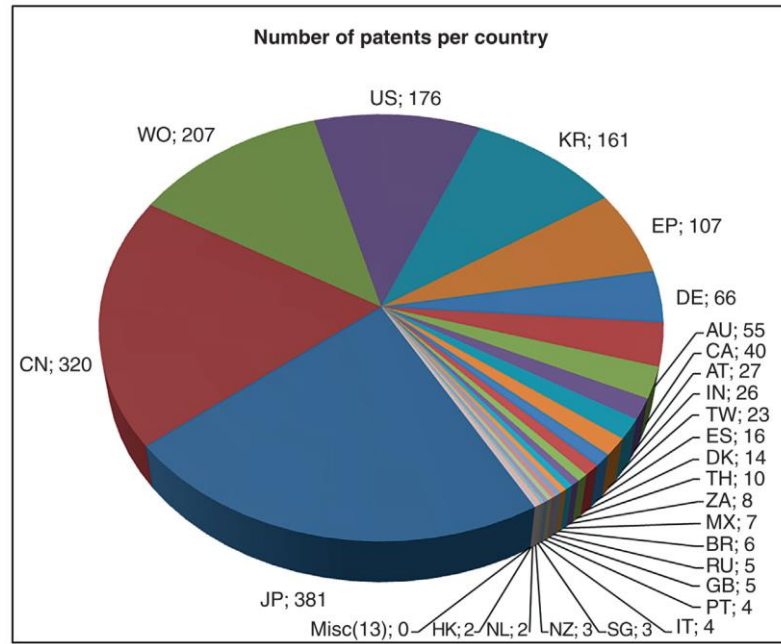
Şekil 2.5 Yayın sayısı (“redox flow” başlığında Web of Science ile araştırma; Mayıs 2021).

Akışkan bataryalara olan mevcut yoğun ilgi, redoks akışkan bataryaları içeren patentlere bakıldığında da görülebilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Dünyada redoks akışkan batarya ile ilgili başvurulmuş patentlerin gelişimi (Mayıs 2021)

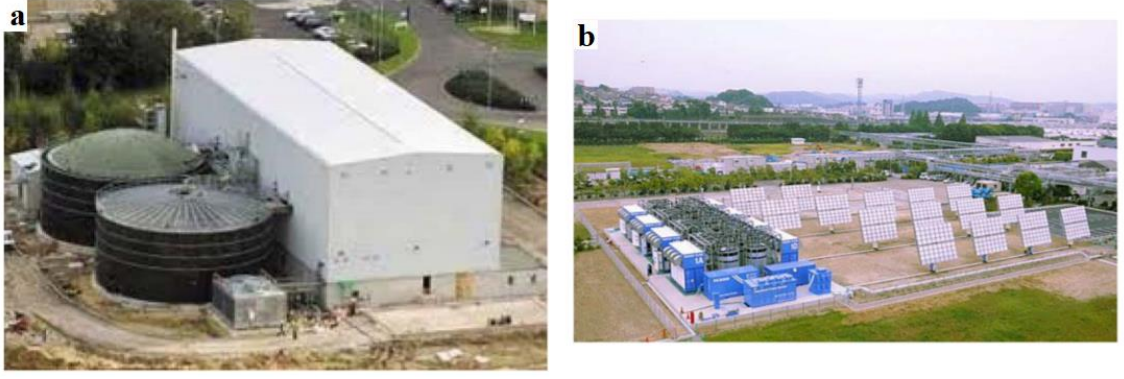
Bu patentlerden sorumlu mucitler çoğunlukla Japonya, Çin, ABD, Güney Kore, Avrupa (özellikle Almanya ve Avusturya), Kanada, Avustralya, Tayvan ve Hindistan'dan gelmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Farklı ülkelerde redoks akışkan ile ilgili patentler (Mayıs 2015)

Bugün, RFB'lerle çalışan şirketler arasında Sumitomo (Japonya), DMG Mori Seiki AG (eski adı Gildemeister) (Almanya/Japonya) ve Prudent Energy VRB Sistemleri (ABD ve Kanada); Dalian Rongke Power (Çin) ile işbirliği içinde UET-Uni Energy Technologies (ABD) gibi orta ölçekli işletmeler; Enervault (Fe/Cr) (ABD) ve Volterion (Almanya) gibi yeni fikirlere sahip birkaç yeni şirket bulunmaktadır. Akışkan bataryaların diğer batarya türlerine kıyasla benzersiz bir özelliği, güç ve enerjinin bağımsız olarak değiştirilebilmesi, sistem tasarımı ve optimizasyonunda büyük esneklik sağlamasıdır [97].

Redoks akışkan bataryaların erken ticarileştirme girişimlerinden biri olan Regenesys tarafından geliştirilen polisülfür-brom akışkan bataryalar Şekil 2.8a'da, Sumitomo'nun Japonya'daki Yokohama tesisinde 1 MW/5 MWh güneş enerjisi santrali ile entegre akışkan batarya sisteminin entegrasyonu Şekil 2.8b'de verilmiştir [98].



Şekil 2.8 a) Regenesys polisülfid akışkan batarya kurulumu ve **b)** Sumitomo Yokohama Works'te 1 MW/5 MWh akışkan batarya sisteminin entegrasyonu

2.5.1 Vanadyum Redoks Akışkan Batarya ve Fonksiyonları

Bataryalarda vanadyum kullanımı Fransız P.A.Pissoort tarafından 1933 yılında önerildi. Bu pil daha sonra birkaç farklı ülkede araştırıldı. Mevcut teknoloji esasen 1980'lerde Avustralya'daki New South Wales Üniversitesi'nde yürütülen çalışmalardan kaynaklanmaktadır [99].

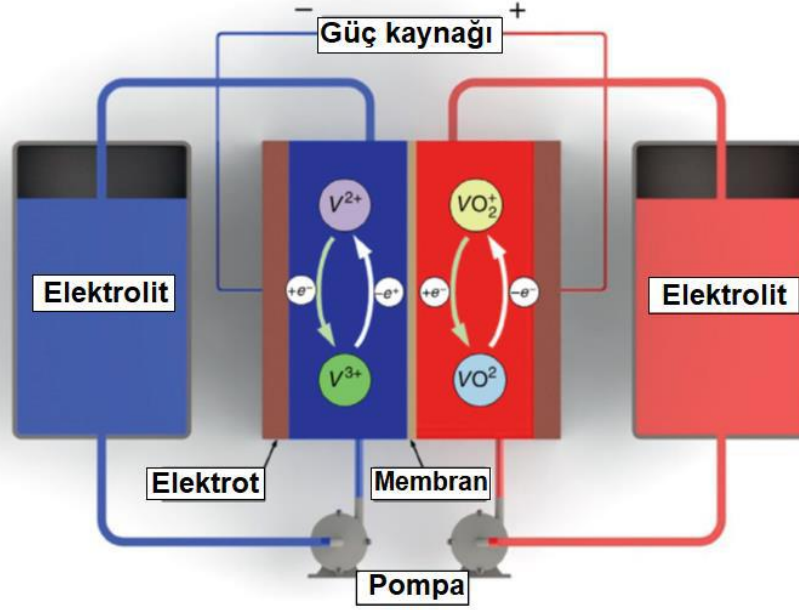
VRB hücrelerinin ve yığınlarının yapımında kullanılan elektrot ve membran malzemelerinin türleri, herhangi bir VRB sisteminin verimliliğini ve döngü ömrünü belirleyecektir. Elektrot malzemesi vanadyum redoks çifti reaksiyonları için iyi elektrokimyasal aktivite, gaz çıkan yan reaksiyonlar için düşük elektrokimyasal aktivite ve ara ara aşırı şarj sırasında iyi kararlılığa özellikleri göstermelidir [100].

Vanadyum elektrolit çözeltisi, sulu sülfürik asit içinde çözünmüş vanadyum tuzlarından oluşur. Tanklarda depolanan sıvı elektrolit miktarı redoks akışkan bataryanın kapasitesini belirler.

Bir redoks akışkan bataryayı çalıştırmak için ek pompalar, borular, vanalar ve depolama tankları gereklidir. Tüm bu ekipmanlar, sülfürik asit ve 5 yükseltgenme basamağına sahip vanadyum iyonlarının güçlü oksitleyici gücüne dayanabilmelidir. Bu, grafit elektrotlarını hızla tahrip eden karbon korozyonuna neden olan oksijen oluşum reaksiyonu (OER) olarak bilinir [97].

Elektrokimyasal redoks akışkan hücreler, bir membran ile ayrılan iki yarı hücreden oluşur. İnert elektrotlarda meydana gelen elektron transfer reaksiyonlarının bir

hücre veya hücre yığını ve yarı hücre çözeltilerini depolayan iki elektrolit rezervuarı içerir. Negatif yarı hücrenin (anolit) ve pozitif yarı hücrenin (katolit) elektrolitlerinin her biri ayrı devrelerde bir pompa ile sirküle edilir (Şekil 2.9) [100]. Vanadyum redoks akışkan batarya sisteminin çalışma prensibi Şekil 2.9'da verilmiştir [97].



Şekil 2.9 Vanadyum redoks akışkan bataryanın çalışma prensibi

Yığın akımı elektrot alanının bir fonksiyonuyken, yığın gerilimi, yığındaki hücre sayısına bağlıdır. Bunlar sırayla, pilin güç çıkışı (W veya kW), kapasitesi (Wh veya kWh) dış tanklardaki elektrolit hacmi ve çözeltideki vanadyum iyonlarının derişimi ile belirlenir [100].

2.5.1.1 Vanadyum Redoks Akışkan Bataryaların Elektrolitleri

Vanadyum bazlı elektrolit çözeltileri, redoks akışkan bataryalarda sulu fazdaki elektrolit sisteminin basit ve kararlı olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulu bir çözeltide, vanadyumun V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+} olmak üzere dört farklı kararlı yükseltgenme basamakları mevcuttur. Vanadyumun +4 ve +5 yükseltgenme basamakları yalnızca okso-kompleksleri (VO^{2+} , VO_2^+) olarak bulunurken, anolit çözeltisinde V^{2+} ve V^{3+} olacak şekilde vanadyum +2 ve +3

iyonları bulunmaktadır. Vanadyum türlerinin yükseltgenme basamakları değiştirilerek enerji elektrokimyasal olarak depolanabilmektedir [97].

VRB, negatif ve pozitif yarım hücre reaksiyonlarında sırasıyla V(II)/V(III) ve V(IV)/V(V) redoks çifti reaksiyonlarını kullanır. Yarım hücre reaksiyonları ve genel hücre reaksiyonları aşağıda verilmiştir [100]:

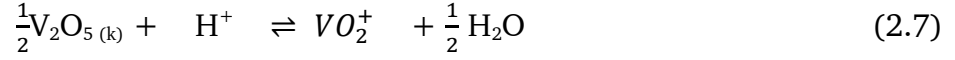
Tablo 2.3 Vanadyum redoks akışkan bataryanın şarj deşarj reaksiyonları

Negatif elektrot reaksiyonları:	
$V^{3+}_{(suda)} + e^- \rightarrow V^{2+}_{(suda)}$	(Şarj)
$V^{2+}_{(suda)} \rightarrow V^{3+}_{(suda)} + e^-$	(Deşarj)
Pozitif elektrot reaksiyonları:	
$VO^{2+}_{(suda)} + H_2O \rightarrow VO_2^{+}_{(suda)} + 2H^{+}_{(suda)} + e^-$	(Şarj)
$VO_2^{+}_{(suda)} + 2H^{+}_{(suda)} + e^- \rightarrow VO^{2+}_{(suda)} + H_2O$	(Deşarj)
Toplam hücre reaksiyonları:	
$V^{3+}_{(suda)} + VO^{2+}_{(suda)} + H_2O \rightarrow V^{2+}_{(suda)} + VO_2^{+}_{(suda)} + 2H^{+}_{(suda)}$	(Şarj)
$V^{2+}_{(suda)} + VO_2^{+}_{(suda)} + 2H^{+}_{(suda)} \rightarrow V^{3+}_{(suda)} + VO^{2+}_{(suda)} + H_2O$	(Deşarj)

V^{2+} iyonunun bir elektron vermesiyle V^{3+} oluşur ve -0.255 V'luk standart bir potansiyel oluşturur. V^{4+} 'den V^{5+} 'e yükseltgenmesi, okso kompleksinin ve bir su molekülünün bir oksijen atomu ve bir proton vermesi eş zamanlı olurken +1.004 V olan standart bir potansiyel oluşur. Reaksiyonların toplam standart potansiyeli 1.259 V'dur.

Sulu elektrolit çözeltisinde dört farklı yükseltgenme basamağındaki vanadyum (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+}) tuzları mümkün olduğunca yüksek derişimlerde çözünür olmalıdır. Çökelme olmadan daha fazla vanadyum tuzu bulunmuşturran kararlı çözeltiilerde elektrolitin hacimsel enerji yoğunluğu daha yüksektir. Yükseltgenme

bamağı 5 olan vanadyum tuzu en düşük çözünürlüğe sahiptir. Aşağıdaki reaksiyon katı vanadyum pentoksit ve V^{+5} çözeltisi arasındaki reaksiyon dengesini açıklar:



Proton derişimi (asit derişimi) ne kadar fazla olursa, Le Chatellier prensibine göre denge sağ tarafa kayar ve V^{+5} (VO_2^+ şeklinde) daha fazla çözeltide kalır. Ayrıca elektrolitin yüksek proton derişimi, sırasıyla iyi hücre performansına yol açar ve yüksek elektrolit iletkenliğiyle sonuçlanır. Sülfürik asit derişimi genellikle 2 mol.L⁻¹ ile 6 mol.L⁻¹ arasındadır [97].

Standart koşullar altında, toplam hücre potansiyeli 25 °C'de ~1.26 V'dir, ancak 5.0 M sülfürik asit içinde 2.0 M vanadyum içeren elektrolit bileşimi için açık devre potansiyelleri sırasıyla %50 ve %100 şarj durumunda (SOC) 1.4 ve 1.6 V ölçülebilir [100].

Son zamanlarda elektrolit olarak sülfürik asit ve hidroklorik asitlerin karışımı olan elektrolitler kullanılmaktadır. Hidroklorik asit ve buna bağlı olarak klor iyonlarının ilavesi, daha yüksek sıcaklıklarda bile çözelti içindeki vanadyum derişimlerinin artmasına olanak sağlamaktadır. Elektrolitin daha yüksek kararlılığı kloro-okso kompleksi oluşumuna neden olur ve bu kararlı kompleks, kondenzasyon reaksiyonunu ve vanadyum pentoksitin çökmesini önlemektedir. Bu karışımı içeren elektrolit çözeltisi, daha yüksek enerji yoğunluğu ve sıcaklık kararlılığı avantajlarına sahiptir, ancak diğer yandan, şarj işlemi sırasında pozitif elektrotta zehirli klor gazı salınımına neden olabilir. Ayrıca, klor varlığı hücrede malzeme kararlılığını riske atabilir [97].

Sülfürik asidin, redoks akışkan hücre uygulamaları için vanadyum iyonu çözünürlükleri ve redoks çifti tersinirliklerinin en iyi kombinasyonunu sağladığı bulunmuştur. Aşırı şarj sırasında pozitif elektrotta klor gazı üreten HCl'den farklı olarak, sülfürik asitteki aşırı şarj reaksiyonu, çok daha güvenli ve çevresel olarak kabul edilebilir bir gaz olan oksijen çıkışına neden olur. Böylece sülfürik asit negatif ve pozitif yarı hücre çözeltileri için sırasıyla V(II)/V(III) ve V(IV)/V(V) redoks çiftleri için tercih edilen destek elektrolit olarak seçilmiştir.

Vanadyum elektrolit bileşimini optimize etmek amacıyla farklı sıcaklık aralıkları için, UNSW grubu çeşitli sayıda çözelti bileşimlerinin kararlılığının farklı sıcaklıklarda ve şarj durumlarında izlendiği kapsamlı çalışmalar gerçekleştirmiştir.

Geniş aralıkta katkı maddeleri taranmış ve aşağıdaki bileşik grupları, aşırı doymuş vanadyum çözeltileri için potansiyel stabilize edici ajanlar olarak seçilmiştir:

- i. katyonik, anyonik, amfoterik veya iyonik olmayan yüzey aktif maddeler
- ii. polihidrik alkoller, poliaminler, polimerkapto zinciri veya iki yada daha fazla OH, NH₂ ve/veya SH grubu içeren siklik bileşikler
- iii. organik fosforik asitler, inorganik fosforik asit ve polifosforik asit bileşikleri
- iv. amonyum bileşikleri
- v. fosfonatlar ve fosfonik asit bileşikleri
- vi. sakkaritler, polisakkaritler ve nişasta bileşikleri
- vii. poliamino karboksilik asitler ve polihidroksi-polikarboksilik asitler
- viii. oksit asitler

Bu tür bileşikler, büyüyen çekirdek yüzeyine adsorbe olduğuna ve Kristal büyümesini inhibe ettiğine inanılan fonksiyonel gruplara sahiptir.

2.5.1.2 Vanadyum Redoks Akışkan Bataryaların Elektrot Malzemeleri

VRB'de kullanılan yüksek derecede asidik elektrolit nedeniyle, çoğu metaller tipik çalışma koşulları altında korozyona uğrayacaktır, bu nedenle elektrot malzemelerinin seçimi, özellikle pozitif yarı hücre için çok sınırlıdır. 1980'lerin ortalarında, UNSW grup VRB için bir dizi malzemeleri hem pozitif hem de negatif elektrotlar olarak değerlendirdi. Bir dizi grafit ve karbon çubuklar, plakalar, kumaşlar ve keçelerin negatif elektrotların yanı sıra iyi performans göstermiştir. Bulunurken, kurşun, altın, platin, platinlenmiş titanyum ve iridyum oksit boyutsal olarak kararlı elektrotlar gibi malzemeler karışık sonuçlar vermektedir. Karbon ve grafit elektrotların da normal şarj-deşarj döngü koşulları altında pozitif yarı hücreli elektrotlar gibi iyi işlev gördüğü, ancak hücre aşırı şarj sırasında oksijen çıkışının karbon ve grafit elektrot yüzeylerinin yavaş parçalanmasına neden olduğu gözlenmiştir.

Bu yüzden grafit ve karbon keçeler VRB’de pozitif ve negatif yarı hücreler için en uygun elektrot malzemeleri olarak seçilmiştir. Hücrenin aşırı fazla şarjdan korunması şartıyla, çok sayıda karbon ve grafit keçelerle yeterli kimyasal ve mekanik kararlılığa ulaşılabilir, ancak tarama çalışmaları, belirli malzemelerin VRB’deki diğer malzemelerden çok daha iyi performans göstermişliğini göstermiştir [100].

Çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit, kimyasal direnci ve düşük maliyeti nedeniyle çok fazla tercih edilen bir malzemedir. Elektron transferinden kaynaklanan kimyasal yükseltgenme ve indirgenme elektrotta gerçekleşir [97].

2.5.1.3 Vanadyum Redoks Akışkan Bataryaların Membranları

Membran, elektriksel kısa devreleri önlemek, elektrolitin çapraz karışmasını önlemek ve membran boyunca iyon değişimini sağlamak için anolit ve katolitin elektrik yükünü dengeler [97]. Öte yandan membran yüksek bir elektrik iletkenliği, yüksek proton geçirgenliği, vanadyum iyonları için düşük geçirgenlik ve yüksek derecede yükseltgeyici V(V) elektrolitinde iyi kimyasal kararlılığa sahip olması gerekir [100].

Yaygın olarak kullanılan katyon değiştirici membranlardan biri olan NAFION®, perflorlu ve sülfonatlı membranlardır ve yıllardır kullanılmaktadır. Yük dengesi, hidratlanmış protonların (hidronyum iyonu) membrandan taşınması ile kolayca yapılır. Ancak bu membranlar florlu oldukları için fiyatları oldukça yüksektir. Anyon değiştirici membranlar diğer ikinci tip membranlardır. Bunlar aktif türlerin karşıt iyon yük dengesinden sorumludur. Bu membranlar genellikle daha ucuzdur, ancak kimyasal kararlılıkları dikkatli şekilde kontrol edilmelidir. Üçüncü bir membran sınıfı ise, mikro veya nanofiltrasyon membranlardır. Bu membranların çalışma prensibi iyon dışlama temelli olduğundan oldukça farklıdır. Hidronyum (H_3O^+) veya sülfat (SO_4^{2-}) iyonları gibi küçük iyonlar yük dengelemek için membrandan serbestçe geçebilirken, vanadil iyonları gibi daha büyük iyonlar membrandan geçemeyecek kadar büyük hacimlidir, bu yüzden elektrolitin çapraz karışması engellenir. Son birkaç yıl içinde bu tür membranlarda bazı değişiklikler ve modifikasyonlar yapılmıştır. Dikkate değer bir gelişmede, SPEEK membranları

(sülfonatlı poli (tetrametildifenil) etereterketon) olarak bilinen, kimyasal kararlılığı ve proton iletkenliği sağlayan ve florlu olmayan bir sınıf içermesidir [97].

2.5.1.4 Vanadyum Redoks Akışkan Bataryaların Tasarımı Ve Çalışması

Herhangi bir VRB sistemi tasarlarırken, önemli noktalar güvenlik, döngü ömrü ve verimliliğidir. Tüm batarya kimyasında olduğu gibi, güvenli şarj ve çalışma, her uygulamada uzun döngü ömrü ve iyi verimlilik sağlamada önemlidir. Bu nedenle VRB, karbon pozitif elektrodu yavaşça aşındırabilecek çok fazla aşırı şarjı önleyen voltaj sınırları dahilinde çalıştırılmalıdır.

Aşırı şarj, negatif elektrotta sadece bir güvenlik tehlikesi değil, aynı zamanda iki yarı hücre çözeltisi ve kapasite kaybı arasında bir dengesizliğe yol açacak hidrojen gazı da üretebilir. Bununla birlikte, hücre dengelemesi için biraz fazla şarj ve gaz gerektiren sulu tip kurşun asit bataryaların aksine, akışkan bataryalar hücre dengelemesi gerektirmez, bu nedenle hücre voltaj kontrolü ile aşırı şarj önlenir. Bu nedenle şarj ve deşarj için tipik voltaj limitleri sırasıyla 1.8 ve 1.0 V/hücre olarak ayarlanır, ancak düşük üst voltaj limitleri, şarj sırasında yüksek SOC'lerde, gaz çıkışı yan reaksiyonlarını daha fazla sınırlamak için, özellikle bireysel hücre voltajı ölçümlerinden ziyade yığın voltajına bağlı olan batarya yönetim sistemlerini kullanılır.

V(II) 'nin hava oksidasyonuna duyarlılığı kapasite kaybına yol açabilecek diğer olası yan reaksiyondur. Uygulamada, negatif yarı hücre çözeltisi üzerinde inert bir gaz örtüsü kullanılarak aşılır, ancak basitçe nitrojen temizlemesinden sonra negatif yarı hücre rezervuarının sızdırmaz hale getirilmesi, özellikle havadaki elektrolit ve oksijen arasındaki teması en aza indirmek için elektrolit hacminin yüzey alanına oranı çok yüksek tutulduğunda oldukça etkili olabilir.

Elektrolit sıcaklığı, vanadyum iyon değişimi yüksek veya düşük sıcaklıklarda çözünürlük sınırlarını aştığında istenmeyen elektrolit çökmesini önlemek için çalışma sırasında yakından izleme gerektirir. Normal çalışma sıcaklığı aralığı 10 ile 40°C arasındadır, ancak bu vanadyum değişimi azaltılarak genişletilebilir, ancak bu da istenmeyen enerji yoğunluğunun azalmasına yol açacaktır. Alternatif

bir seçenekte, sülfürik asit derişimini özel iklim koşullarına bağı olarak yüksek veya düşük çalışma sıcaklığında derişik vanadyum çözeltilerini stabilize etmek için ayarlamaktır [100].

2.5.1.5 Vanadyum Redoks Akışkan Bataryaların Hücre ve Batarya Performansı

Vanadyum redoks hücre performansı hakkında ilk raporlar 1980'lerde UNSW grubundan gelmiştir. 1987 yılında Skyllas-Kazacos ve Grossmith, 90 cm²'lik bir elektrot alanı olan bir vanadyum redoks akışkan hücre için ilk tek hücreli şarj deşarj verimliliğini bildirdi. 2M H₂SO₄'te 1.5M vanadyum sülfat çözeltisi kullanarak, grafit plaka elektrotlarında karbon keçe ve bir polistiren sülfonik asit katyon seçici membranı olup, hücre 40 mA.cm⁻²'de şarj edilir ve çeşitli yükler boyunca deşarj edilir. Kulombik verim %90, voltaj verimi %10-90 aralığında, SOC %81 ve toplam enerji verimliliği %73 olarak bulunmuştur [100].

2.5.2 Çinko – Bromür Redoks Akışkan Batarya

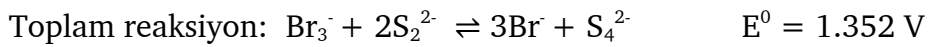
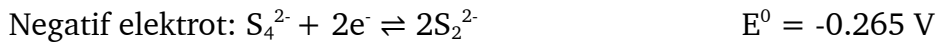
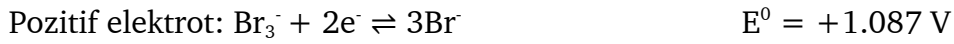
Elektroaktif türleri ve reaksiyona girdikten sonra kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren kimyasal bileşikleri içeren akışkan pillerdeki elektrolit, elektrokimyasal hücrenin içinden geçer. Akış bataryalarının kapasitesi, elektrodun harici tank boyutuna göre belirlenir. Elektrolitte yükseltgenme ve indirgenme gerçekleştiğinde, şarj ve deşarj meydana gelir. Füzyon akış bataryası, birden fazla elektroaktif sınıf içerdiği ve katı olarak biriktirilen bir akış bataryası türüdür. Katı çinko biriktiği elektrolit hacmi ve elektrot alanına bağı olarak hibrit Çinko-Brom bataryanın kapasitesini verir. Bu nedenle, kapasitansı elde etmek için hazne ve batarya ile çalışan yığın benzer boyutlarda olmalıdır.

Zn-Br bataryaların benzersiz özellikleri, Çinko-Brom bataryaların depolama boyunca deşarj olmalarıdır ve teslimatta terminallerde sıfır doğru akım voltajına sahiptir. Kurşun asit aküler, Lityum iyon bataryalar ile kıyaslandığında daha uçucu bir yapı gösterir çünkü Zn-Br bataryalar sıfır volta kadar deşarj olabilir [101].

2.5.3 Polisülfür Bromür Redoks Akışkan Batarya

PSB bataryalar, sulu elektrolitlerde hem polisülfür hem de bromun düşük maliyeti, yüksek bolluğu ve yüksek çözünürlüğü nedeniyle dikkat çekmektedir. MW/MWh sınıfı kurulumlarda uygulanabilir olarak kabul edilen bu batarya, 1990'ların başından bu yana, çeşitli şirketler (örneğin, Regenesys teknolojisi) tarafından gerçekleştirilen birkaç büyük ölçekli gösteri ile kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



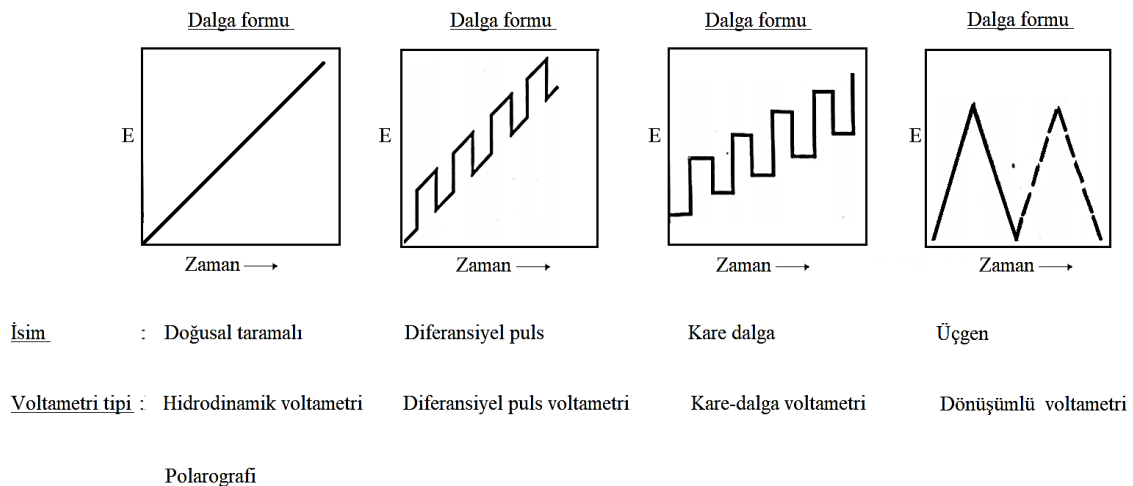
Bir katyon değişim membranı tipik olarak sırasıyla NaBr ve Na₂S₄ içeren pozitif ve negatif elektrolitler arasında bir sodyum iyonu ile kullanılır. Nikel ve kobalt'ın negatif elektrot reaksiyonunu katalize ettiği bulunmuştur. Ayrıca, aktif karbon/poliolefin kompozit elektrotların kullanımının, brom adsorpsiyonu nedeniyle 1.7 ile 2.1 V arasında şarj voltajlarını arttırdığı gösterilmiştir. Bununla birlikte, ICB'lerde olduğu gibi, türlerin çalışma ömrü boyunca geçişi, pilin verimliliğini ve kapasitesini önemli ölçüde azaltır.

Ayrıca, yan reaksiyonlar toksik gazların (yani, Br₂, H₂S) ve çözünmeyen yalıtıcı çökeltilerin oluşumuna yol açabilir. Bu nedenle sistem elektroliti ayırmak ve reaktanları geri kazanmak için zorlu bakım gerektirir, bu da işletme maliyetini önemli ölçüde artırır. Olumlu kinetiğine rağmen, pozitif elektrot üzerindeki aşırı gerilim kütle transferi, bataryanın deşarj performansını sınırlar. Scamman ve çalışma arkadaşları PSB'ler için sayısal bir model geliştirdiler ve optimum koşullar altında çalıştırılrsa bile arbitraj uygulamaları için yine de net bir kayıp olacağını göstermiştir. Bununla birlikte, toplam sermaye maliyeti %20-30 oranında azalır veya elektrik enerjisi için satın alma ve satış fiyat farkı artarsa, sistem ekonomik olarak uygulanabilir hale gelebilir [102].

3.1 Voltametri

Voltametri, bir çalışma veya indikatör elektrodun polarize olduğu şartlarda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsayan metoda verilen genel bir isimdir.

Voltametrizde, uygulanan potansiyel ile akım değerlerinin ölçülmesi sonucu elde edilen cevap eğrilerine voltamogram denir. Voltametrik yöntemlerde genel olarak çalışma, referans ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrotlu sistemler kullanılır.

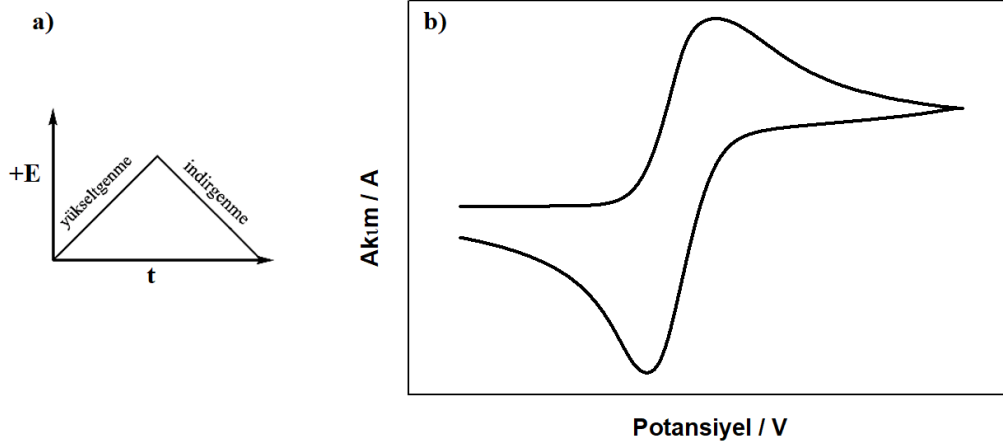


Şekil 3.1 Voltametrizde kullanılan ve voltajın zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri

3.1.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntemdir. Zamanla doğrusal şekilde değişen ileri yönde uygulanan potansiyel taramasının ardından uygulanan bu potansiyel tersi yönde çevrilerek tekrar başlangıç noktasına getirilir. Dönüşümlü voltametri yönteminin temel kullanım alanı elektrokimyasal olaylar hakkında nitel amaçlı kullanılmasının

yanında nicel amaçlı çalışmalarda da kullanımı mevcuttur. Nitel analiz de pik potansiyellerinden yararlanılırken nicel analiz de ise pik akım değerleri ile derişim arasındaki ilişkiden yararlanılır [103].



Şekil 3.2 Dönüşümlü voltametri de a) çalışma elektroduna uygulanan doğrusal gerilim ve b) elde edilen dönüşümlü voltamogram.

3.1.2 Diferansiyel Puls Voltametri

Puls voltametrisinde, çalışma elektroduna doğrusal potansiyel artışıyla sabit büyüklükte pulslar belirli bir süre boyunca uygulanır, ardından ilk olarak pulsun başlangıcında potansiyelde değışim olmadan yani puls uygulanmadan önce, ikincisi ise pulsun bitmesine yakın bir bölgede olacak şekilde iki defa akım değeri ölçülür. Uygulanan bu potansiyellerin arasındaki akım farkı grafiğe geçirildiğinde diferansiyel puls voltamogramı elde edilir.

3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Çeşitli elektrokimyasal teknikler arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) özel bir yere sahiptir. Klasik elektrokimyasal teknikler, akımların, elektrik yüklerinin veya elektrot potansiyellerinin zaman fonksiyonları olarak ölçümlemlerini sunar. Aksine, EIS sinyali sabit bir potansiyelde frekansın bir fonksiyonu olarak sunar. EIS kullanmanın bir çok avantajları vardır ve daha fazla analiz edilebilecek birçok yararlı bilgi sağlamanın yanında EIS, her frekansta analiz edilebilir bilgiler içermektedir.

EIS çok sayıda uygulamaya sahiptir ve aşağıdaki çalışmalarda kullanılır:

1. Ara yüzey işlemler: elektrotlarda redoks reaksiyonu, adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon, redoks işlemleri ile birlikte çözeltide homojen reaksiyonların kinetiği, zorlu kütle transferi
2. Geometrik etkiler: doğrusal, küresel, silindirik kütle transferi, sınırlı hacimli elektrotlar, çözelti direncinin belirlenmesi, gözenekli elektrotlar
3. Güç kaynaklarında uygulamalar (piller, yakıt hücreleri, süper kapasitörler, membranlar), korozyon, kaplamalar ve boyalar, elektrokatalitik reaksiyonlar (örneğin, su elektrolizi, Cl_2 oluşumu) iletken polimerler, kendiliğinden oluşan tek katmanlar, biyolojik membranlar, sensörler, yarı iletkenler

Grafiksel inceleme genellikle deneylerin doğru şekilde ilerleyip ilerlemediğine karar vermede ve verilerin ilk değerlendirmesini yapmada yardımcı olur.

İki temel grafik türü vardır:

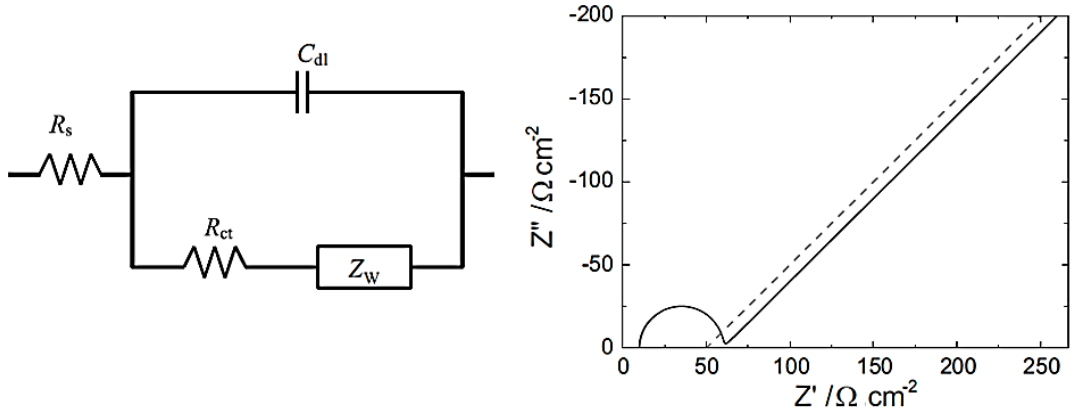
1. Karmaşık düzlem grafikleri, aynı zamanda Argand diyagramları (Nyquist grafikleri) olarak da adlandırılır. Gerçek empedansa karşı hayali grafiklerdir. Elektrokimyasal sistemlerin hayali empedansları genellikle negatif olduğundan, bu grafiklerde Z'' , Z' ye karşı çizilir.
2. Bode grafikleri. İki tür Bode grafiği vardır:

a) $\log |Z|$ (büyüklük) ve $\log f$ (frekans)

b) faz açısı φ 'na karşı $\log f$

Randles devresi olarak adlandırılan elektrik eşdeğer devresine karşılık gelen, basit devre modeli ve bu devre ile elde edilen eğrinin göre Warburg empedansı (noktalı çizgi), çözelti direnci ve çift tabaka kapasitans dahil olmak üzere toplam empedansı Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Kütle transfer empedansı R_{ct} (yük transfer direnci) ile başlar ve 45° 'de düz bir çizgi olarak devam eder. Toplam empedans, yüksek frekanslarda çift tabaka kapasitans ile yük transfer direncinin bağlanması nedeniyle bir yarım daire oluştururken, düşük frekanslarda Z_w 'den dolayı düz bir çizgi şeklinde oluşur. Difüzyonlu redoks sistemi için karmaşık

düzlem (Nyquist) grafiği ($R_s = 10 \, \Omega$, $C_{dl} = 25 \, \mu F$, $R_{ct} = 50 \, \Omega$, $\sigma' = 10 \, \Omega \, s^{-1/2}$; noktalı çizgi - Warburg empedansı) Şekil 3.3'de verilmiştir [104].



Şekil 3.3 Difüzyonlu redoks sistemi için karmaşık düzlem (Nyquist) grafiği

3.2.1 Çözelti Direnci

Çözelti direnci (R_s), yani ohmik direnç elektrot ve çözelti dirençlerini içeren elektrot/elektrolitin temas direncidir. Ayrıca R_s , çözeltinin iletkenliği ile ilgilidir ve aynı zamanda elektrot bağlantılarının oluşturduğu direnç olarakta bilinir [104,105].

3.2.2 Yük Transfer Direnci

EIS'den elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}), elektrot kinetiğini tahmin etmek için kullanılır. Düşük R_{ct} değeri, elektrot malzemesi yüzeyindeki redoks reaksiyonlarının kinetiği için en iyi sonucu vermektedir. R_{ct} ayrıca elektrot/elektrolit arayüzündeki elektron aktarımını tanımlamak için de kullanılır ve tarama hızı kontrollü elektrokimyasal reaksiyonun direnci korozyon sürecinde yük transfer direnci olarak bilinir [33,106].

3.2.3 Çift Tabaka Kapasitansı

Çift Tabaka Kapasitansı (C_{dl}), elektrot/elektrolit arayüzünün çift tabaka kapasitansı anlamına gelir. C_{dl} değeri sistemin kapasitansının belirlenmesinde de kullanılabilir. Ayrıca kapasitif özellikler hakkında yorum yapılabilmesini sağlar [108].

3.2.4 Warburg Empedansı

Elektrokimyasal empedans, malzemelerin arayüzey ve kitlesel özelliklerini araştırmak ve ilgili fiziko-kimyasal parametreleri ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Warburg difüzyon bölgesi (45° eğimli çizgi), gözenekli elektrot içinde bulunan çözeltiye kitlesel iyon difüzyonu ile ilgilidir. Difüzyon kontrollü reaksiyonların davranışlarının anlaşılmasında kullanılan W empedans değeri temel bir devre elemanıdır [108,109].

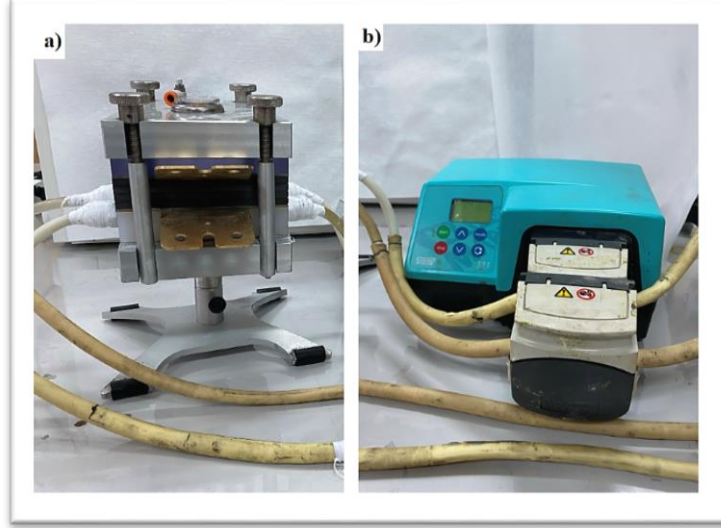
3.3 Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında çalışılan yöntemler ve kullanılan cihazlara ait bilgiler Tablo 3.1’de verilmektedir.

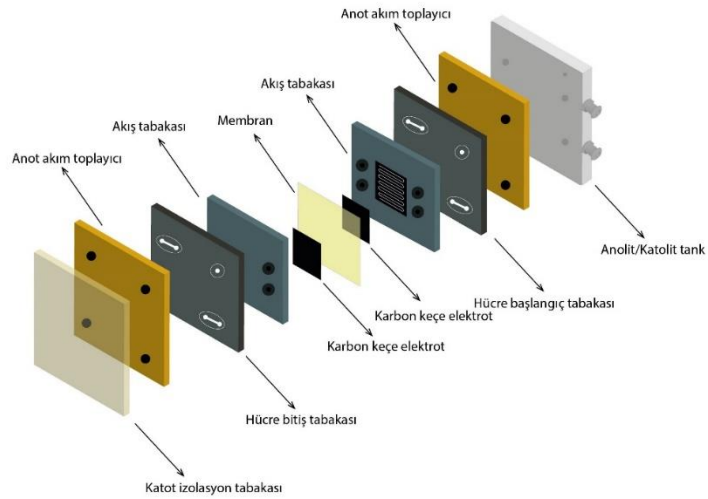
Tablo 3.1 Çalışılan yöntem/Kullanılan cihaz

Çalışılan Yöntem	Kullanılan Cihaz	Marka
Dönüşümlü Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametrisi	Potantiyostat/ Galvanostat	Autolab PGSTAT128 N (Metrohm, Türkiye)
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri	Potantiyostat/ Galvanostat	Gamry Reference 3000 (Gamry Instruments, A.B.D)
Şarj-Deşarj Testleri	Akışkan Batarya Test Hücresi	FB-25 (Greenlight, Canada)
Yüzey Morfolojisi	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss EVO LS10
Tartım İşlemleri	Hassas Terazî	Shimadzu ATX224

Dönüşümlü şarj deşarj testlerinde kullanılan deney düzeneğinde bulunan batarya sistemi ve elektrolit çözeltisinin akışını sağlayan pompa Şekil 3.4’de, batarya sitemini oluşturan bileşenler ise Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.4 Dönüşümlü şarj deşarj testlerinde kullanılan a) batarya sistemi ve b) peristaltik pompa



Şekil 3.5 Dönüşümlü şarj deşarj testlerinde kullanılan batarya sisteminin bileşenleri

Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi çalışmalarında kullanılan Autolab cihazı Şekil 3.6’da, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj deşarj testleri çalışmalarında kullanılan Gamry cihazı ise Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.6 Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi çalışmalarında kullanılan Autolab PGSTAT128 N Potantiyostat/Galvanostat cihazı



Şekil 3.7 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj deşarj testleri çalışmalarında kullanılan Gamry Reference 3000 Potantiyostat/Galvanostat cihazı

Tez çalışmasında kullanılan V(III) çözeltileri, VOSO_4 maddesinden yola çıkılarak V^{4+} yükseltgenme basamağına sahip olan vanadyumun V^{3+} yükseltgenme basamağına indirgenmesi elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. Bu elektroliz deneyinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.8’de verilmiştir.



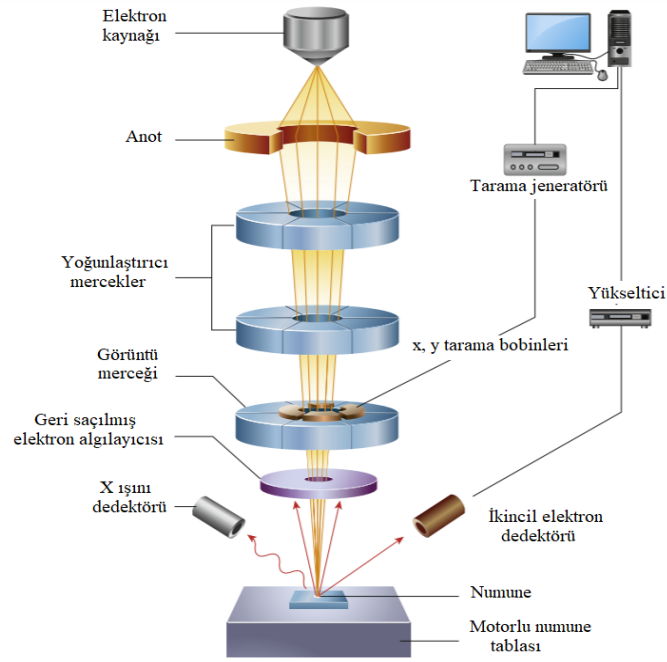
Şekil 3.8 Vanadyumun elektrolizinde kullanılan deney düzeneği

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu

Yüzeylerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan klasik yöntem optik mikroskopisi olmasına rağmen numuneden yansıyan ışınların kırınımı sebebiyle çözünürlüğü sınırlıdır. Elektron mikroskopik yöntemlerin kullanımı ile daha yüksek çözünürlük elde edilebilmektedir. Taramalı elektron mikroskopi (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopi (TEM) elektron mikroskopik yöntemlerin en önemlileridir.

Numune yüzeyine oldukça iyi odaklanmış electron demeti düşürülerek SEM yöntemi ile görüntü elde edilir. Tungsten tel genellikle electron kaynağı olarak kullanılsa da yüksek çözünürlük için alan emisyon tabancaları da kullanılmaktadır. Analog veya dijital sistemlerde sinyal numune yüzeyine dik yönde olacak şekilde alınır, kaydedilir ve bilgisayarda biriktirilerek görüntüye dönüştürülür. SEM cihazlarında görüntü oluşturma temelinde geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar bulunmaktadır. SEM cihazlarında kullanılan X ışını dedektörleri, X ışını floresans temelinde nitel ve nicel analiz için imkan

sağlamaktadır [103]. SEM cihazının bileşenleri gösterildiği şema ayrıntılı olarak Şekil 3.9’da verilmiştir [111].



Şekil 3.9 SEM mikroskobunun bileşenlerinin şeması

3.4 Kullanılan Kimyasal ve Elektrotlar

Tez çalışması süresince kullanılan kimyasallar Tablo 3.2’de, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlara ait bilgiler ise Tablo 3.3’de ayrıntılı şekilde verilmektedir.

Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal / Elektrot	Marka
Sülfürik Asit	J.T. Baker, %95-97
Hidroklorik Asit	Isolab Chemicals $\geq$ %37
VO_2^+	Sigma-Aldrich
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, $>$ %98

Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar (devamı)

CrCl_3	Sigma-Aldrich, > %98
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	abcr GmbH, %99
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba Reagents, >%99
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, >%99
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, > %98
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
SnCl_4	Merck

Tablo 3.3 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrotlar

Kalem ucu elektrot (0.1 cm ²)	Tombow, HB, 0.5mm
Referans Elektrot	Ag/AgCl (3.0 M KCl içinde)
Karşıtl Elektrot	Platin tel
Karbon Keçe Elektrot (25 cm ²)	Dönüşümlü şarj deşarj testleri için

**Şekil 3.10** Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan a) çalışma elektrodu (grafit kalem ucu elektrot), b) referans elektrot (Ag/AgCl) ve c) karşıtl elektrot (Pt tel)

3.5 Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

Sülfürik asit ve hidroklorik asit elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar ve bu çözeltilerde incelenen elektroaktif türlerin (V^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ve Sn^{2+}) elektrokimyasal dönüşümleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4 Elektrolit çözeltilerinde kullanılan tuzlar ve incelenen iyon dönüşümleri

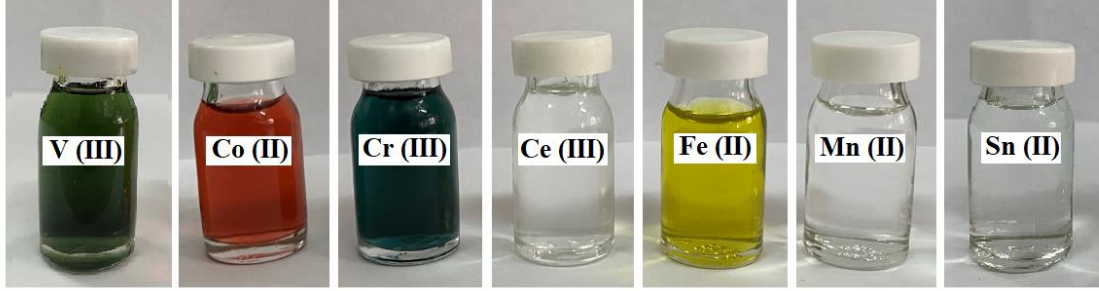
Elektrolit Çözeltisinde Kullanılan Tuz	Elektroaktif İyon Dönüşümleri
$VOSO_4$	$V(III) \rightarrow V(II)$
$CoCl_2.6H_2O$	$Co(II) \rightarrow Co(III)$
$CrCl_3. 6H_2O$	$Cr(III) \rightarrow Cr(II)$
$CeCl_3.7H_2O$	$Ce(III) \rightarrow Ce(II)$
$FeCl_2.4H_2O$	$Fe(II) \rightarrow Fe(III)$
$MnSO_4.H_2O$	$Mn(II) \rightarrow Mn(III)$
$SnCl_2.2H_2O$	$Sn(II) \rightarrow Sn(IV)$

3.5.1 Sülfürik Asit Ortamında Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

$V(III)$ çözeltilerinin elde edilmesinde, $VOSO_4$ maddesinin sülfürik asitteki çözeltisi hazırlandı ve Şekil 3.8'de verilen deney düzeneği kullanılarak elektroliz yöntemi ile V^{4+} yükseltgenme basamağından V^{3+} yükseltgenme basamağına indirgendi. $Co(II)$, $Cr(III)$, $Ce(III)$, $Fe(II)$, $Mn(II)$ ve $Sn(II)$ iyonlarını içeren elektrolit çözeltileri ise bu iyonları içeren tuzlar kullanılarak sülfürik asit ortamında hazırlanmıştır.

Asit derişim optimizasyonu için bu elektroaktif iyonların sabit derişiminde farklı sülfürik asit derişimleri içerecek şekilde elektrolit çözeltileri ayrı ayrı

hazırlanmıştır. Optimum asit derişimi belirlendikten sonra sülfürik asit derişimi sabit tutularak farklı elektroaktif iyon derişimlerini içerecek şekilde elektrolit çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, incelenen iyon dönüşümleri ve sülfürik asit ile elektroaktif iyon derişimleri ayrıntılı olarak Tablo 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.11 Sülfürik asit çözeltisinde hazırlanan elektrolit çözeltileri

Tablo 3.5 Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzların sülfürik asit/elektroaktif iyon derişimleri

Asit Optimizasyonu / mol/L		Elektroaktif İyon Optimizasyonu / mol/L	
Çalışılan H ₂ SO ₄ Derişimleri	Elektroaktif Tür ve Derişimi	Çalışılan Elektroaktif Tür ve Derişimleri	H ₂ SO ₄ Derişimi
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	V - 0.3	V - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Co - 0.2	Co - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Cr- 0.2	Cr -0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0

Tablo 3.5 Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzların sülfürik asit/elektroaktif iyon derişimleri (devamı)

0.5 ; 1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0; 4.5	Ce - 0.2	Ce -0.050; 0.075; 0.100; 0.150; 0.200	4.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Fe - 0.2	Fe - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Mn - 0.2	Mn - 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5	2.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Sn -0.025	Sn - 0.025; 0.050; 0.075; 0.100; 0.125	2.0

3.5.2 Hidroklorik Asit Ortamında Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

V(III) çözeltilerinin elde edilmesi, VOSO_4 maddesinin hidroklorik asitteki çözeltisi hazırlandı ve Şekil 3.8’de verilen deney düzeneği kullanılarak elektroliz yöntemi ile V^{4+} yükseltgenme basamağından V^{3+} yükseltgenme basamağına indirgendi. Co(II), Cr(III), Ce(III), Fe(II), Mn(II) ve Sn(II) iyonlarını içeren elektrolit çözeltileri ise bu iyonları içeren tuzlar kullanılarak hidroklorik asit ortamında hazırlanmıştır.

Asit derişim optimizasyonu için bu elektroaktif iyonların sabit derişiminde farklı hidroklorik asit derişimleri içerecek şekilde elektrolit çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Optimum asit derişimi belirlendikten sonra hidroklorik asit derişimi sabit tutularak farklı elektroaktif iyon derişimlerini içerecek şekilde elektrolit çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, incelenen iyon dönüşümleri ve hidroklorik asit ile elektroaktif iyon derişimleri ayrıntılı olarak Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6 Elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, incelenen iyon dönüşümleri ve hidroklorik asit/elektroaktif iyon derişimleri

Asit Optimizasyonu / mol/L		Elektroaktif İyon Optimizasyonu / mol/L	
Çalışılan HCl Derişimleri	Elektroaktif Tür ve Derişimi	Çalışılan Elektroaktif Tür ve Derişimleri	HCl Derişimi
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	V - 0.3	V - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	5.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Co - 0.2	Co - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Cr - 0.2	Cr - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0
5.0	Ce – 0.2	-	-
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Fe - 0.2	Fe - 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0	4.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Mn - 0.2	Mn - 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5	1.0
1.0 ; 2.0 ; 3.0 ; 4.0 ; 5.0	Sn - 0.025	Sn - 0.025; 0.050; 0.075; 0.100; 0.125	2.0

3.5.3 Şarj-Deşarj Testi İçin Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

V/Co; Cr/Co; Ce/Cr; Fe/Co; Mn/Co ve Sn/Co iyon çiftlerini içeren yeni redoks akışkan bataryaları tasarlamak için elektrolit çözeltileri H₂SO₄ çözeltisinde ayrı ayrı hazırlandı ve şarj deşarj testleri yapılarak kapasiteleri ve şarj-deşarj

potansiyelleri belirlendi. Sülfürik asit derişimi DPV ve EIS analizleri sonucunda belirlenen optimum asit derişiminde hazırlandı. Elektroaktif iyon derişimi ise hem DPV ve EIS analizleri sonucunda belirlenen optimum iyon derişimi hemde kapasite ve performans açısından en iyi sonuca ulaşabilmek için çözünebilen maksimum iyon derişimi olacak şekilde hazırlandı. Şarj/deşarj testleri için elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, çalışılan iyon dönüşümleri ve sülfürik asit/elektroaktif iyon derişimleri ayrıntılı olarak Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7 Şarj/deşarj çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar, çalışılan iyon dönüşümleri ve sülfürik asit/elektroaktif iyon derişimleri

Tasarlanan RFB Türleri	Elektrolit Çözeltilisinde Kullanılan Tuz	Elektroaktif İyon Dönüşümleri	[H ₂ SO ₄]	[İyon]
V – Co	VO ₂ SO ₄ CoCl ₂ .6H ₂ O	V(III) → V(II) Co(II) → Co(III)	4.0	1.0
Cr – Co	CoCl ₂ .6H ₂ O CrCl ₃ . 6H ₂ O	Co(II) → Co(III) Cr(III) → Cr(II)	4.0	1.0
Ce – Cr	CrCl ₃ . 6H ₂ O CeCl ₃ .7H ₂ O	Cr(III) → Cr(II) Ce(III) → Ce(II)	4.0	0.2
Fe – Co	FeCl ₃ .6H ₂ O CoCl ₂ .6H ₂ O	Fe(III) → Fe(II) Co(II) → Co(III)	4.0	1.0
Mn – Co	MnSO ₄ .H ₂ O CoCl ₂ .6H ₂ O	Mn(III) → Mn(II) Co(III) → Co(II)	2.0	0.5
Sn – Co	SnCl ₄ CoCl ₂ .6H ₂ O	Sn(IV) → Sn(II) Co(II) → Co(III)	2.0	0.125-Sn 0.250-Co

3.6 Şarj Deşarj Testleri

Şarj deşarj testleri FB-25 (Greenlight, Kanada) batarya hücresi sistemi ile Gamry Reference 3000 (Gamry Instruments, ABD) model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elektrot olarak 25 cm² geometrik yüzey alanına sahip grafit keçeler kullanıldı. Şarj deşarj testlerinde kullanılan elektrolit çözeltileri bataryaya 2.0 mL.s⁻¹ akış hızında pompalanmıştır. Dönüşümlü şarj-deşarj testlerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik bir resmi ve bataryanın bileşenleri Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de görülebilir.

Pozitif ve negatif elektrotlar üzerinde meydana gelen reaksiyonların 25 °C’deki standart indirgenme potansiyelleri aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.



3.7 Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

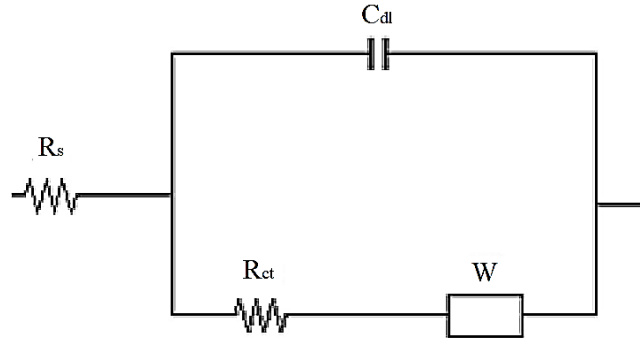
Kararlılık testleri sırasında kullanılan elektrotların yüzey morfolojileri, altın kaplama olmadan Zeiss EVO LS10 model cihaz kullanılarak, 5000× büyütme yapılarak taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal işlem sırasında elektrotların yüzey morfolojisindeki farklılıkları belirlemek için modifiye edilmemiş ve 200 voltametrik döngüsü alınmış kalem ucu grafit elektrodun SEM fotoğrafları ayrı ayrı alınmıştır.

4.1 Elektrolit Çözeltilerinin Diferansiyel Puls Voltametrisi ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemleri ile Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Farklı yükseltgenme basamağına sahip V(III), Co(II), Cr(III), Ce(III), Fe(II), Mn(II) ve Sn(II) iyonlarının hem sülfürik asit hem de hidroklorik asit çözeltilerinde elektrokimyasal davranışları ayrı ayrı incelenmiştir.

Çalışılan elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal karakterizasyonları; çalışma elektrodu olarak kalem ucu, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3.0 M KCl), karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılarak dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile çalışma elektrodunun elektrolit çözeltisindeki kimyasal kararlılığı, elektrotların yüzey morfolojisindeki değişimleri incelenerek belirlenmiştir. Tasarlanan bataryanın uygulaması ise karbon keçe elektrotlar kullanılarak dönüşümlü şarj-deşarj yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

DPV yöntemi ile asit ve aktif iyonların derişim optimizasyonu ile anodik katodik piklerin pik akım yoğunluğu ile pik redoks kapasitesi değerlerinin incelenmesi, CV yöntemi ile farklı tarama hızlarında çalışılarak kütle aktarım türünün belirlenmesi ve kararlılık testi için 200 döngü çalışmaları yapılmıştır. EIS yöntemi ile elde edilen veriler için Şekil 4.1’de verilen eşdeğer devre modeline göre fitleme işlemi yapılarak çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg (W) empedans parametreleri incelenmiştir.



Şekil 4.1 Elektrokimyasal empedans spektrumlarını fit etmede kullanılan eşdeğer devre

4.2 V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İçeren Elektrolit Sistemlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

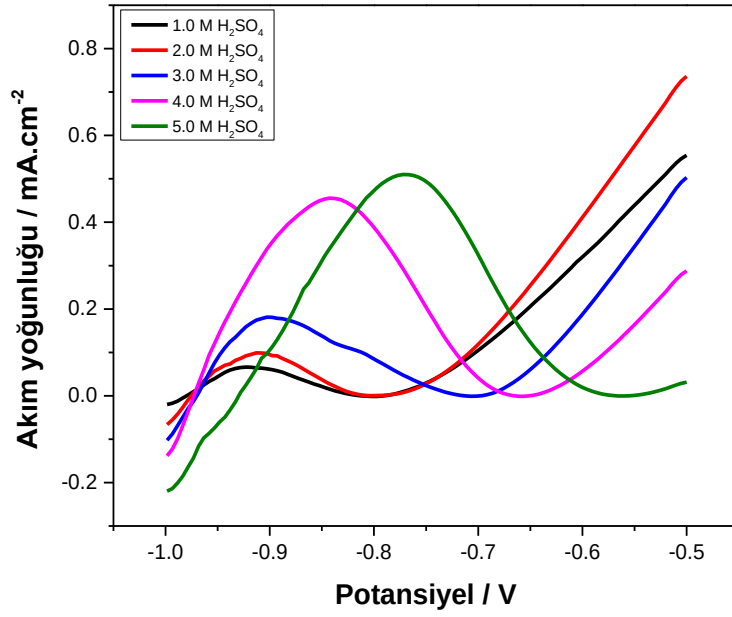
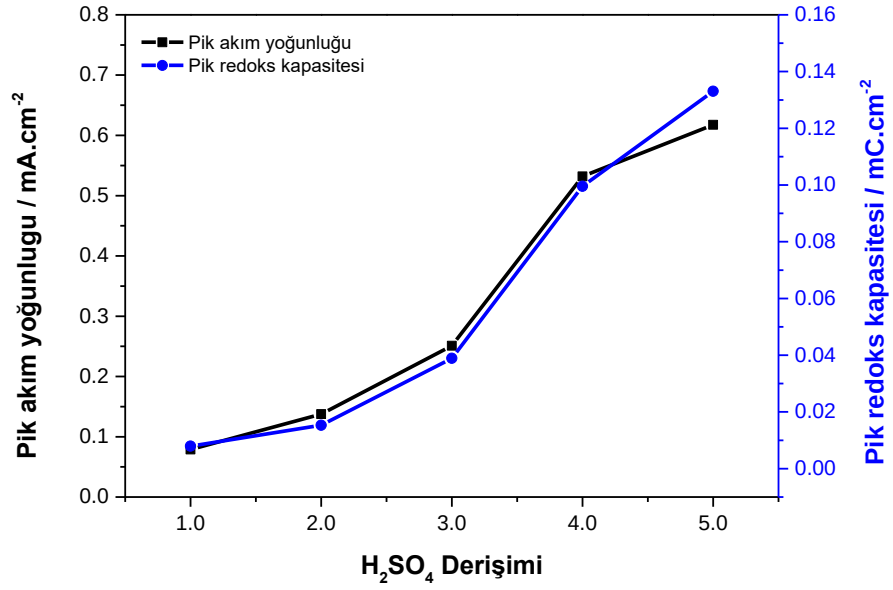
Elektrolit çözeltisindeki aktif iyon (V^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ve Sn^{2+}) ve asit (H_2SO_4 ve HCl) derişimi redoks akışkan bataryaların kapasite ve performans özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenden dolayı elektrolit çözeltisinde ki hem aktif iyonun hem de kullanılan asidin optimum derişimlerinin belirlenmesi batarya performansı açısından önemlidir. Bu tez kapsamında ilk olarak aktif iyon ve asit derişimlerinin optimizasyonları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

Diferansiyel puls voltametri ile elde edilen voltamogramlarda 10 mV.s^{-1} tarama hızında çalışılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları ise 10^5 ile 10^{-2} Hz frekans aralığında 10 mV amplitüt voltajı ile açık devre potansiyeline karşı yapılmıştır.

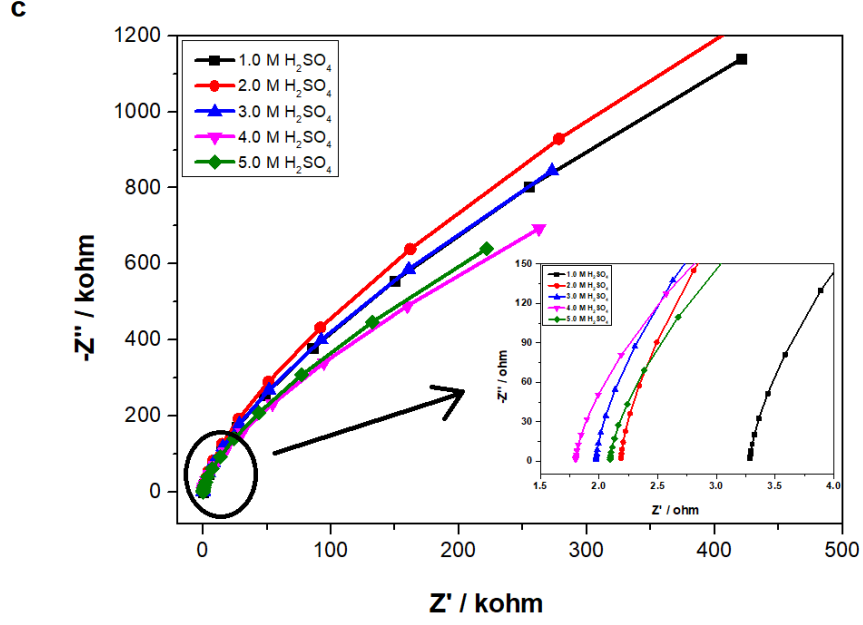
4.2.1 Vanadyum, H_2SO_4 ve HCl Derişim Optimizasyonu

Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.3 M V^{3+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için diferansiyel puls voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. 0.3 M V(III) iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.2a'da verilmiştir. DPV çalışmaları -0.5 V ile -1.0 V potansiyel aralığında yapılmış ve V^{3+} 'nin V^{2+} 'e indirgendiğini gösteren indirgenme piki yaklaşık -0.8 V civarında

gözenmiştir (Şekil 4.2a). H_2SO_4 derişimi arttıkça pik potansiyeli -0.95 V'dan -0.78 V'a yani anodik bölgeye kaymıştır. Bu durum çözelti içindeki hidronyum (H_3O^+) iyonu miktarının artışı ile indirgenme reaksiyonun katalizlendiğini göstermektedir. H_2SO_4 derişimi arttıkça pik akımı ve pik redoks kapasitesinin de artması H_3O^+ iyonunun V^{3+} 'nın elektrokimyasal indirgenmesi üzerindeki reaksiyonunu katalizleme etkisini destekler nitelikte veriler sağlamaktadır (Şekil 4.2b). EIS analizleride artan sülfürik asit derişiminin V(III)'ün V(II)'ye indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemektedir. Farklı derişimlerde H_2SO_4 ve 0.3 M V^{3+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.2c'de verilmiştir. Elektrolit çözeltilerinin EIS spektrumlarında çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve Warburg empedans (W) parametreleri incelendiğinde artan sülfürik asit derişimi ile çözelti direnci ve yük transfer direnci azalırken, Warburg empedansının değeri genellikle artmıştır (Tablo 4.1). Çözelti direncinin azalmasının nedeni, ortamda artan hareketli iyon miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Ortamdaki sülfürik asitten gelen H_3O^+ iyonu derişiminin artması ile yük transfer direncinin azalması, artan asit derişimi ile elektron transferinin daha kolay gerçekleştiğini destekler nitelikte veriler sunmaktadır (Tablo 4.1). Warburg empedansı değerin ise artan sülfürik asit derişimi ile artışı, elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyonunun arttığını göstermektedir (Tablo 4.1). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen sonuçlar, diferansiyel puls voltametrisi ile elde edilen sonuçları birbirini desteklemektedir ve V^{3+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum sülfürik asit derişimi 4.0 M olarak belirlenmiştir.

a**b**

Şekil 4.2 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları



Şekil 4.3 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

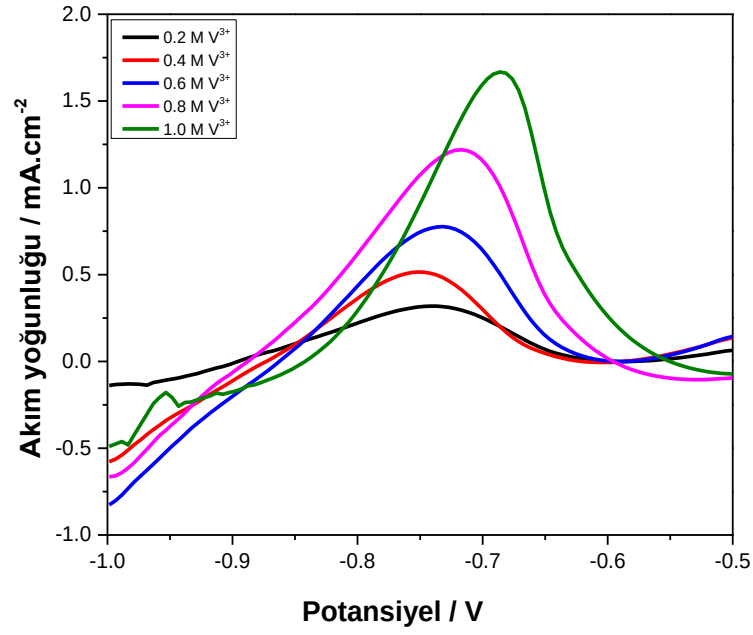
Tablo 4.1 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

H ₂ SO ₄ Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	3.5	773.9e-9	3.287	508.6e-9
2.0	2.1	894.4e-9	2.188	485.7e-9
3.0	2.0	1.153e-6	1.975	616.5e-9
4.0	1.8	1.245e-6	1.798	853.0e-9
5.0	2.0	1.449e-6	2.093	862.1e-9

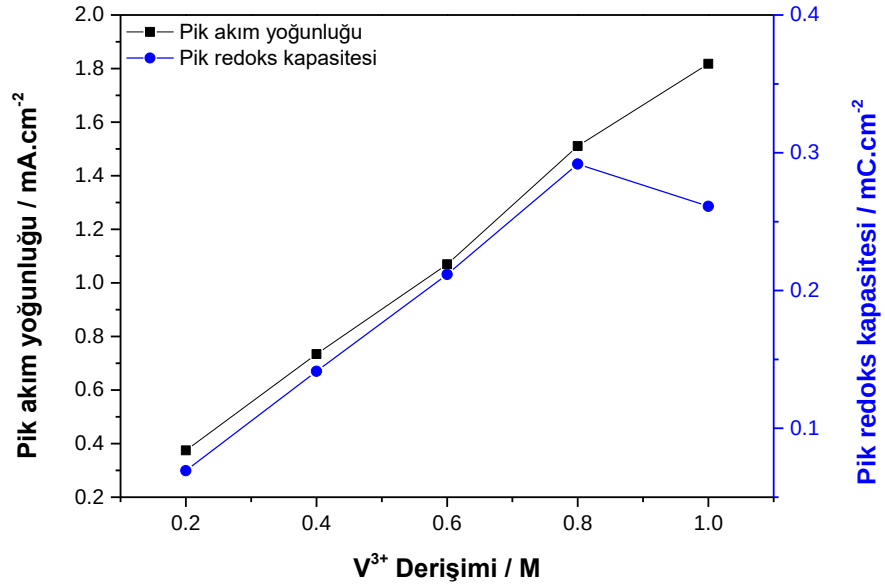
Optimum değer olarak seçilen 4.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerinde (0.2-1.0 M) V³⁺ iyonları içeren elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal davranışları DPV ve EIS yöntemleri ile incelenmiştir. Diferansiyel puls voltamogramları -0.5 V

ile -1.0 V potansiyel aralığında alınmış ve indirgenme piki yaklaşık -0.7 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.3a). Farklı derişimlerde V^{3+} iyonu içeren çözeltilerde pik akımı ve pik redoks kapasiteleri için katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasite değerleri grafiğe geçirildiğinde, artan V^{3+} derişimi ile pik akım yoğunluğunda doğrusal bir artış gözlenmektedir (Şekil 4.3b). Fakat pik redoks kapasitesi değerleri 0.2 molardan 0.8 molara doğru artma eğilimi gösterirken, 1.0 M V^{3+} iyonu içeren elektrolit sisteminde pik redoks kapasitesi azalmaktadır (Şekil 4.3b). Bu durum elektrokimyasal reaksiyonun kütle aktarım mekanizmasıyla ilgili olabilir. Artan V^{3+} derişimi ile elektrolit içindeki aktif iyonların elektrot yüzeyine doğru difüzyon hızı azalmış ve elektrot yüzeyinde aktif türlerin adsorbse olma oranı artmıştır ve buna bağlı olarak da pik akım yoğunluğu artarken pik redoks kapasitesi değeri azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.3b). EIS analiz sonuçlarından elde edilen veriler de bu durumu destekler niteliktedir (Şekil 4.3c). Elektrolitlerin R_s değerleri 2.0-2.4 Ω arasında değişirken, R_{ct} değerleri 1.9-2.4 Ω arasında değişmiştir (Şekil 4.3c ve Tablo 4.2). Elektrolit çözeltisi 4.0 M sülfürik asit içerdiğinden çözelti direnci ve yük transfer direnci değerleri elektrolit sistemleri arasında önemli bir değişiklik göstermemiştir. Elektrot yüzeyine doğru hareketli iyonların difüzyon hızı yani Warburg empedans değerleri 0.8 M V^{3+} içeren çözeltide azalma eğilimindedir.

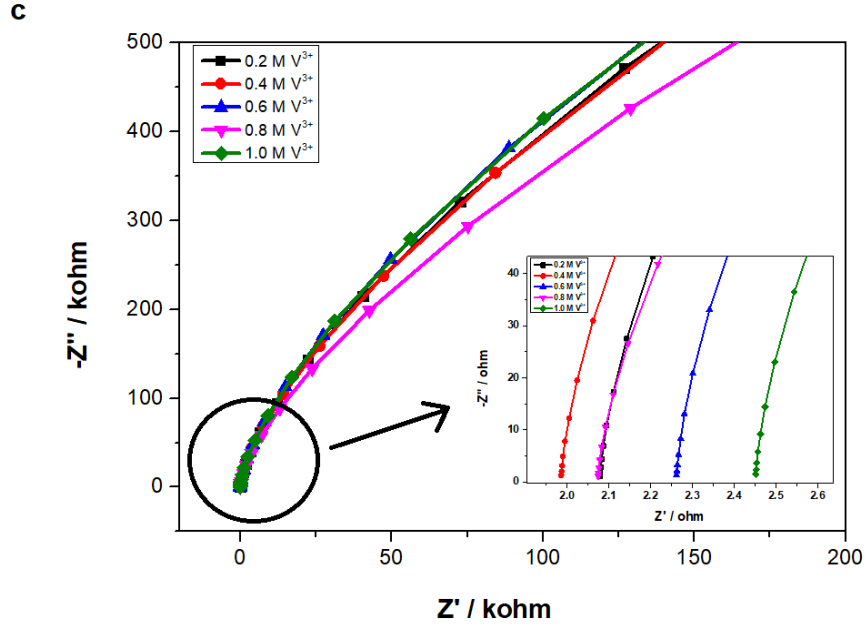
a



b



Şekil 4.4 4.0 M H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları



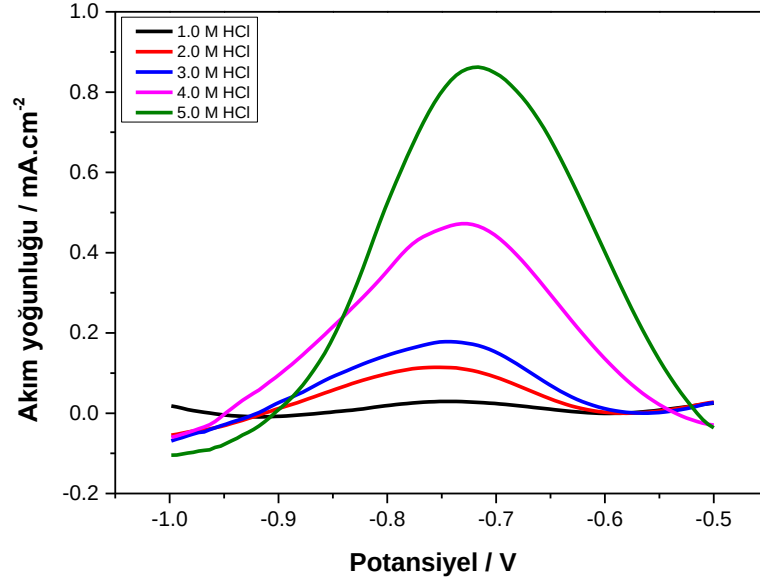
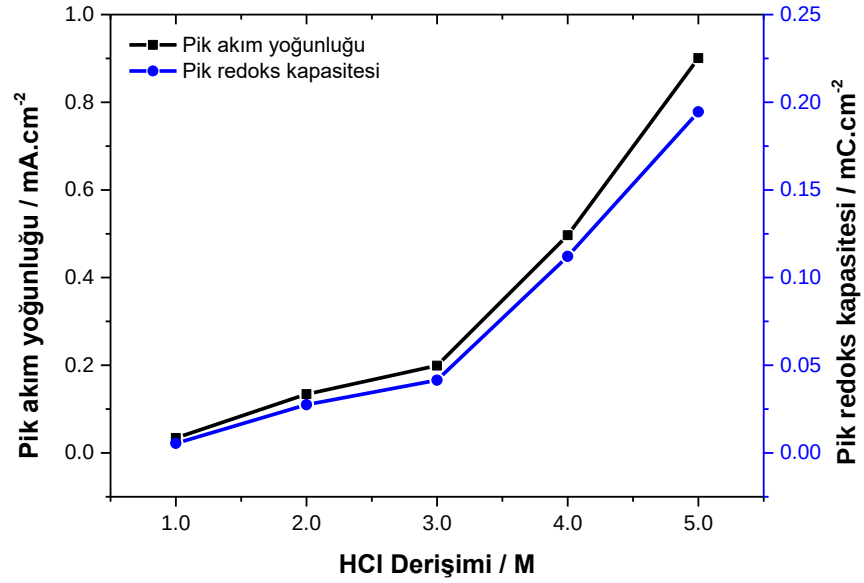
Şekil 4.5 4.0 M H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.2 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s, R_{ct}, C_{dl} ve W empedansı değerleri

V ³⁺ Derişimi / M	R _s / Ω	C _{dl} / F	R _{ct} / Ω	W
0.2	2.0	1.449e-6	2.079	755.2e-9
0.4	2.0	1.287e-6	1.985	717.5e-9
0.6	2.2	1.205e-6	2.262	650.6e-9
0.8	2.0	1.501e-6	2.074	920.5e-9
1.0	2.4	1.092e-6	2.451	619.5e-9

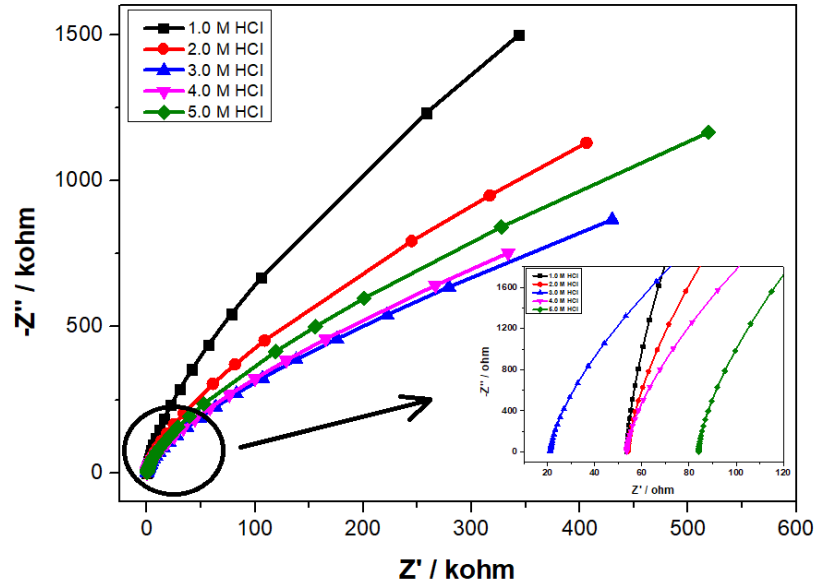
Aktif iyon olarak 0.3 M V³⁺ iyonu içeren sistemde hidroklorik asit etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerdeki (1.0-5.0 M) hidroklorik asit çözeltilerinde DPV analizleri yapılmıştır (Şekil 4.4a). DPV çalışmaları -0.5 V ile -

1.0 V potansiyel aralığında yapılmış ve V^{3+} 'nin V^{2+} 'e indirgendiğini gösteren indirgenme piki yaklaşık -0.8 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.4a). HCl derişimi arttıkça çözelti içindeki H_3O^+ iyonu miktarının artışı ile indirgenme reaksiyonu hidroklorik asitte de katalizlenmiş olabilir. H_3O^+ iyonu arttıkça pik akımı ve pik redoks kapasitesinin de artması V^{3+} 'nın indirgenme reaksiyonunu katalizleme etkisini desteklemektedir (Şekil 4.4b). Farklı derişimlerde hidroklorik asit ve 0.3 M V^{3+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.4c' de verilmiştir. EIS analizleride artan hidroklorik asit derişiminun V(III)'ün V(II)'ye indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemektedir. Elektrolit çözeltilerinin EIS spektrumlarında R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı parametreleri incelenmiştir. Artan sülfürik asit derişimi ile R_s ve R_{ct} genellikle azalırken minimum değerlerine 4.0 M HCl'de ulaşmıştır. Bu da 4.0 M asit derişiminde vanadyum iyonlarının hareketliliğinin kısıtlanmadan redoks reaksiyonu ile elektron transferinin daha kolay gerçekleşeceğini göstermektedir. W empedans değeri ise genellikle artarken 4.0 M ve 5.0 M HCl'de W empedans değerlerinde birbirine yakın sonuçlar gözlenmiştir. Bu sonuca göre de artan W empedansı ile elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyonunun daha hızlı olacağı söylenebilir (Tablo 4.3). EIS ile elde edilen sonuçlar, DPV ile elde edilen sonuçları desteklemektedir ve V^{3+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum hidroklorik asit derişimi değeri 4.0 M olarak belirlenmiştir.

a**b**

Şekil 4.6 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

c



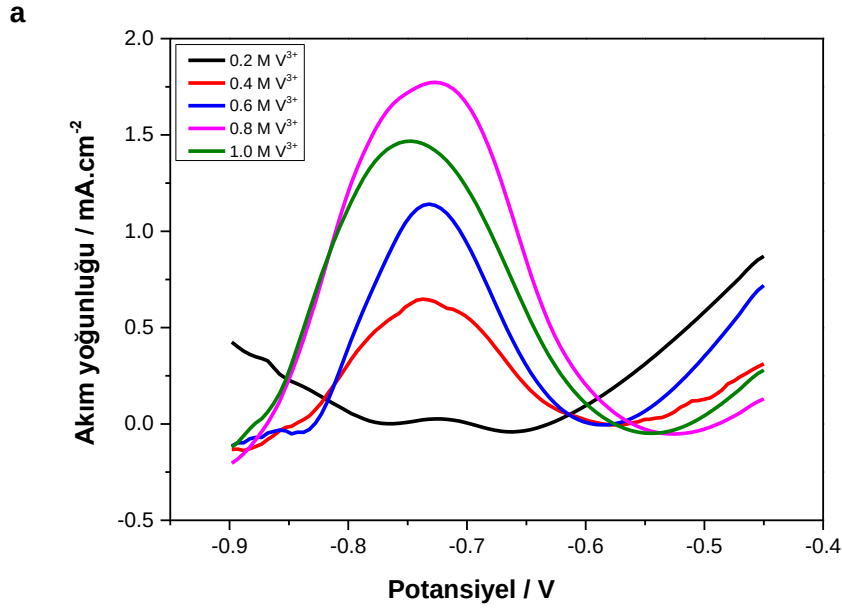
Şekil 4.7 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.3 0.3 M V(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

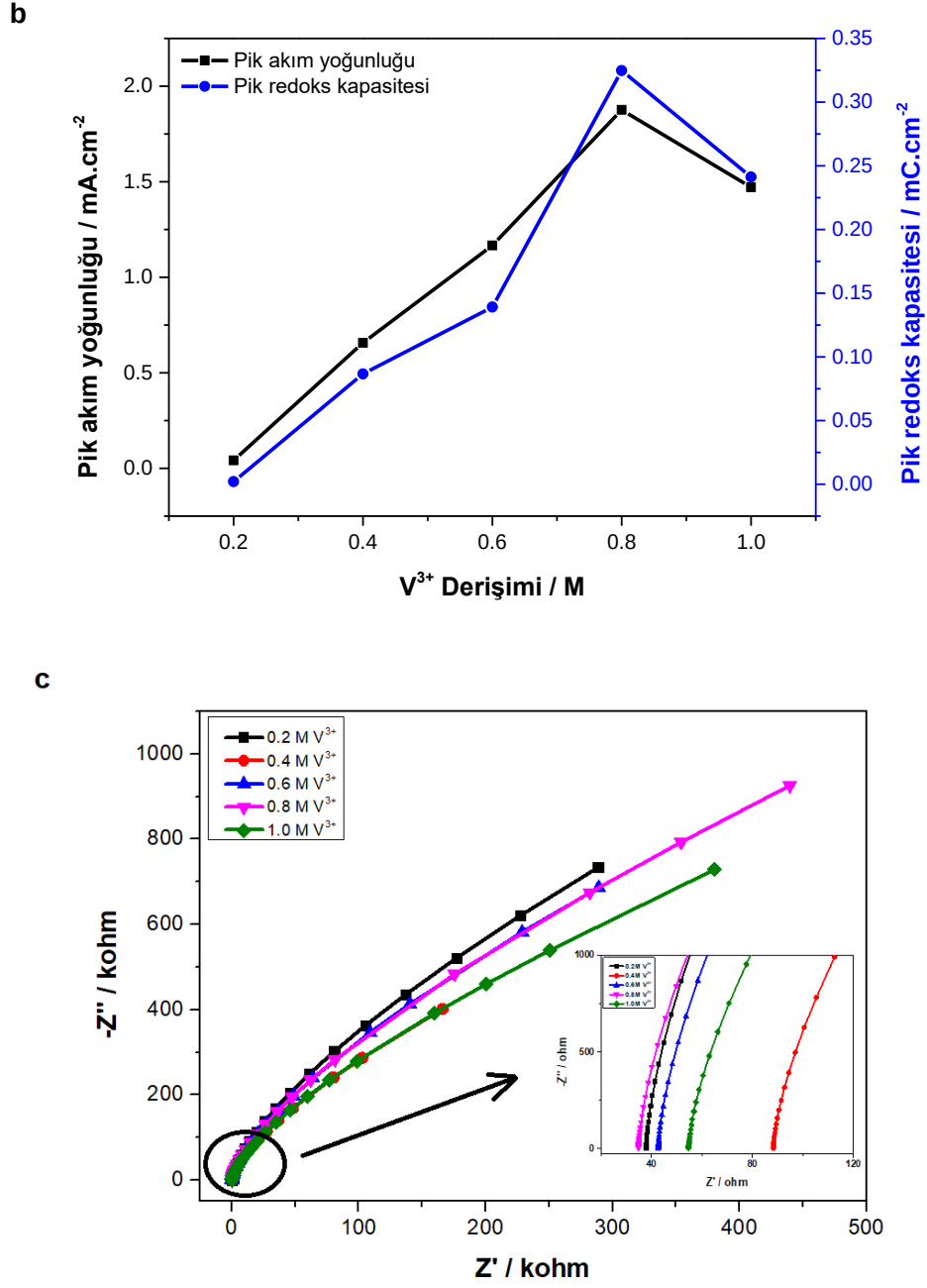
HCl Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	189.1	776.6e-9	53.66	259.1e-9
2.0	73.13	799.4e-9	54.14	489.9e-9
3.0	67.35	632.0e-9	84.05	600.5e-9
4.0	14.05	748.7e-9	21.22	775.4e-9
5.0	32.68	986.8e-9	53.54	823.4e-9

Optimum değer olarak seçilen 4.0 M HCl içinde farklı derişimlerinde (0.2-1.0 M) V^{3+} iyonları içeren elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal davranışları DPV ve EIS yöntemleri ile incelenmiştir. Diferansiyel puls voltamogramları -0.90 V ile -0.55 V potansiyel aralığında çalışılmış ve yaklaşık -0.75 V civarında indirgenme piki

gözlenmiştir (Şekil 4.5a). Farklı derişimlerde V^{3+} iyonu içeren çözeltilerde pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri için katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasite değerleri grafiğe geçirildiğinde, artan V^{3+} derişimi ile pik akım yoğunluğunda 0.8 molara kadar doğrusal bir artış gözlenirken 1.0 molar da ise azalma gözlenmektedir (Şekil 4.5b). Farklı derişimlerde V^{3+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.5c' de verilmiştir. EIS analizlerinde artan V(III) derişiminde elektrolit çözeltilerinin EIS spektrumlarında R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı parametreleri incelenmiştir. Artan V(III) derişimi ile R_s ve R_{ct} genellikle artarken minimum değerlerine R_s için 0.6 M'da R_{ct} için ise 0.8 M'da ulaşmıştır. W empedansının değerleri ise genellikle azalma eğilimi göstermektedir (Tablo 4.4). EIS ile elde edilen sonuçlar, DPV ile elde edilen sonuçları dikkate alındığında V^{3+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum V^{3+} iyonu derişimi değeri 0.8 M olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8 5.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları



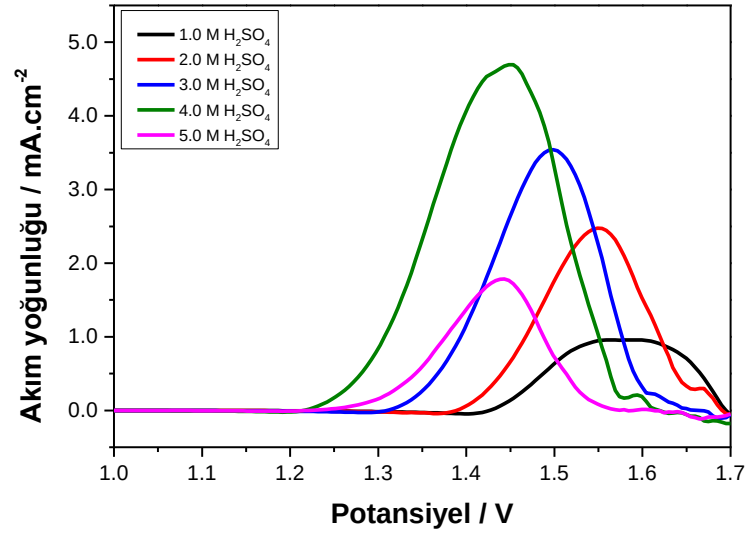
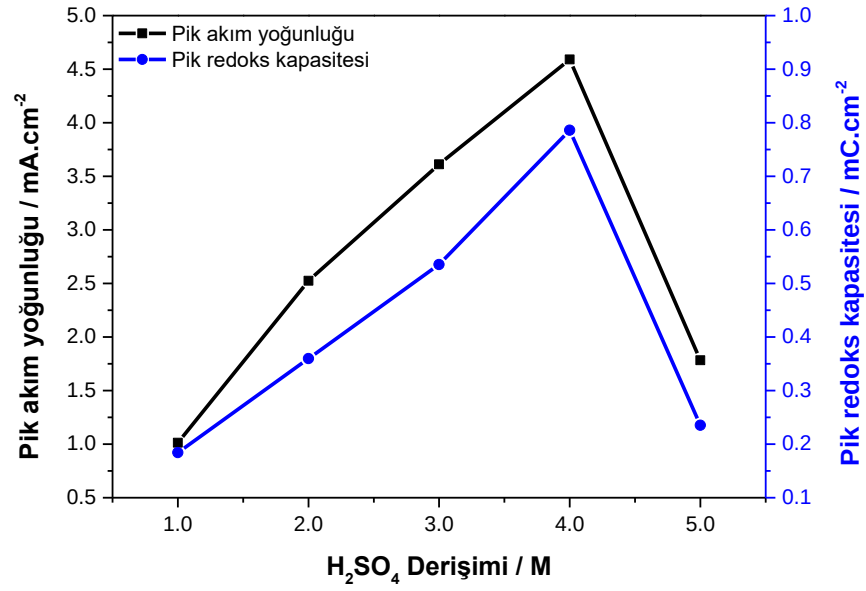
Tablo 0.4 5.0 M HCl çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) V(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

V^{3+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.2	2.876	1.138e-6	37.88	827.4e-9
0.4	8.937	787.8e-9	88.28	1.015e-6
0.6	2.747	906.7e-9	42.68	858.9e-9
0.8	9.552	729.9e-9	34.85	753.3e-9
1.0	8.881	825.1e-9	54.75	987.8e-9

4.2.2 Kobalt, H_2SO_4 ve HCl Derişim Optimizasyonu

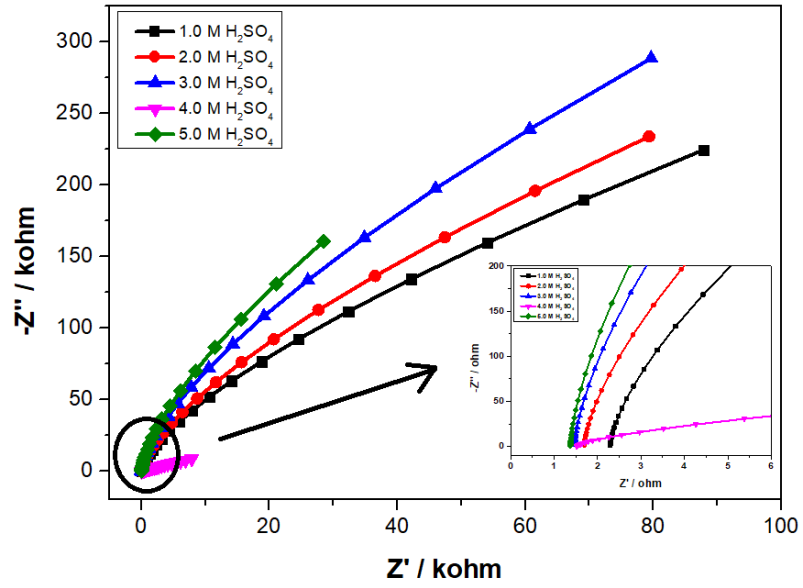
Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinde 0.2 M Co^{2+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. 0.2 M $Co(II)$ iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.6a'da verilmiştir. DPV çalışmaları 1.0 V ile 1.7 V potansiyel aralığında yapılmış ve Co^{2+} 'nin Co^{3+} 'e yükseltgendiğini gösteren yükseltgenme piki yaklaşık 1.45 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.6a). H_2SO_4 derişimi arttıkça pik potansiyeli 1.60 V'dan 1.40 V'a yani katodik bölgeye kaymıştır. 0.2 M Co^{2+} içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişimlerinde pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde bu değerlerin 4.0 M sülfürik asit içeren elektrolit çözeltisine kadar artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.6b). Bu değerler, 5.0 M sülfürik asit çözeltisinde 0.2 M Co^{2+} içeren elektrolit çözeltisinde azalma eğilimi göstermiştir. Artan asit derişimi ile artan pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi değerleri, H_3O^+ iyonunun Co^{2+} 'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik etkileri ile açıklanabilir. 5.0 M sülfürik asit içinde pik akımında ve pik kapasitesindeki gözlenen azalmanın nedeni ise yüksek asidik ortamlarda (yani 5.0 M sülfürik asit çözeltisinde) Co^{2+} 'nin farklı kompleks formlarının

oluşması ile ilişkili olabilir. Oluşan yeni kompleks formları içeren Co^{2+} yapılarının elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi daha da zorlaşmış olabilir ve buna bağlı olarak pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi değerleri 5.0 M sülfürik asit içeren elektrolit ortamında azalmıştır. EIS analizleride artan sülfürik asit derişiminun Co(II) 'nin Co(III) 'e yükseltgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemektedir (Şekil 4.6c). Faklı derişimlerde sülfürik asit ve 0.2 M Co^{2+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.6c' de verilmiştir. Elektrolit sisteminin çözelti direnci, 4.0 M sülfürik asit ve 0.2 M Co^{2+} içeren elektrolit çözeltisinde en düşük değere sahip olduğundan, elektrolitteki aktif iyonların bu derişimlerdeki hareketliliği ve iletkenliği açısından en iyi sonucu vermektedir. 5,0 M sülfürik asit içeren elektrolit sisteminde ise R_s değeri artmıştır (Tablo 4.5). Bu durum, aynı zamanda sülfat iyonları ile Co^{2+} iyonlarının oluşturduğu kompleks formlar ile de ilişkili olabilir. R_{ct} değerleri ise 4.0 M sülfürik asit içeren elektrolitte en düşük değeredir (Tablo 4.5). 4.0 M sülfürik asit çözeltisinde, redoks reaksiyonundaki elektron transferi diğer sülfürik asit derişimlerine göre daha kolay gerçekleşmektedir. Elektrolit çözeltisindeki aktif iyonların hareketi 4.0 M sülfürik asit çözeltisinde en yüksek değere sahip olduğundan Warburg empedans değerine göre bu elektrolit bileşiminde elektrot yüzeyine doğru hareketli iyonların difüzyon hızı da en yüksek seviyededir (Tablo 4.5). EIS ile elde edilen sonuçlar, DPV ile elde edilen sonuçları destekler niteliktedir ve Co^{2+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum sülfürik asit derişimi değeri 4.0 M olarak belirlenmiştir.

a**b**

Şekil 4.10 0.2 M Co(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

c



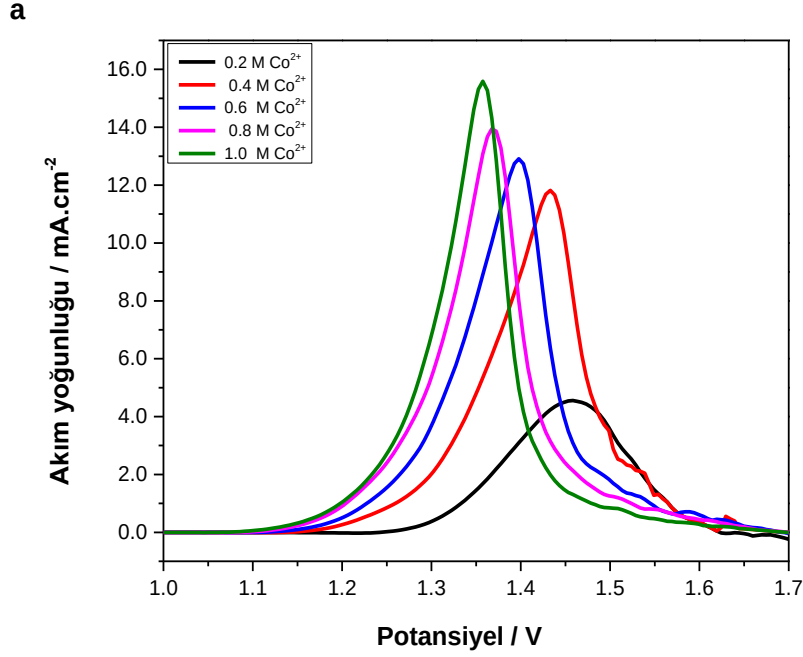
Şekil 4.11 0.2 M Co(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.5 0.2 M Co(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

H_2SO_4 Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	2.3	934.2e-9	2.289	1.348e-6
2.0	1.7	1.007e-6	1.693	1.157e-6
3.0	1.4	925.6e-9	1.473	797.0e-9
4.0	0.5	1.988e-3	0.560	83.43e-3
5.0	1.4	1.975e-6	1.374	953.8e-9

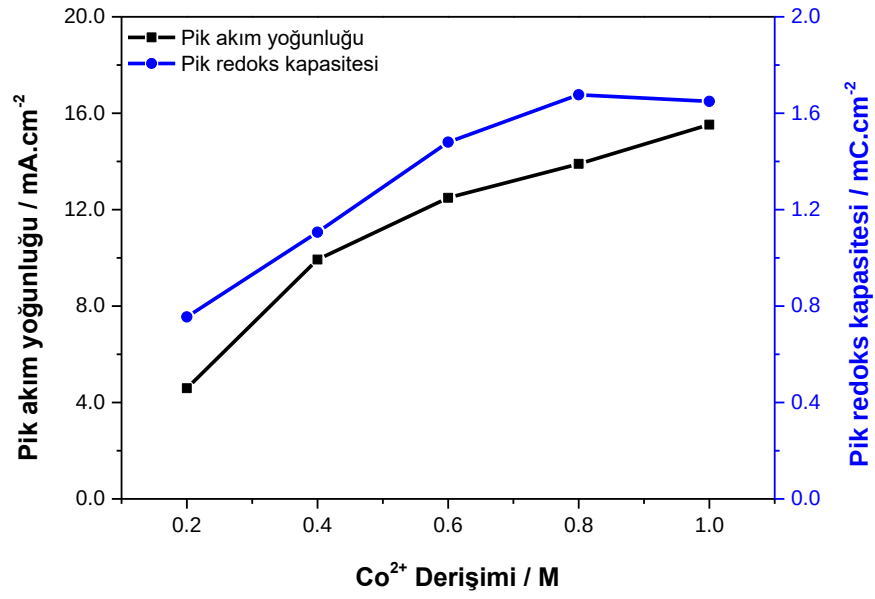
Optimum değer olarak seçilen 4.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Co^{2+} iyonları içeren elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal davranışları DPV yöntemi ile 1.0 V ile 1.7 V gerilimleri aralığında çalışılmış ve yükseltgenme

piki yaklaşık 1.40 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.7a). Co^{2+} derişiminin artması ile yükseltgenen kobalt derişimindeki artışa bağılı olarak anodik pik akımlarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.7b). Anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi incelendiğinde artan Co^{2+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerinde pik akım yoğunluğunda artma gözlenirken, pik redoks kapasitesinde ise 0.8 molara kadar bir artış gözlenirken sonrasında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.7b). Co^{2+} 'nin difüzyon hızı 0.8 M Co^{2+} derişiminden 1.0 M Co^{2+} derişimine kadar artmasına rağmen pik redoks kapasitesindeki azalma, artan Co^{2+} derişiminin bir fonksiyonu olarak Co^{2+} 'nin daha kompleks form oluşumuyla açıklanabilir. 0.8 M Co^{2+} derişiminden 1.0 M Co^{2+} derişimine kadar R_{ct} değerinin azalması da bu sonucu desteklemektedir (Şekil 4.7c ve Tablo 4.6).

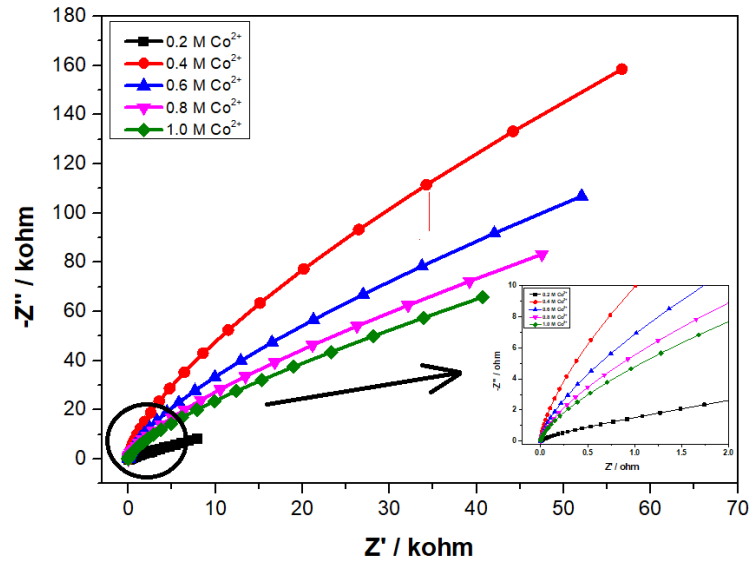


Şekil 4.12 4.0 M H_2SO_4 çözeltilisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Co(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b



c

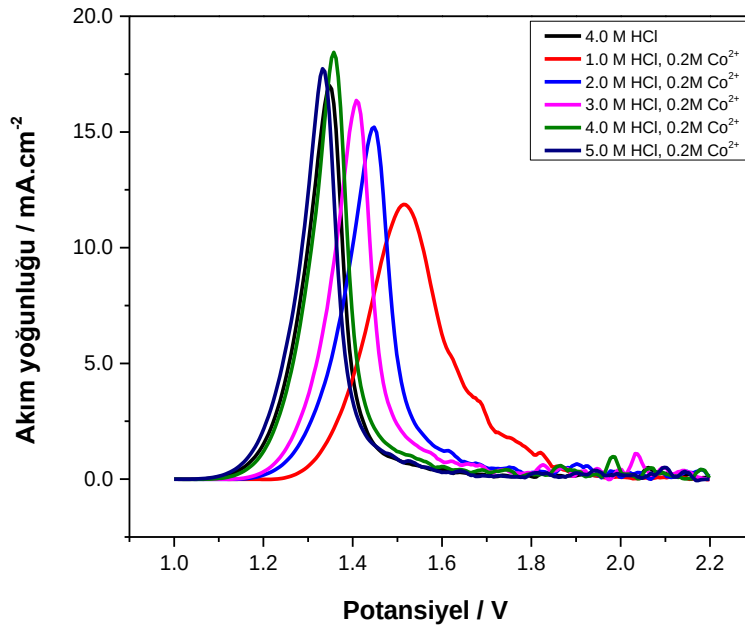


Şekil 4.13 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Co(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.6 4.0 M H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Co(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s, R_{ct}, C_{dl} ve W empedansı değerleri

Co ²⁺ Derişimi / M	R _s / Ω	C _{dl} / F	R _{ct} / Ω	W
0.2	0.5	1.988e-3	0.560	83.43e-3
0.4	1.5	1.427e-6	1.495	1.783e-6
0.6	1.6	1.543e-6	1.572	3.328e-6
0.8	2.0	1.546e-6	1.941	4.608e-6
1.0	1.5	1.669e-6	1.514	6.063e-6

Co²⁺ iyonu ve HCl içeren elektrolit çözeltilerinin DPV analizlerinde 1.0 V ile 2.2 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. Kobalt içeren elektrolit sisteminde HCl elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal optimizasyon süreçleri Co(II) iyonun yükseltgenme piki ile klor gazı dönüşümünün aynı yerde pik vermesinden dolayı çalışılmamıştır. 0.2 M Co²⁺ iyonu ve 1.0-5.0 M derişimlerinde HCl içeren elektrolit sistemine ve 4.0 M HCl çözeltisine ait diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.8’de verilmiştir. Yaklaşık 1.3 V civarında HCl’ye ait olan yükseltgenme piki klor dönüşümüne aittir. Bu durum bataryanın bu elektrolit çözeltisindeki kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır ve elektrolit sisteminde aktif iyon derişimi ve asit derişim optimizasyonunu engellemektedir.



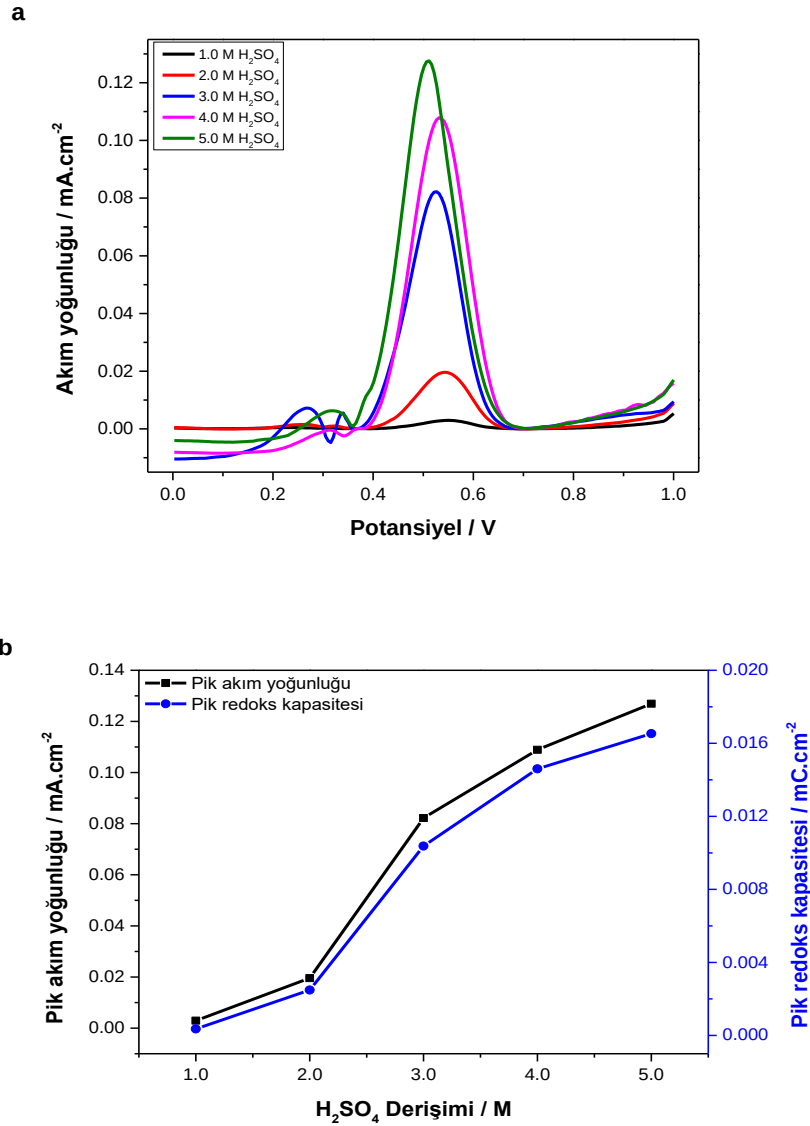
Şekil 4.14 4.0 M HCl çözeltisinden ve 0.2 M Co^{2+} iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

4.2.3 Krom, H_2SO_4 ve HCl Derişim Optimizasyonu

Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinde 0.2 M Cr^{3+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. 0.2 M Cr(III) iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.9a'da verilmiştir. DPV çalışmaları 1.0 V ile 0.0 V potansiyel aralığında yapılmış ve Cr^{3+} 'ün Cr^{2+} 'ye indirgendiğini gösteren indirgenme piki yaklaşık 0.5 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.9a). 0.2 M Cr^{3+} içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişimlerinde pik akımı ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde bu değerlerin artma eğiliminde olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.9b). Bu aynı zamanda, katodik pike ait artan katodik pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinde H_3O^+ 'un kromun Cr(III)'ten Cr(II) yükseltgenme basamağına indirgenmesinde önemli rol aldığını göstermektedir (Şekil 4.9a ve Şekil 4.9b). Özellikle, artan sülfürik asit derişimi ile kalem ucu grafit elektrodu yüzeyinde oluşan aktif yanlar muhtemelen kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokatalitik olarak aktif

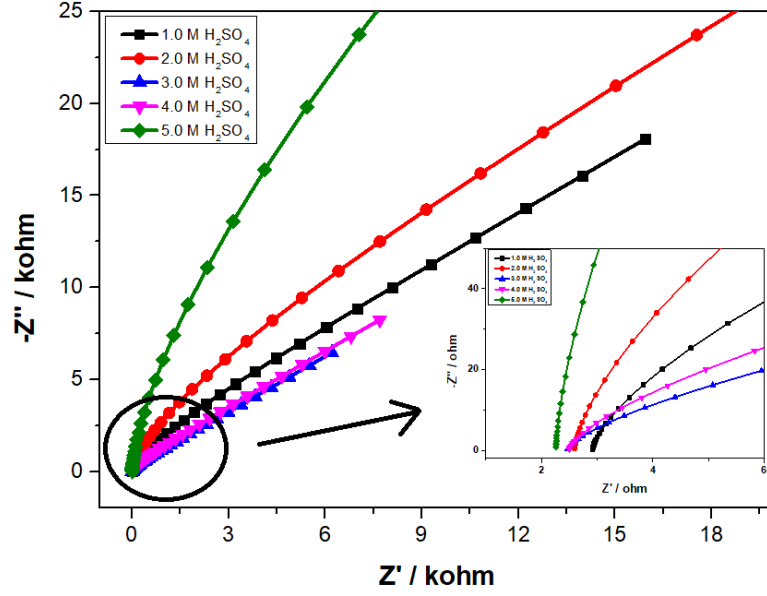
yanların oluşmasına izin vermiştir. H_2SO_4 derişimi arttıkça pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesinin de artması H_3O^+ iyonunun Cr^{3+} 'ün elektrokimyasal indirgenmesi üzerindeki reaksiyonunu katalizleme etkisini destekler nitelikte veriler sağlamaktadır (Şekil 4.9b). EIS analizleride artan sülfürik asit derişiminin $Cr(III)$ 'ün $Cr(II)$ 'ye indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemektedir. (Şekil 4.9c). Farklı derişimlerde H_2SO_4 ve 0.2 M Cr^{3+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.9c'de verilmiştir. Elektrolit çözeltilerinin EIS analizlerinde R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedans parametreleri araştırılmıştır. Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan sülfürik asit derişimi ile R_s ve R_{ct} 'nin azaldığı görülmüştür (Şekil 4.9c ve Tablo 4.7). Çözelti direnci ile ilişkili olan R_s değeri, $Cr(III)$ içeren sülfürik asit çözeltisinde 1.0 M sülfürik asitte 2.9 Ω iken 5.0 M sülfürik asitte 2.3 Ω olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar asit derişimi arttıkça çözelti direncinin buna bağlı olarak azaldığını göstermektedir (Tablo 4.7). Çözelti direncindeki azalmanın elektrolit sistemindeki hareketli iyon sayısındaki artışla ilişkili olabileceği söylenebilir. Artan H_2SO_4 derişiminin bir fonksiyonu olarak, EIS ölçümlerinde elektrolitlerin R_{ct} değerleri azalmıştır (Tablo 4.7). R_{ct} 'de ki azalma $Cr(III)$ 'ün $Cr(II)$ 'ye indirgeme reaksiyonunun asit katalizli olması ile açıklanabilir [105]. Daha yüksek sülfürik asit derişimi içeren çözeltide indirgenme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmekte ve katodik pik akım yoğunluğu ile katodik pik redoks kapasite değerleri buna bağlı olarak artmıştır. DPV ve EIS analiz sonuçlarına göre, artan sülfürik asit derişimi elektrolit sisteminin kapasitesini arttırmaya izin vermektedir. EIS spektrumlarındaki W değerleri incelendiğinde ise artan sülfürik asit derişiminin bir fonksiyonu olarak artmıştır (Şekil 4.9c ve Tablo 4.7). Bu sonuç artan sülfürik asit derişimi ile gözenekli elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyon hızının arttığını göstermektedir. En yüksek katodik pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasite değerleri ile en düşük yük transfer direnci 5.0 M sülfürik asit içeren elektrolitte belirlenmiş olmasına rağmen, grafit bazlı elektrodun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerinin araştırılması üzerine $Cr(III)$ derişimlerinin 4.0 M sülfürik asit içeren elektrolit çözeltisinde analizleri yapılmıştır. Bunun sebebi ise dönüşümlü şarj-deşarj testinde kromun karşısında

kullanacağımız olan aktif iyonun kobalt olması ve kobalt iyonu için optimum asit derişiminin ise 4.0 M olarak belirlenmiş olmasıdır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen sonuçlar, diferansiyel puls voltametrisi ile elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir ve Cr^{3+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum sülfürik asit derişimi değeri 5.0 M olarak belirlenmiş olmasına rağmen belirtilen sebeplerden dolayı 4.0 M olarak seçilmiştir.



Şekil 4.15 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

c



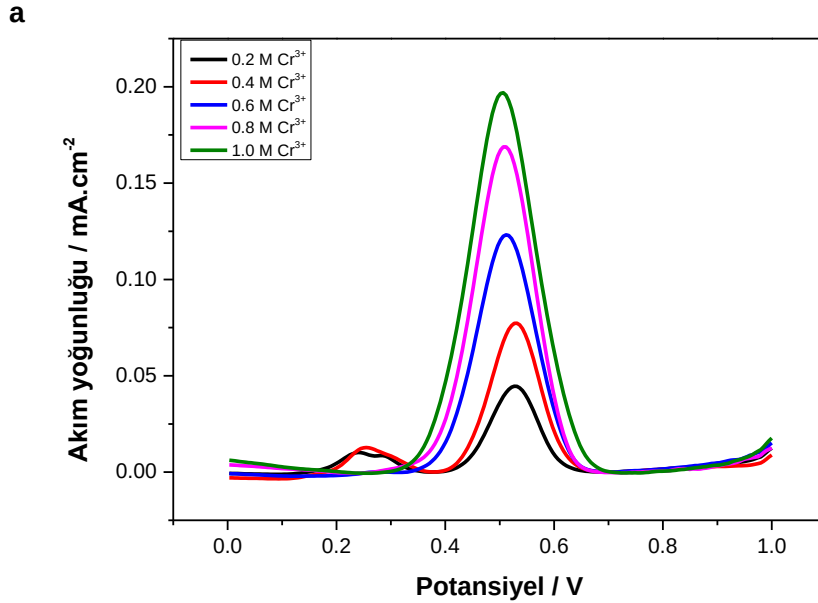
Şekil 4.16 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.7 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 çözeltilerinden elde R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedans değerleri

H_2SO_4 Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	2.9	5.834e-9	2.915	48.92e-6
2.0	2.6	4.474e-6	2.593	22.66e-6
3.0	2.5	5.096e-6	2.463	137.7e-6
4.0	2.5	6.895e-6	2.495	107.8e-6
5.0	2.3	2.167e-6	2.258	4.580e-6

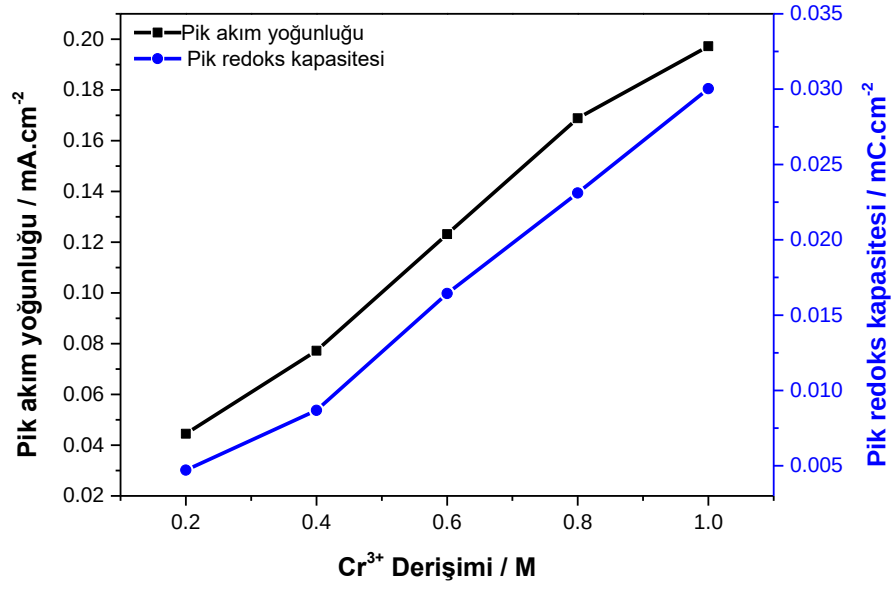
Cr(III) derişimlerinin grafit bazlı elektrotların elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. Cr(III) derişim optimizasyonu, optimum asit derişimi olarak seçilen 4.0 M H_2SO_4

çözeltisinde farklı (0.2 M ile 1.0 M) derişimlerde Cr(III) içeren çözeltilerde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Elektrolitler DPV analizi ile 1.0 V ile 0.0 V potansiyelleri arasında çalışılmıştır (Şekil 4.10a). Artan Cr(III) iyonları derişimi, indirgenen Cr(III) iyon derişiminin artmasına izin verdiğiinden, katodik pik redoks kapasiteleri ve pik akım yoğunlukları da artmıştır (Şekil 4.10b). Aynı çözeltilerin EIS analizleri yapılmıştırğında, artan krom derişimi ile R_s değerleri azaldı, bu nedenle çözeltinin iletkenliği muhtemelen artan hareketli iyon sayısından dolayı arttı (Şekil 4.10c ve Tablo 4.8). R_{ct} değerleri, beklendiği gibi artan Cr(III) derişiminin bir fonksiyonu olarak azalma eğilimindedir (Tablo 4.8). Daha yüksek Cr(III) derişimine sahip çözeltide Cr(III)'ün elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmiştir. Warburg empedans değerleri 0.8 M Cr(III)'e kadar yükselmiş ve 1.0 M Cr(III) içeren elektrolit çözeltisinde azalmıştır. Bu sonuç muhtemelen artan krom derişimiyle kütle transferinde adsorpsiyon etkisi ile ilişkili olabilir [78,104].

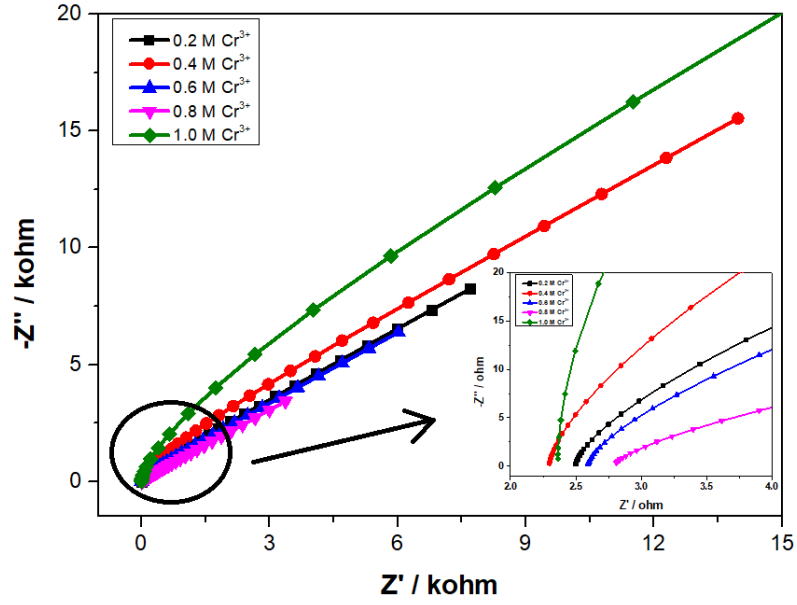


Şekil 4.17 4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Cr(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b



c

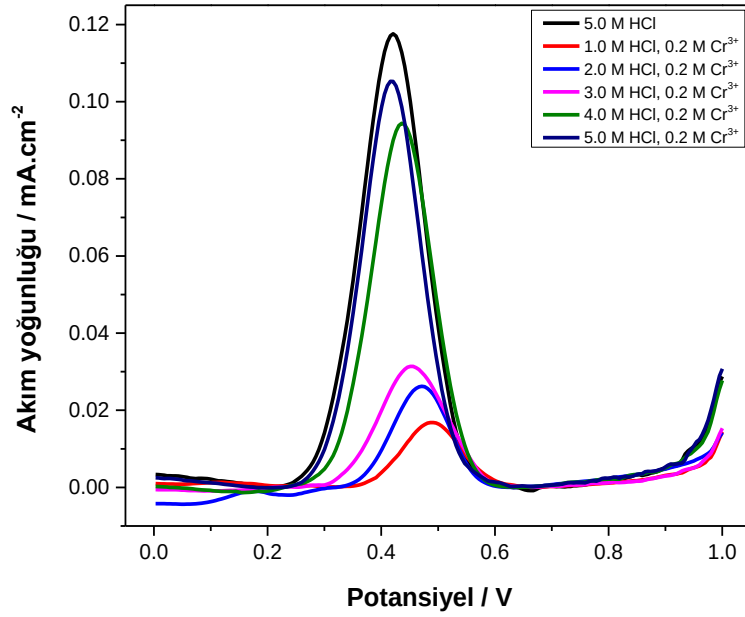


Şekil 4.18 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Cr(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.8 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Cr(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s, R_{ct}, C_{dl} ve W empedansı değerleri

Cr ³⁺ Derişimi / M	R _s / Ω	C _{dl} / F	R _{ct} / Ω	W
0.2	2.5	6.895e-6	2.495	107.80e-6
0.4	2.3	5.727e-6	2.295	56.96e-6
0.6	2.6	7.675e-6	2.589	139.20e-6
0.8	2.8	4.297e-6	2.790	259.80e-6
1.0	2.4	2.107e-6	2.361	16.40e-6

Cr³⁺ iyonu ve HCl içeren elektrolit çözeltilerinin DPV analizleri yapılırken ise 0.0 V ile 1.0 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. Krom içeren elektrolit sisteminde HCl çözeltisinde elektrokimyasal optimizasyon süreçleri Cr(III) iyonun yükseltgenme piki ile klor gazı dönüşümünün aynı yerde pik vermesinden dolayı çalışılamamıştır. 0.2 M Cr³⁺ iyonu ve 1.0-5.0 M derişimlerde HCl içeren elektrolit sistemine ve 5.0 M HCl çözeltisine ait diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.11’de verilmiştir. Yaklaşık 0.5 V civarında HCl’ye ait olan yükseltgenme piki klor dönüşümüne aittir. Bu durum bataryanın bu elektrolit çözeltisindeki kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır ve elektrolit sisteminde aktif iyon derişimi ve asit derişim optimizasyonunu engellemektedir.



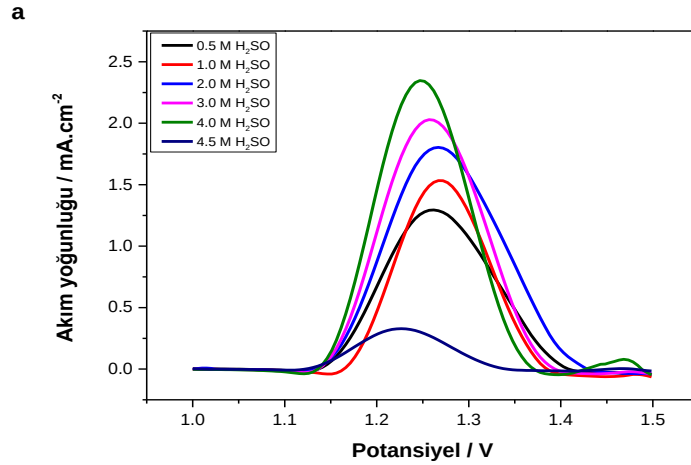
Şekil 4.19 5.0 M HCl çözeltisinden ve 0.2 M Cr(III) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

4.2.4 Seryum, H₂SO₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu

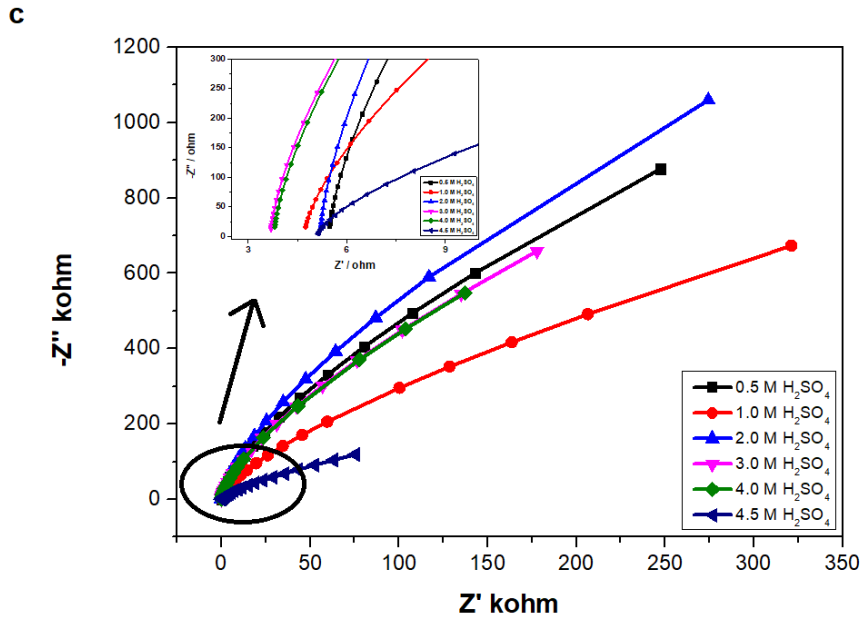
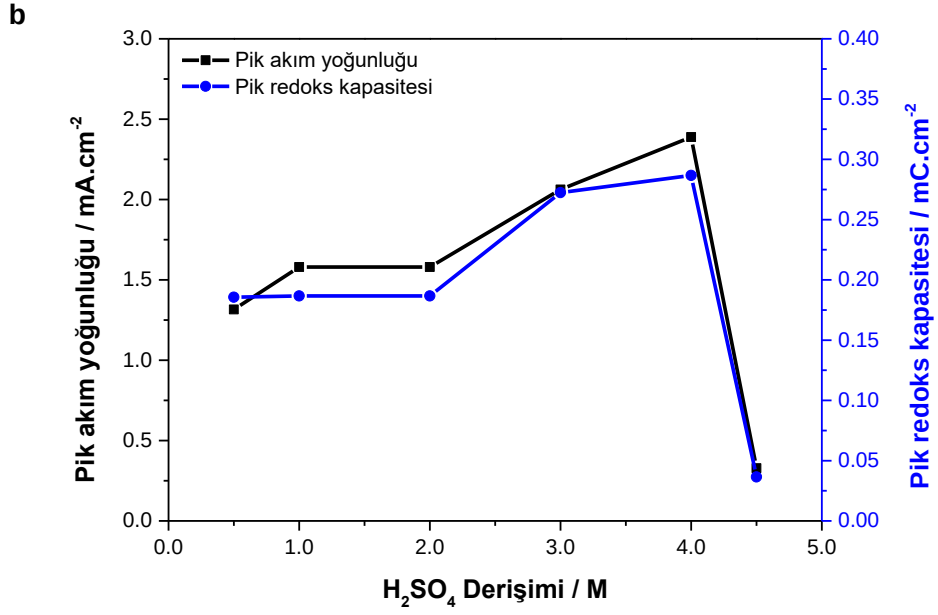
Farklı derişimlerde (0.5-4.5 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinin 0.2 M Ce³⁺ iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. 0.2 M CeCl₃, 5.0 M H₂SO₄ içinde çözünmediğinden bu asit derişimi sonuçlarda verilmemiştir. 0.2 M Ce(III) iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.12a'da verilmiştir. DPV çalışmaları 1.0 V ile 1.5 V potansiyel aralığında çalışılmış ve Ce³⁺'ün Ce⁴⁺'e yükseltgendiğini gösteren yükseltgenme piki yaklaşık 1.25 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.12a). Anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde, 0.2 M Ce³⁺ içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişiminin bir fonksiyonu olarak 4.0 molara kadar artmıştır (Şekil 4.12b). Bu sonuç elektrot yüzeyine kütle aktarım mekanizması ile ilişkili olabilir. Difüzyonun yanı sıra aktif olan adsorpsiyonun bir fonksiyonu olarak, pik redoks kapasiteleri ve pik akım yoğunlukları artmıştır (Şekil 4.12b). Ayrıca H₃O⁺ iyonlarının artması Ce(III)'ün Ce(IV)'e yükseltgenme reaksiyonunda etkili olabilir

ve asidik çözeltide yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmasına katkıda bulunmuştur. Ayrıca, bu yükseltgenme reaksiyonu, daha asidik çözeltide (4.0 M sülfürik asit çözeltisinde) H_3O^+ iyonu ile katalizlenmiştir. Bununla birlikte, sülfürik asit konsantrasyonu 4.5 molara çıktığında, pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri, Ce(III) iyonlarının çökme eğilimine bağlı olarak azalmıştır (Şekil 4.12b). Şekil 4.12c, 0.2 M Ce(III) ve artan sülfürik asit derişiminden oluşan elektrolit çözeltilerinin basit devre modeline göre fitlenmiş elektrokimyasal empedans spektrumlarını göstermektedir. EIS analizi de, artan asit derişiminin yükseltgenme reaksiyonu üzerindeki elektrokatalitik etkisini desteklemektedir. EIS analizinde, sistemin arayüzey özellikleri karakterize edilebilir ve yalnızca bir deneyde birden çok parametre (R_s , R_{ct} , W ve C_{dl} gibi) belirlenebilir. Artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak, çözelti direnci (R_s) değerleri, elektrolit çözeltisindeki artan hareketli iyon miktarının bir sonucu olarak azalma eğilimindedir (Tablo 4.9). Çözeltinin direnci azaldıkça, bu iyonların çözeltideki hareketi daha kolay olacaktır. Yük transfer direnci (R_{ct}), elektrot yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonundaki elektron transferi ile ilgilidir. R_{ct} değerleri artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak 4.0 molara kadar genellikle azalma eğilimi göstermiştir. R_{ct} değerlerindeki bu azalmalar, yükseltgenme reaksiyonunda hidronyum iyonunun elektrokataliziyle ilişkilendirilebilir. Ancak, 4.0 molardan fazla sülfürik asit içeren elektrolit çözeltisinde Ce(III) iyonları çökmeye başladığından R_{ct} değeri artmıştır. Warburg empedansı, hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonu hakkında bilgi vermektedir. W empedans değerleri incelendiğinde, artan sülfürik asit derişiminin bir fonksiyonu olarak genellikle azalma gözlenmiştir (Tablo 4.9). Sülfürik asit derişimi arttıkça difüzyon hızında azalma gözlenmiştir. Redoks reaksiyonu için kütle aktarım mekanizması difüzyon ve adsorpsiyon olarak belirlenmiş olmasına rağmen, pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesindeki değişim üzerinde adsorpsiyonun baskın etkileri olmuştur. Bu nedenle, sülfürik asit derişiminin artması, hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyon hızını azaltmıştır. Artan sülfürik asit derişiminin bir fonksiyonu olarak sistemin çift tabaka kapasitans (C_{dl}) değerleri de artmıştır. Çözelti direnci ile ilişkili olan R_s değeri asit derişiminin artmasıyla genellikle azalmıştır, bu da

asidik ortamda artan iyon konsantrasyonları ile çözelti iletkenliğinin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Bununla birlikte 1.0 M ile 2.0 M sülfürik asit çözeltisindeki R_s 'nin artması çözeltideki iyonların hareketliliğinin azalması ile ilgili olabilir (Şekil 4.12c ve Tablo 4.9). İyon derişiminin artması, elektrolit sistemindeki aktif iyonların hareketliliğini sınırlamaktadır. 3.0 M ve 4.0 M sülfürik asit çözeltilerinden oluşan elektrolit çözeltilerindeki en düşük R_s değerleri, Ce(III) iyonları ile hidronyum iyonlarının etkileşimleri ile de ilişkili olabilir (Şekil 4.12c ve Tablo 4.9). Böylece aktif iyonlar hareket edecek boş alan bulacağından R_s değerlerinin azalmasına izin verebilecektir. Ancak, 4.5 M sülfürik asit içeren elektrolit çözeltisinde R_s değerleri düşme eğilimindedir. Asit derişiminin 4.0 molardan yüksek olduğu durumlarda EIS analiz sonuçlarına bakıldığında, seryum iyonlarının daha derişik asit ortamında (>4.0 M) çökmeye başlamasından dolayı sapmalar olduğu söylenebilir. DPV ve EIS sonuçları, en iyi performansın (kapasite, elektron transferi vb.) 4.0 M sülfürik asit konsantrasyonundan oluşan çözeltide belirlendiğini göstermiştir ve seryum çözeltisi için optimum asit derişimi 4.0 M olarak seçilmiştir. Bu optimum asit derişiminde dönüşümlü şarj deşarj testleri de yapılmıştır.



Şekil 4.20 0.2 M Ce(III) iyonunun farklı derişimlerde (0.5-4.5 M) H_2SO_4 çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları



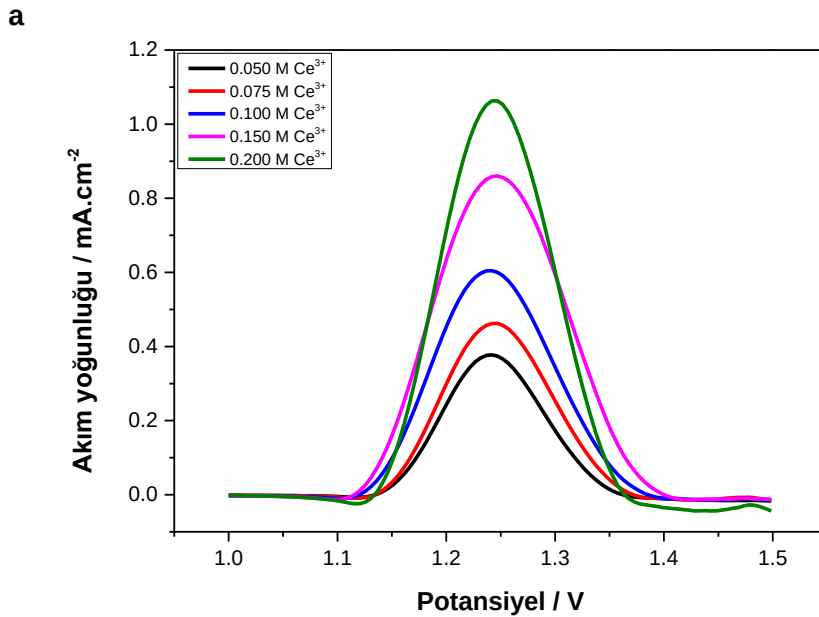
Şekil 4.21 0.2 M Ce(III) iyonunun farklı derişimlerde (0.5-4.5 M) H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.9 0.2 M Ce(III) iyonunun farklı derişimlerde (0.5-4.5 M) H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

H ₂ SO ₄ Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.5	5.460	957.4e-9	6.000	473.1e-9
1.0	4.700	1.007e-6	5.200	1.029e-6
2.0	5.190	1.042e-6	5.280	407.7e-9
3.0	3.680	1.305e-6	3.700	606.5e-9
4.0	3.790	1.026e-6	3.810	542.0e-9
4.5	5.100	3.496e-6	46.00	6.750e-6

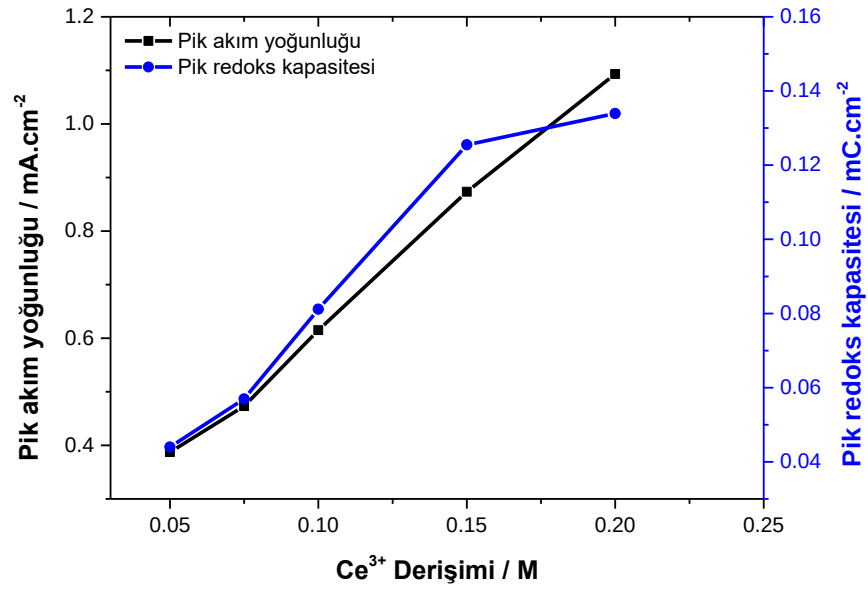
Optimum değer olarak seçilen 4.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerde (0.05-0.20 M) Ce(III) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. (Şekil 4.13a). Artan Ce(III) iyon derişiminin bir fonksiyonu olarak, anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinde artış gözlenmiştir. Çözeltideki aktif iyonların derişimi 0.05 molardan 0.20 molara yükseldiğinde, elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonu daha kolay olmuştur ve pik akım yoğunluğu ile pik redoks kapasitesi değerleri artmıştır (Şekil 4.13b). Artan seryum derişimi içeren çözeltilerde EIS analizleri incelenerek R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri yorumlanmıştır. Artan Ce(III) iyon derişimine bağlı olarak incelenen elektrolit çözeltilerinde çözelti direnci (R_s) değerleri azalırken, elektrolitin direncinde azalma iletkenliğinde artma göstermiştir. Bununla birlikte, 0.15 M Ce(III) derişiminde, R_s değeri artmıştır. Ce(III) iyonlarının bu molaritesinde, Ce(III), hidronyum ve sülfat iyonları arasındaki etkileşimlerden dolayı muhtemelen Ce (III) iyonlarının hareketliliği sınırlandı. Ce(III) iyon derişimi 0.15 molardan 0.20 molara çıktığında, eklenen Ce (III) iyonları ile elektrolitin iyonik bileşiminin miktarındaki artış nedeniyle bu değer azalmaya başlamıştır. Yük

transfer direnci (R_{ct}) değerleri de azalmıştır (şekil 4.13c ve Tablo 10). R_{ct} değerleri, Ce (III) iyonlarının derişimine bağlıdır. Dolayısıyla, elektrolit çözeltilisindeki Ce(III) iyonlarının derişimi arttıkça R_{ct} değerleri azalmış ve redoks reaksiyonu daha derişik Ce(III) içeren çözeltiler de daha kolay gerçekleşmiştir. Warburg empedansı incelendiğinde, kütle transfer mekanizmasında adsorpsiyonun baskın olmasından dolayı Ce(III) iyon derişiminin artmasının bir fonksiyonu olarak bu değerlerde azalma görölmüştür (şekil 4.13c ve Tablo 10). Bu sonuçlar, kütle transfer mekanizmasının belirlenmesinde de ayrıca desteklendi ve redoks reaksiyonu için elektrolit sisteminde adsorpsiyon ve difüzyon kontrollü kütle transferinin olduğu gözlenmiştir. DPV ve EIS analizlerinden elde edilen veriler yukarıda belirtilen sonuçlar ile değerlendirilmiş ve bu analizler optimum Ce(III) iyon derişimini belirlemede yardımcı olmuştur. 4.0 M sülfürik asit çözeltilisinde daha derişik seryum iyonları çökme eğilimindedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, elektrolit çözeltilisi için optimum derişim olarak 0.2 M Ce(III) kullanılmıştır.

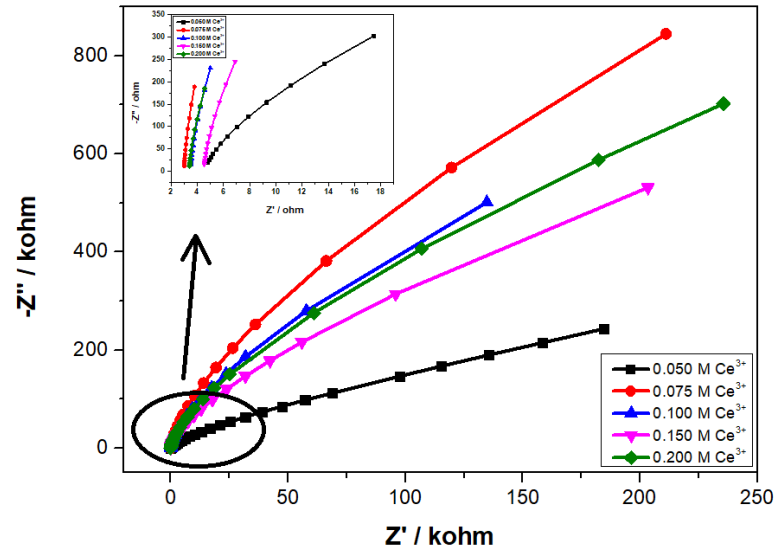


şekil 4.22 4.0 M H₂SO₄ çözeltilisi içinde farklı derişimlerde (0.05-0.20 M) Ce(III) iyonu içeren elektrolit çözeltililerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b



c

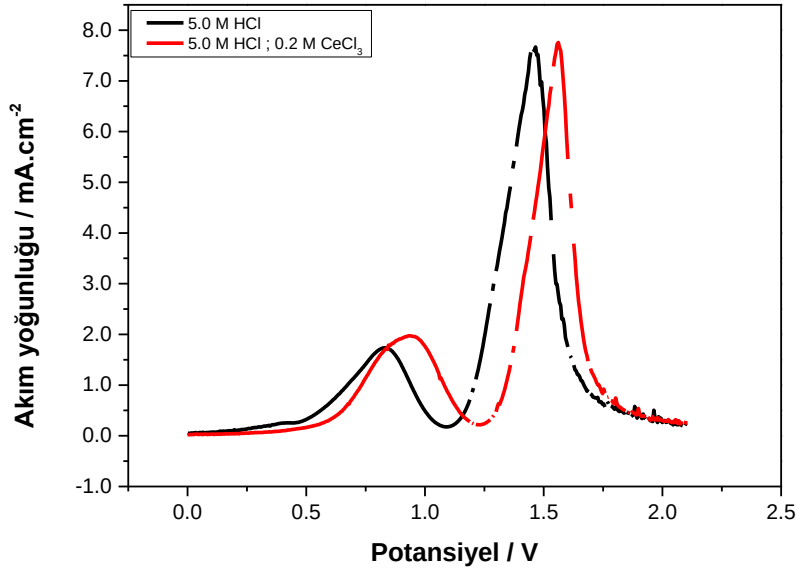


Şekil 4.23 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.05-0.20 M) $\text{Ce}(\text{III})$ iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve c) elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.10 4.0 M H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.05-0.20 M) Ce(III) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s, R_{ct}, C_{dl} ve W empedansı değerleri

Ce ³⁺ Derişimi / M	R _s / Ω	C _{dl} / F	R _{ct} / Ω	W
0.050	4.600	795.7e-9	5.600	3.147e-6
0.075	3.000	1.329e-6	4.200	496.9e-9
0.100	3.500	1.085e-6	4.100	631.7e-9
0.150	4.500	1.017e-6	4.800	890.1e-9
0.200	3.400	1.352e-6	3.800	765.8e-9

Ce³⁺ iyonu ve HCl içeren elektrolit çözeltilerinin DPV analizleri yapılırken ise 0.0 V ile 2.1 V gerilim aralığında çalışılmıştır. Seryum içeren elektrolit sisteminde HCl çözeltisinde elektrokimyasal optimizasyon süreçleri Ce(III) iyonun yükseltgenme piki ile klor gazı dönüşümünün aynı yerde pik vermesinden dolayı çalışılamamıştır. 0.2 M Ce³⁺ iyonu ve 5.0 M derişimde HCl içeren elektrolit sistemine ve 5.0 M HCl çözeltisine ait diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.14’de verilmiştir. Yaklaşık 0.5 V civarında HCl’ye ait olan yükseltgenme piki klor dönüşümüne aittir. Bu durum bataryanın bu elektrolit çözeltisindeki kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır ve elektrolit sisteminde aktif iyon derişimi ve asit derişim optimizasyonunu engellemektedir.



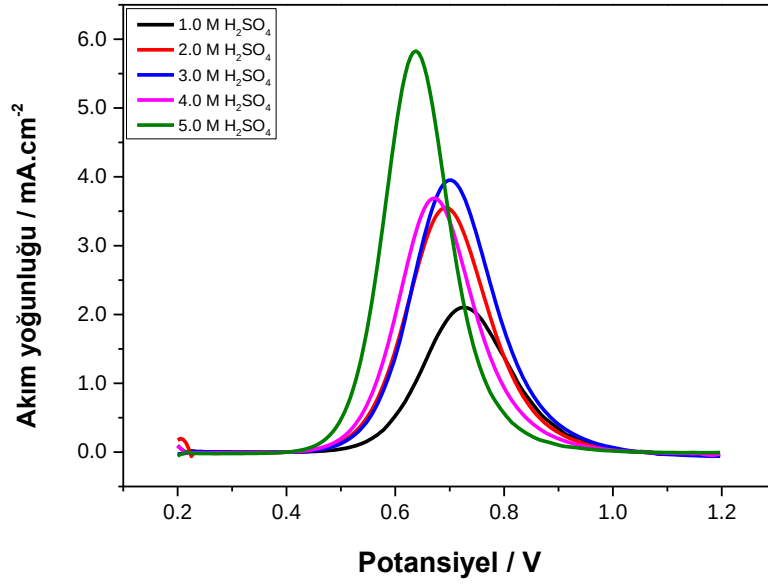
Şekil 4.24 0.2 M Ce(III) iyonu içeren ve içermeyen 5.0 M HCl çözeltisinden elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

4.2.5 Demir, H₂SO₄ ve HCl Derişim Optimizasyonu

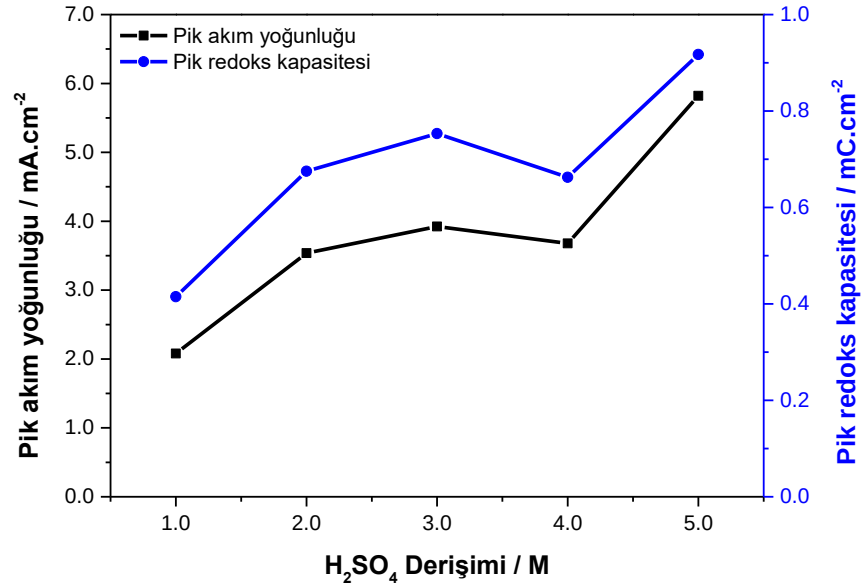
Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.2 M Fe²⁺ iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. 0.2 M Fe(II) iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.15a'da verilmiştir. DPV çalışmaları 0.2 V ile 1.2 V potansiyel aralığında yapılmış ve Fe²⁺'nin Fe³⁺'e yükseltgendiğini gösteren yükseltgenme piki yaklaşık 0.7 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.15a). 0.2 M Fe²⁺ içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişimlerinde pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde bu değerlerin artma eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 4.15b). H₂SO₄ derişimi arttıkça pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesinin artması H₃O⁺ iyonunun Fe²⁺'nin elektrokimyasal indirgenmesi üzerindeki reaksiyonunu katalizleme etkisini desteklemektedir (Şekil 4.15b). Farklı derişimlerde sülfürik asit ve 0.2 M Fe²⁺ iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.15c'de verilmiştir. Elektrolit çözeltilerinin EIS spektrumlarında çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitans (C_{dl}) ve Warburg empedans (W) parametreleri

incelenmiştir. Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan sülfürik asit derişimi ile R_s değerinin 4.0 molara kadar genellikle azaldığı ve 5.0 molar da arttığı gözlenmiştir. Asit derişimi arttıkça çözelti direnci buna bağılı olarak azalmaktadır. Çözelti direncindeki azalmanın elektrolit sistemindeki hareketli iyon sayısındaki artışla ilişkili olabilir. Artan H_2SO_4 derişiminde, EIS ölçümlerinde R_{ct} 'de yarı m daire çapı 1.0 M asitte maksimum iken 5.0 molar da ise azalarak minimum çapa ulaşmıştır ve R_{ct} değerlerine bakıldığında da 5.0 M sülfürik asit derişiminde minimum değere ulaşmıştır (Şekil 4.15c ve Tablo 4.11). R_{ct} 'de ki azalma Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenme reaksiyonunun asit katalizli olması ile açıklanabilir [105]. Daha yüksek sülfürik asit derişimi içeren çözeltide yükseltgenme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmekte ve anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasite değerleri buna bağılı olarak artmaktadır. EIS spektrumlarındaki W değerlerini incelendiğinde ise, artan sülfürik asit derişiminde genel olarak artmıştır ve 4.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde elektrot yüzeyine difüzyon hızının en yüksek olduğu yorumu yapılabilir (Şekil 4.15c ve Tablo 4.11). DPV ve EIS analiz sonuçlarına göre, artan sülfürik asit derişimi Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemektedir ve elektrolit sisteminin kapasitesini arttırmaya izin vermektedir. Co(II) iyon derişimlerinin 4.0 M H_2SO_4 içeren elektrolit çözeltisinde analizleri yapılmış olduğundan, Fe(II) için en yüksek anodik pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi değerleri ile en düşük R_{ct} değeri 5.0 M sülfürik asit içeren elektrolitte belirlenmiş olsa da optimum sülfürik asit derişimi değeri 4.0 M olarak seçilmiştir. Bunun sebebi ise dönüşümlü şarj-deşarj testinde demirin karşısında kullanacağımız aktif iyonun kobalt olması ve kobalt iyonu için optimum asit derişiminin ise 4.0 M olarak belirlenmiş olmasıdır.

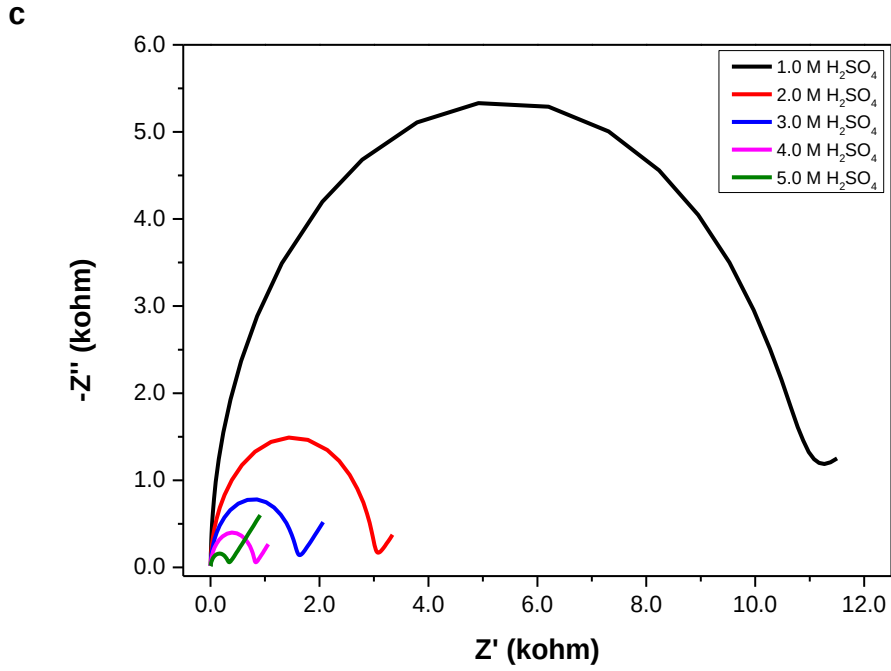
a



b



Şekil 4.25 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları



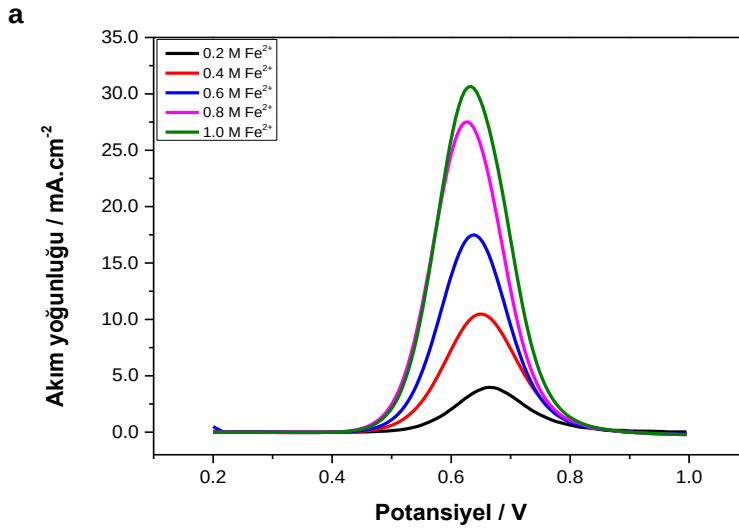
Şekil 4.26 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.11 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

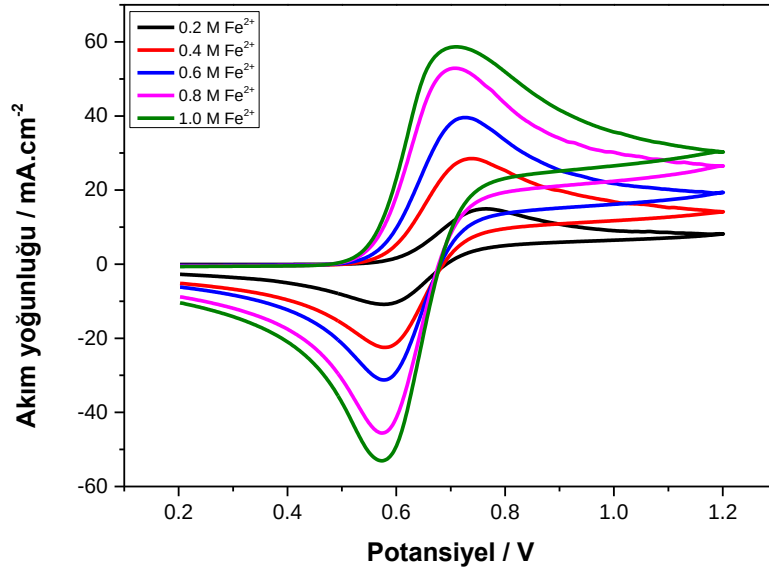
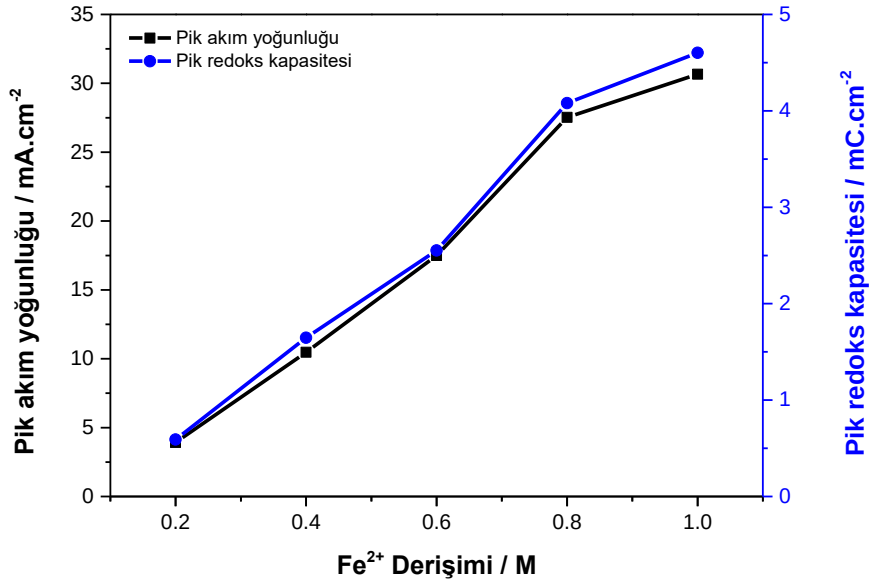
H_2SO_4 Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	5.200	799.6e-9	1.55e3	451.9e-6
2.0	3.700	870.9e-9	2.970e3	2.416e-3
3.0	3.900	924.9e-9	1.549e3	1.722e-3
4.0	3.550	1.012e-6	792.3	3.369e-3
5.0	4.100	1.175e-6	308.5	1.486e-3

Optimum değer olarak seçilen 4.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize

edilmiştir. (Şekil 4.16a). Artan Fe(II) iyonları derişimine ait diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.16a'da, dönüşümlü voltamogramları ise Şekil 4.16b'de verilmiştir ve Fe(II) iyon derişimi arttıkça pik akım yoğunluklarında arttığı gözlenmiştir. Artan Fe(II) iyonları derişiminin bir fonksiyonu olarak, anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinde de doğrusal olarak artma gözlenmiştir (Şekil 4.16c). Artan demir derişimi içeren çözeltiler EIS analizleri ile de incelenmiştir ve R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri yorumlanmıştır. Artan Fe(II) iyon derişimine bağlı olarak, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s değerleri artarken, R_{ct} değerleri de azalarak 1.0 M Fe(II) içeren elektrolit çözeltisinde en düşük değerine ulaşmıştır. (Şekil 4.16d ve Tablo 4.12). R_{ct} 'ye ait olan yarım daire çapı Fe(II) iyon derişimi arttıkça azalma gözlenmiştir ve daha derişik Fe(II) içeren elektrolit çözeltilerinde redoks reaksiyonu daha kolay gerçekleşmiştir. W empedansı incelendiğinde ise, 1.0 M Fe(II) iyon derişiminde en yüksek değerine ulaşarak elektrot yüzeyine difüzyonun arttığını göstermiştir (Şekil 4.16c ve Tablo 4.12). DPV ve EIS analizlerinden elde edilen veriler, elektrolit çözeltisi için optimum aktif iyon derişimi için 1.0 M olarak seçilmiştir.

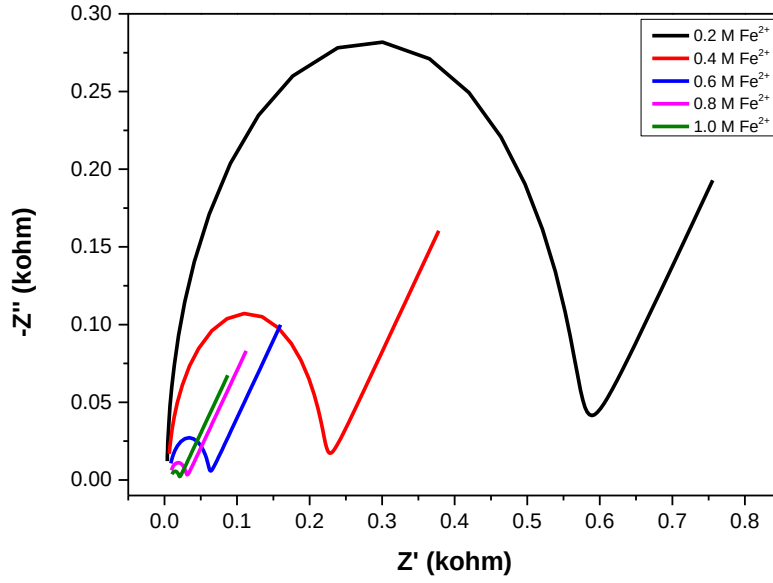


Şekil 4.27 4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b**c**

Şekil 4.28 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

c



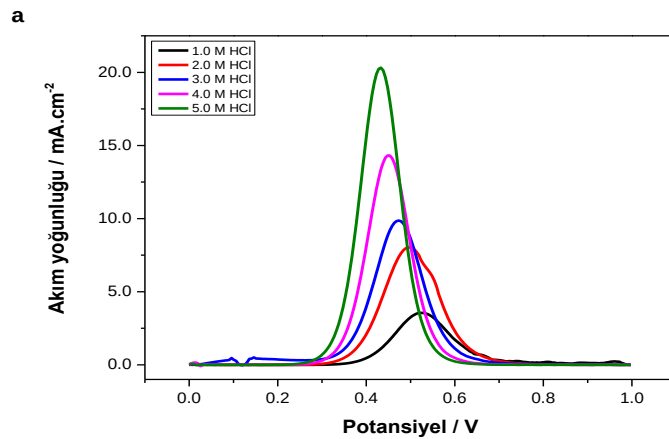
Şekil 4.29 4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.12 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

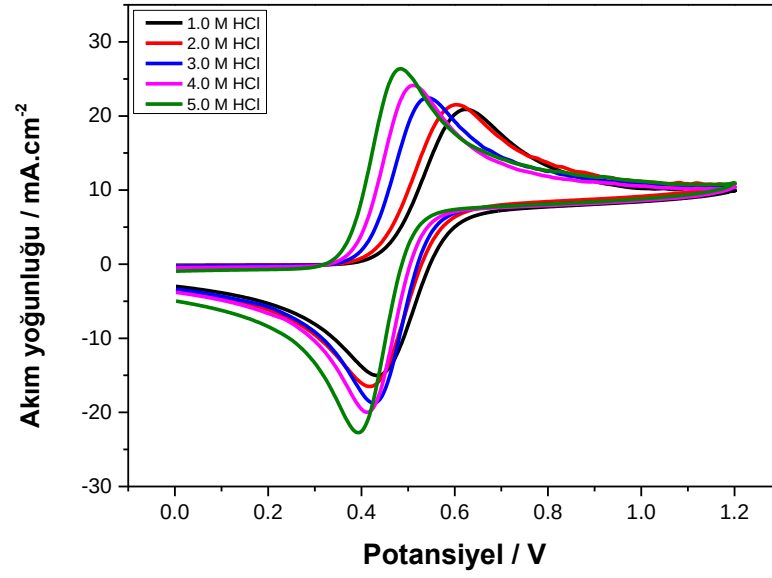
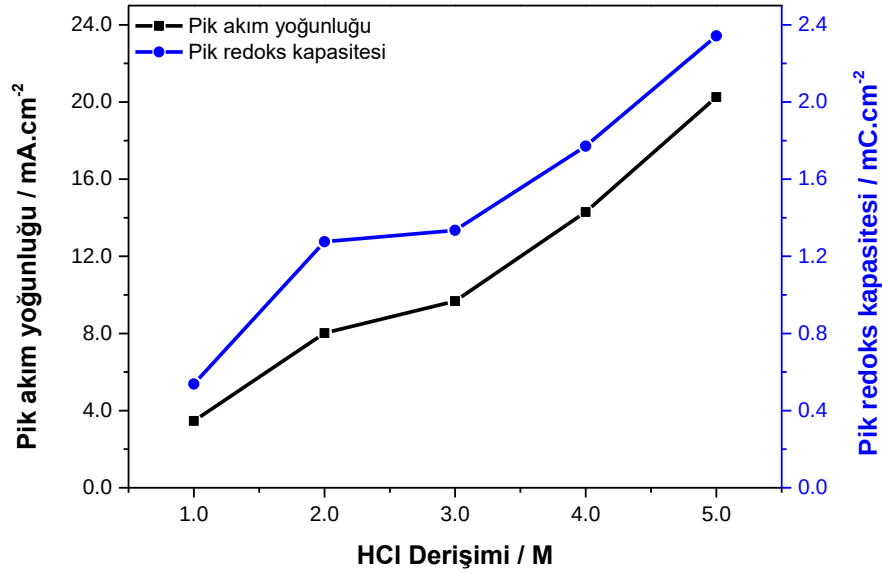
Fe^{2+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.2	3.500	1.321e-6	560.1	4.634e-3
0.4	5.300	944.3e-9	212.4	5.562e-3
0.6	6.500	1.427e-6	53.62	8.934e-3
0.8	7.600	2.321e-6	21.87	10.74e-3
1.0	9.000	3.808e-6	10.81	13.23e-3

Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan HCl çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.2 M Fe^{2+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS yapılmıştır. 0.2 M Fe(II) iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit

çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.17a'da, dönüşümlü voltamogramları ise Şekil 4.17b'de verilmiştir. DPV çalışmaları 0.0 V ile 1.0 V potansiyel aralığında yapılmış ve yükseltgenme piki yaklaşık 0.5 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.17a). 0.2 M Fe^{2+} içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişimlerinde pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde bu değerlerin arttığı görülmektedir (Şekil 4.17c). Farklı derişimlerde HCl ve 0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.17d'de verilmiştir. Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan sülfürik asit derişimi ile R_s ve R_{ct} için en düşük değerine 5.0 M'da ulaşmıştır. (Şekil 4.17c ve Tablo 4.13). W değerlerini incelendiğinde ise, artan sülfürik asit derişiminin bir fonksiyonu olarak bu değerler artmıştır ve böylece elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyon hızının arttığı söylenebilir (Şekil 4.17c ve Tablo 4.13). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve diferansiyel puls voltametrisi ile elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir ve Fe^{2+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum HCl derişimi değeri 5.0 M olarak belirlenmiştir. Şarj-deşarj testinde demirin karşısında kullanılacak olan aktif iyonun optimum asit derişiminin muhtemelen 4.0 M olarak belirlenmiş olacağından optimum asit derişimi 4.0 M olacak şekilde seçilmiştir.

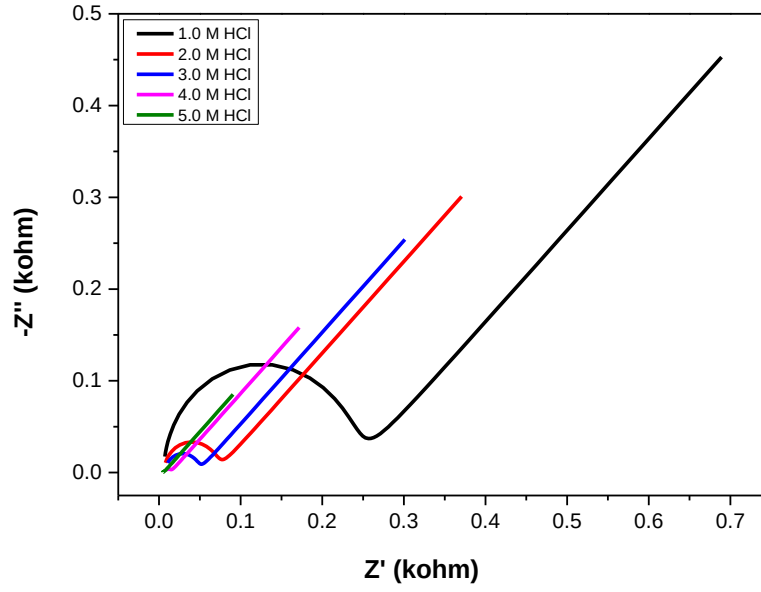


Şekil 4.30 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b**b**

Şekil 4.31 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

d



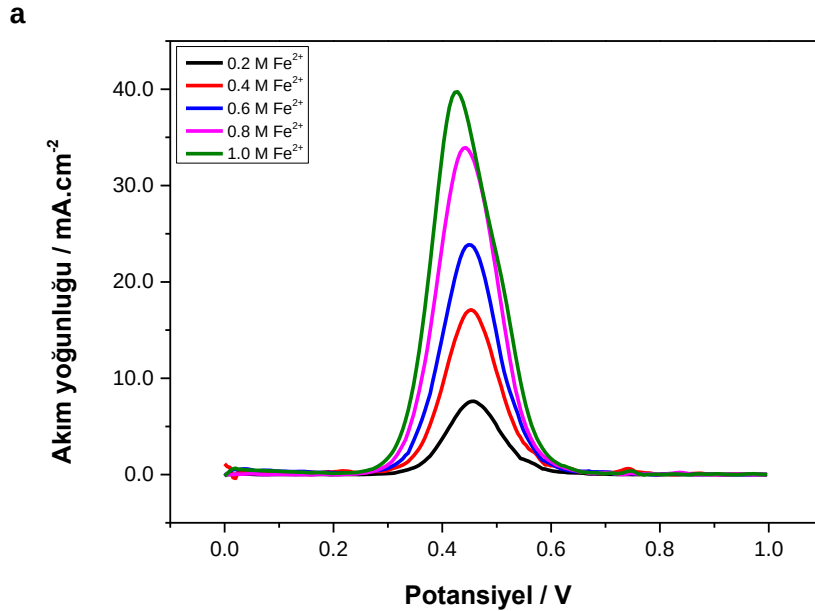
Şekil 4.32 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.13 0.2 M Fe(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

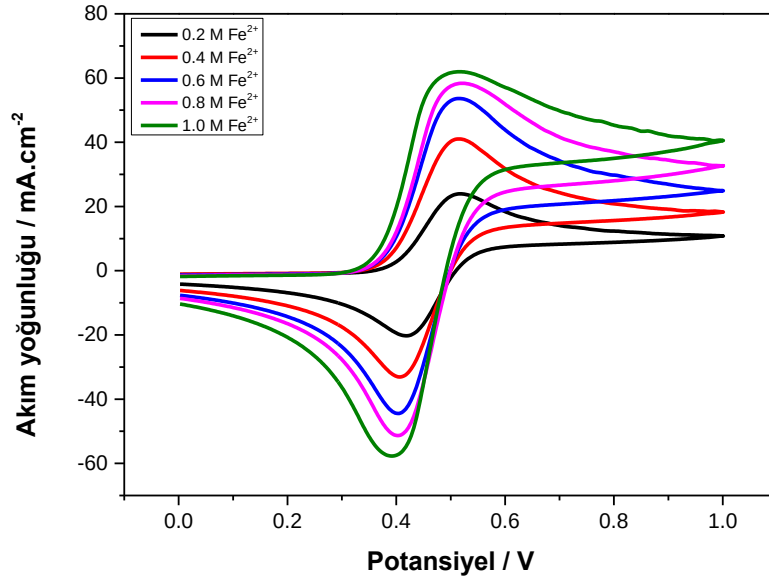
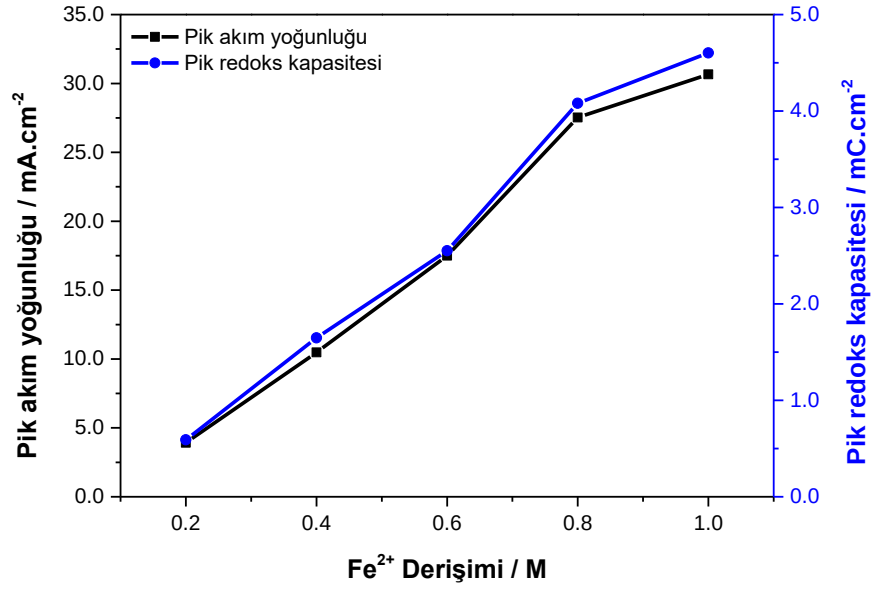
HCl Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	5.860	917.1e-9	230.9	1.969e-3
2.0	6.000	1.456e-6	64.11	2.964e-3
3.0	7.700	1.419e-6	39.62	3.511e-3
4.0	7.500	5.543e-6	6.470	5.642e-3
5.0	4.650	35.48e-6	1.240	10.48e-3

Optimum değer olarak seçilen 4.0 M HCl içinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. . Artan derişimde Fe(II) iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit çözeltilerine ait

diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.18a'da, dönüşümlü voltamogramları ise Şekil 4.18b'de verilmiştir. Fe(II) iyonları derişiminin artması ile, anodik pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinde artma gözlenmiştir (Şekil 4.18c). Artan demir derişimi içeren çözeltilerde EIS analizleri ile incelenmiştir ve artan Fe(II) iyon derişimine bağlı olarak, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s değerleri ve R_{ct} değerleri azalırken W empedansı değerleri ise artmıştır. Bu sonuçlar, elektrot yüzeyinde difüzyonun arttığını ve redoks reaksiyonunun daha kolay gerçekteştğini göstermektedir (Şekil 4.18d ve Tablo 4.14). Bu sonuçlar dikkate alındığında, elektrolit çözeltisi için optimum derişim olarak 1.0 M Fe(II) seçilmiştir. DPV ve EIS analizlerinden elde edilen veriler, hem asit derişimini hem de optimum Fe(II) iyon derişimini belirlemede yardımcı olmuştur.

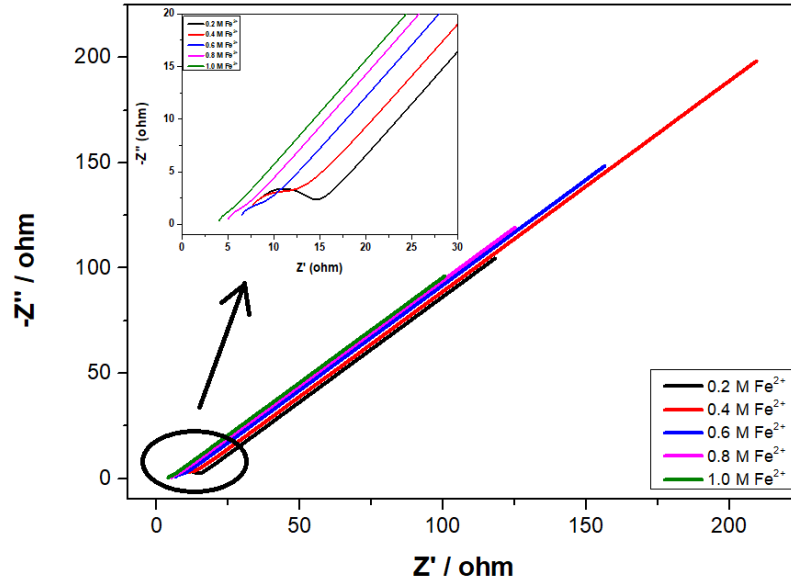


Şekil 4.33 4.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b**b**

Şekil 4.34 4.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

d



Şekil 4.35 4.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.14 4.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.2-1.0 M) Fe(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

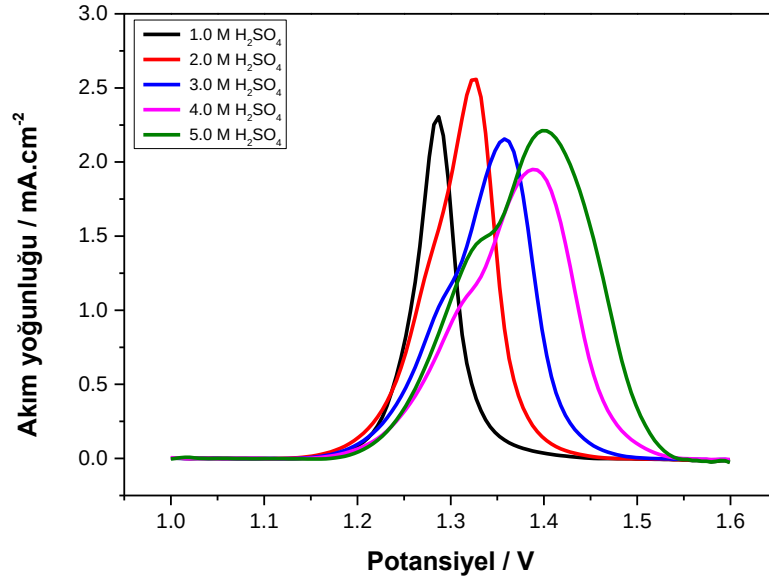
Fe^{2+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.2	7.500	5.406e-6	6.216	8.537e-3
0.4	7.000	7.760e-6	4.546	4.498e-3
0.6	6.200	15.09e-6	2.273	6.006e-3
0.8	4.900	26.97e-6	1.452	7.481e-3
1.0	3.950	40.52e-6	964.5e-3	9.271e-3

4.2.6 Mangan, H_2SO_4 ve HCl Derişim Optimizasyonu

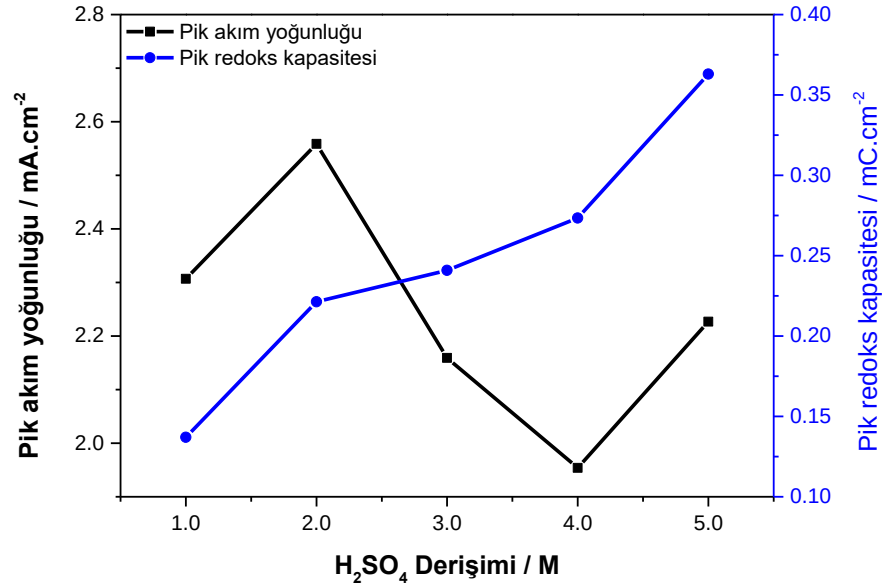
Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.2 M Mn^{2+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. 0.2 M Mn(II) iyonu içeren farklı

derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.19a'da verilmiştir. DPV çalışmaları 1.0 V ile 1.6 V potansiyel aralığında yapılmış ve Mn^{2+} 'nin Mn^{3+} 'e yükseltgendiğini gösteren yükseltgenme piki yaklaşık 0.5 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.19a). Pik redoks kapasitesi için en yüksek değer 5.0 M asit derişiminde, anodik pik akım yoğunluğu için en yüksek değer ise 2.0 M asit derişiminde gözlenmektedir (Şekil 4.16b). 0.2 M Mn^{2+} içeren elektrolit çözeltilerinde artan sülfürik asit derişim ile DPV'de pik akım yoğunluğu değerlerinin 2.0 M asit derişiminde en yüksek değere ulaştığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.19a). 2.0 M asit derişiminde H_3O^+ iyonunun Fe^{2+} 'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki reaksiyonunu katalizleme etkisi olduğunu ve $Mn(II)$ 'nin $Mn(III)$ 'e yükseltgenmesinde önemli rol aldığını göstermektedir (Şekil 4.16b). Farklı derişimlerde sülfürik asit ve 0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.19c'de verilmiştir. Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan sülfürik asit derişimi ile R_s 'nin genellikle azaldığı ve 4.0 M H_2SO_4 derişiminde en düşük değere ulaştığı, R_{ct} 'nin ise azaldığı ve 5.0 M H_2SO_4 derişiminde en düşük değere ulaştığı görülmüştür (Şekil 4.19c ve Tablo 4.15). R_{ct} 'de ki azalma $Mn(II)$ 'nin $Mn(III)$ 'e yükseltgenme reaksiyonunun asit katalizli olması ile açıklanabilir. Daha yüksek sülfürik asit derişimi içeren çözeltide yükseltgeme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmekte ve anodik pike ait pik akım yoğunluğu değerleri buna bağlı olarak artmaktadır. DPV ve EIS analiz sonuçlarına göre, artan sülfürik asit derişimi elektrolit sisteminin kapasitesini arttırmaya izin vermektedir. EIS spektrumlarındaki W değerleri incelendiğinde ise, artan sülfürik asit derişimi ile arttığı ve 5.0 M H_2SO_4 derişiminde en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 4.19c ve Tablo 4.15). EIS analizleride artan sülfürik asit derişiminin $Mn(II)$ 'nin $Mn(III)$ 'e yükseltgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemekte ve elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyon hızının arttığını göstermektedir. En uygun sülfürik asit 5.0 M olması gerektiği görülmesine rağmen, asit derişimi arttıkça Mn 'ın farklı yükseltgenme pikleri de gözlemlendiğinden (Şekil 4.21a) en uygun asit derişimi 2.0 M olarak seçilmiştir.

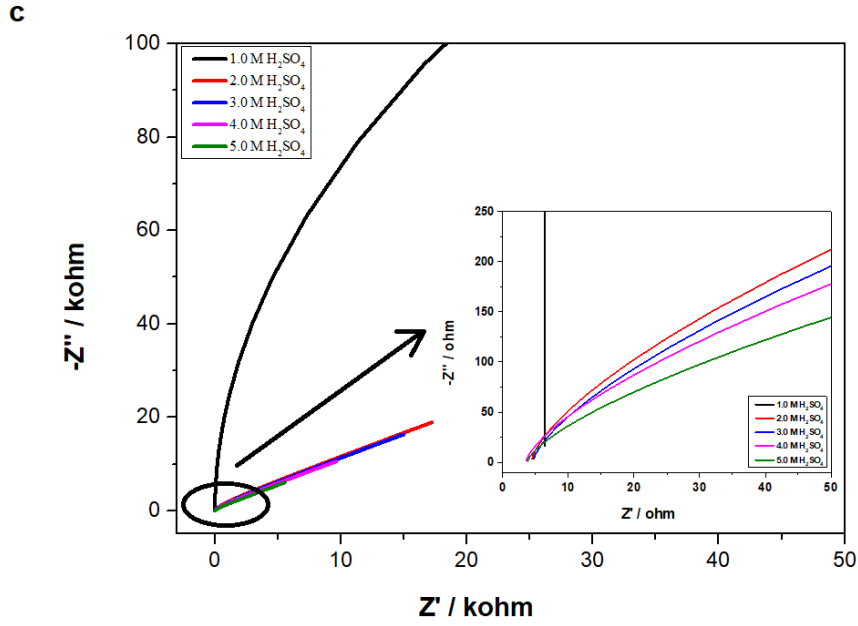
a



b



Şekil 4.36 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ çözeltilerinde elde edilen a) diferansiyel puls voltamogramları, b) dönüşümlü voltamogramları, c) anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve d) elektrokimyasal empedans spektrumları



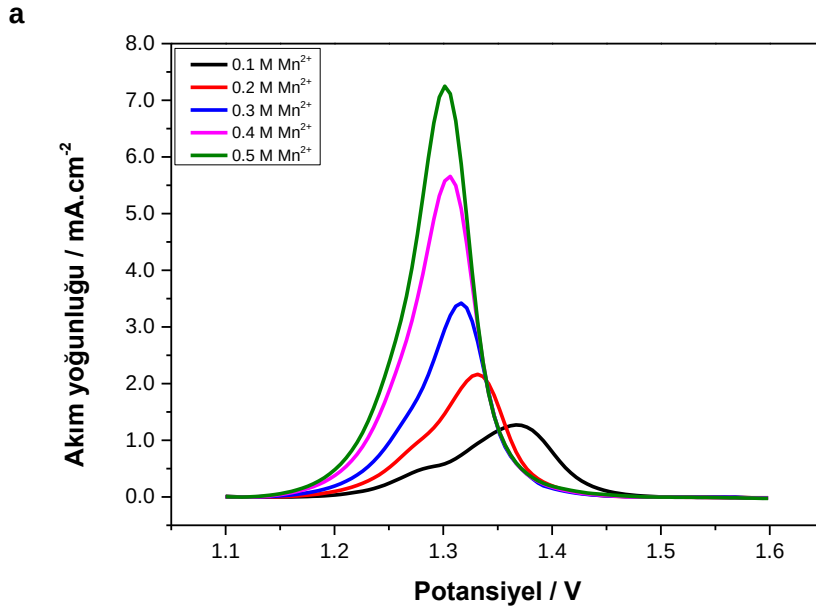
Şekil 4.37 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 çözeltilerinde elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.15 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0 M-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

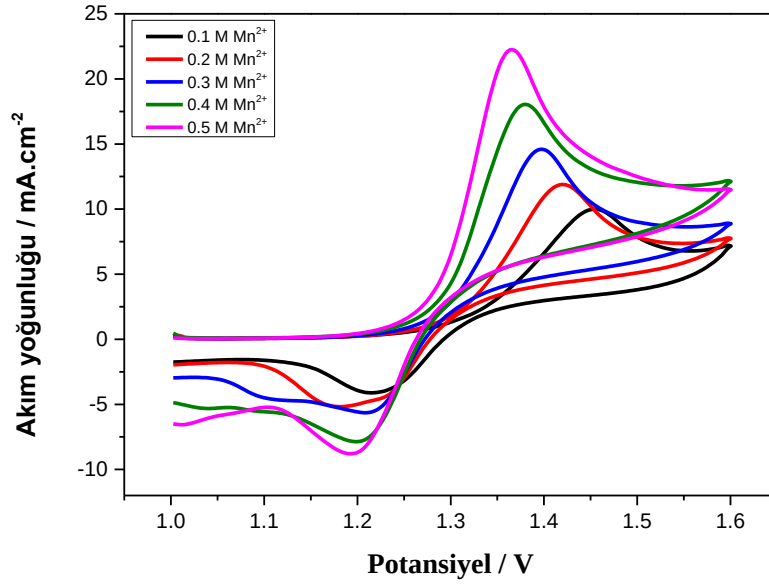
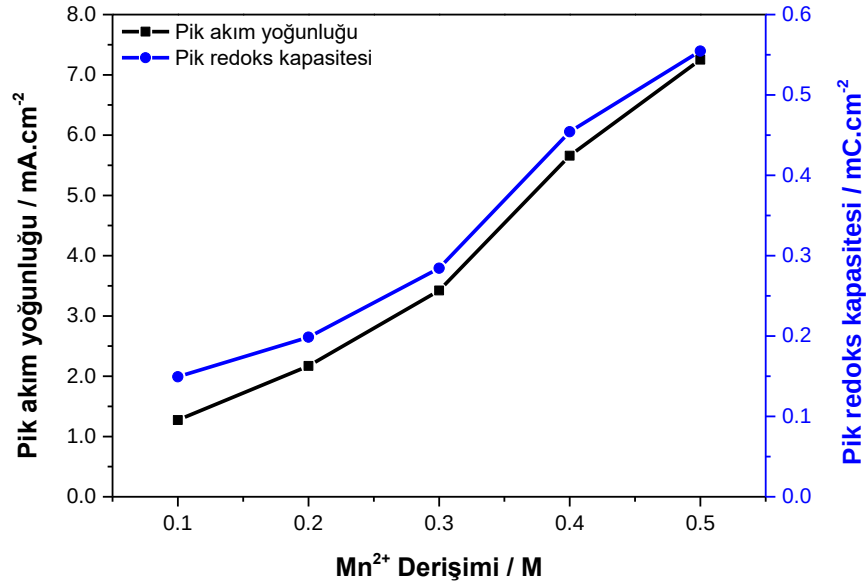
H_2SO_4 Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	6.340	990.6e-9	509.5e3	4.254e-6
2.0	4.350	4.226e-6	43.55	46.92e-6
3.0	4.600	4.360e-6	134.6e-3	54.32e-6
4.0	3.540	7.308e-6	55.99e-3	84.22e-6
5.0	3.750	11.56e-6	17.70e-3	147.6e-6

Optimum değer olarak seçilen 2.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. (Şekil 4.20a). Bu elektrolit çözeltisine ait diferansiyel puls

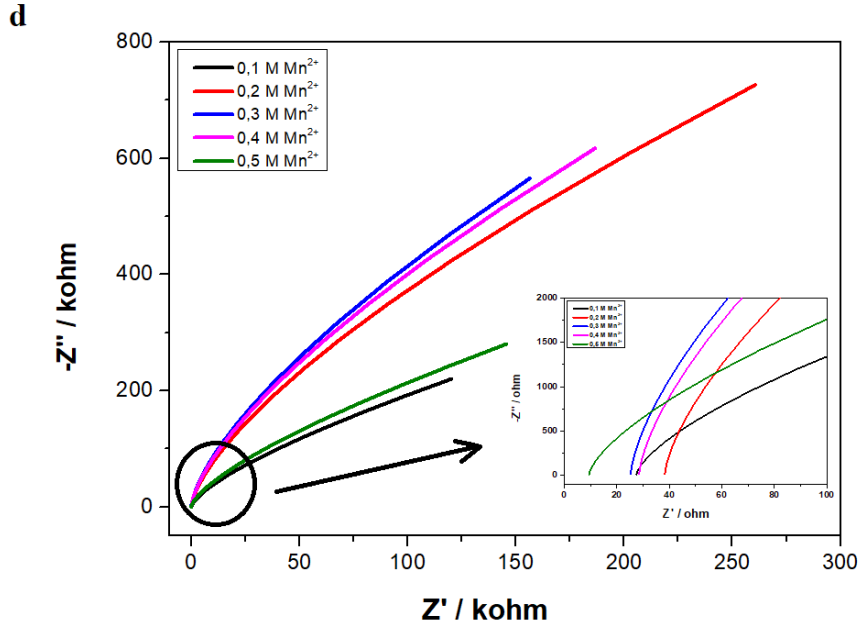
voltamogramları Şekil 4.20a 'da, dönüşümlü voltamogramları ise Şekil 4.20b 'de verilmiştir. DPV analizi 1.1 V ile 1.6 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Artan Mn(II) iyonları derişimiyle, anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir. Çözeltideki aktif iyonların derişimi 0.1 M'den 0.5 M'a arttığında, elektrot yüzeyinde daha fazla redoks reaksiyonu meydana gelmiştir (Şekil 4.20c). Artan mangan derişimi içeren çözeltilerde EIS analizleri ile incelenmiştir ve R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri değerlendirilmiştir. Artan Mn(II) iyon derişiminde, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s ve R_{ct} değerlerinde 0.5 M Mn(II) elektrolit çözeltisinde en düşük değere ulaşmıştır (Şekil 4.20d ve Tablo 4.16). W empedansı incelendiğinde ise, artan Mn(II) derişiminde genellikle artmıştır (Şekil 4.20d ve Tablo 4.16). DPV ve EIS analizlerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, hem optimum H_2SO_4 hem de optimum Mn(II) iyon derişimini belirlemede yardımcı olmuştur. Elektrolit çözeltisi için en uygun aktif iyon derişimi 0.5 M olarak seçilmiştir.



Şekil 4.38 2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b**c**

Şekil 4.39 2.0 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)



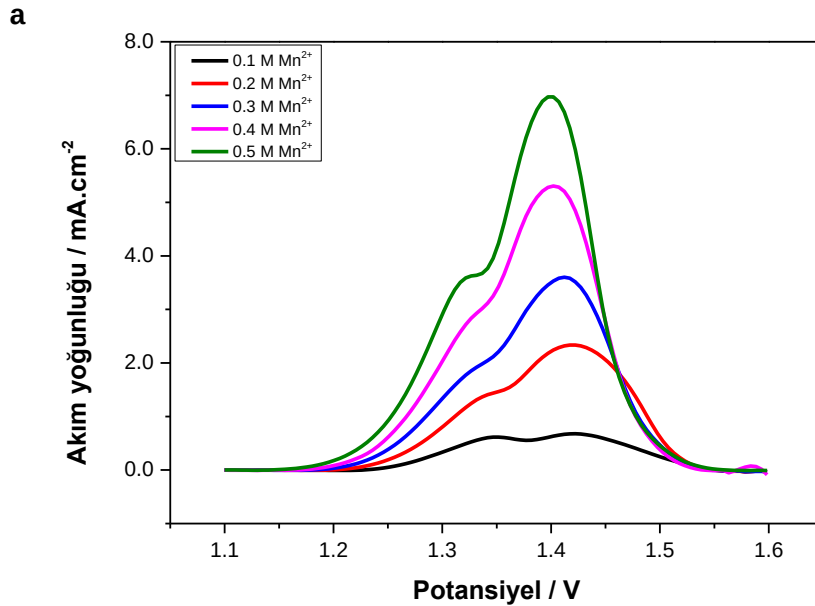
Şekil 4.40 2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.16 2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

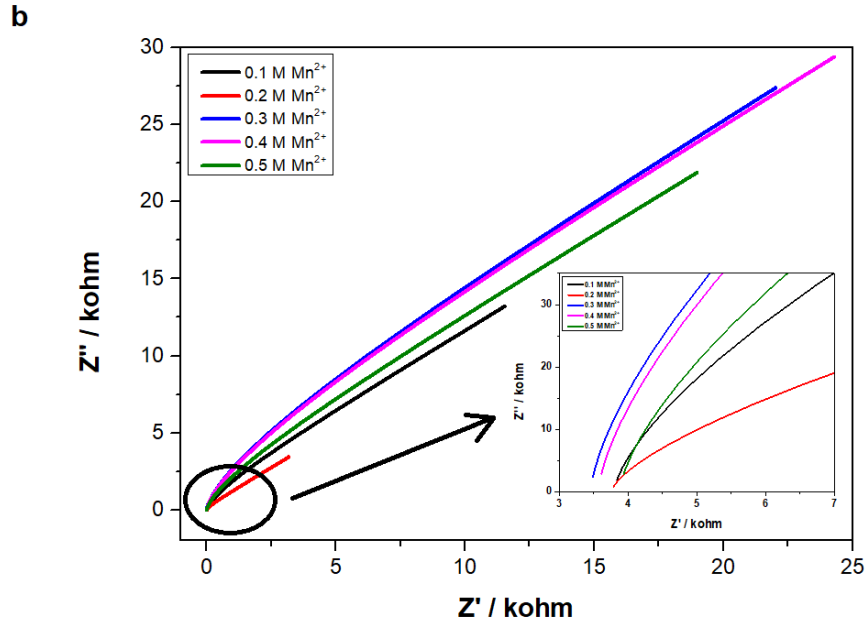
Mn^{2+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.1	27.40	2.531e-6	240.0	3.402e-6
0.2	38.26	1.244e-6	142.0	780.6e-9
0.3	25.24	1.890e-6	72.00	810.6e-9
0.4	28.48	1.648e-6	32.00	800.5e-9
0.5	9.340	2.148e-6	11.50	2.601e-6

Ayrıca 5.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve DPV ve EIS analizleri Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b'de verilmiştir. DPV analizi 1.1 V ile 1.6 V potansiyeli

aralığında çalışılmıştır ve yaklaşık 1.3 V ve 1.4 V civarında iki yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu pikler Mn(II)'nin Mn(III) ve Mn(IV)'e yükseltgendiğini gösteren pikler olabilir. Artan mangan derişimi içeren çözeltiler EIS analizleri ile de incelenip R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri yorumlanmıştır. Artan Mn(II) iyon derişimine bağlı olarak, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s değerleri birbirlerine yakınken, R_{ct} değerleri ise genellikle artmıştır ve 0.2 M Mn(II) derişiminde en düşük değere ulaşmıştır. W empedansı değerleri de 0.2 M Mn(II) derişiminde en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 4.21b ve Tablo 4.17). Bu sonuçlar dikkate alındığında 5.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde optimum Mn(II) iyon derişim 0.2 M olarak seçilebilir.



Şekil 4.41 5.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları ve **b)** elektrokimyasal empedans spektrumları



Şekil 4.42 5.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) $Mn(II)$ iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları ve **b)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

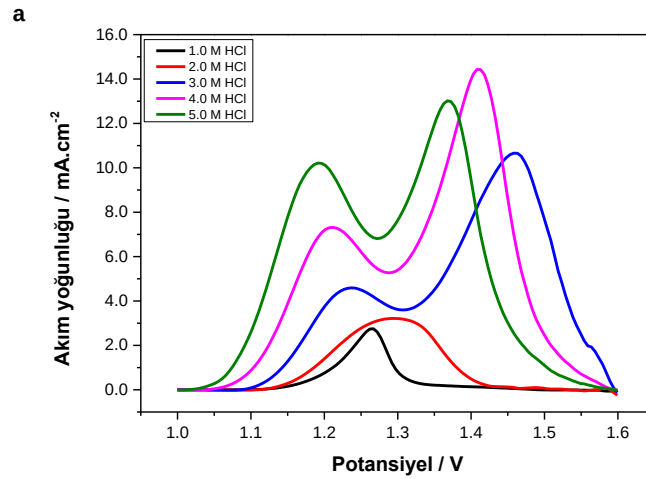
Tablo 4.17 5.0 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1 M-0.5 M) $Mn(II)$ iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

Mn^{2+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.1	3.800	8.665e-6	65.17e-3	66.85e-6
0.2	3.760	18.87e-6	7.945e-3	258.6e-6
0.3	3.460	6.906e-6	77.98e-3	31.79e-6
0.4	3.570	5.589e-6	296.1e-3	29.79e-6
0.5	3.880	5.519e-6	316.7e-3	40.33e-6

Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan HCl çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.2 M Mn^{2+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.22a'da 0.2 M $Mn(II)$ iyonu içeren farklı derişimlerdeki HCl çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları

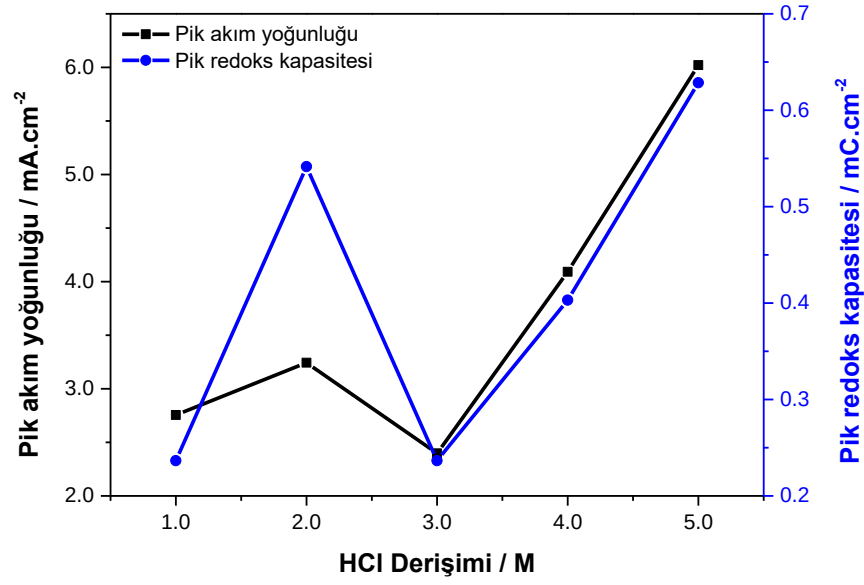
verilmiştir. DPV çalışmaları 1.0 V ile 1.6 V potansiyel aralığında çalışılmış ve yükseltgenme piki yaklaşık 1.2 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.22a). 0.2 M Mn^{2+} içeren elektrolit sisteminde artan HCl derişimlerinde anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri genel olarak artma eğilimindedir (Şekil 4.22b).

Farklı derişimlerde HCl ve 0.2 Mn^{2+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.22c'de verilmiştir. Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan HCl derişimi ile R_s değerleri birbirine yakın sonuçlar göstermiştir. En düşük R_{ct} değerine ve en yüksek W empedansı değerlerine 5.0 M HCl derişiminde ulaşılmıştır (Şekil 4.22c ve Tablo 4.18). Bu sonuç elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyonunun 5.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltilisinde arttığını göstermektedir (Şekil 4.22c ve Tablo 4.18). EIS ve DPV ile elde edilen sonuçlar birbirini desteklemekte ve Fe^{2+} iyonu içeren elektrolit sistemleri için optimum HCl derişimi değeri 5.0 M asit içeren elektrolitte belirlenmiş olmasına rağmen, asit derişimi arttıkça Mn'ın farklı yükseltgenme basamakları da gözleendiğinden en uygun asit derişimi sadece Mn(III) pikinin gözleendiği 1.0 M derişim olarak seçilmiştir.

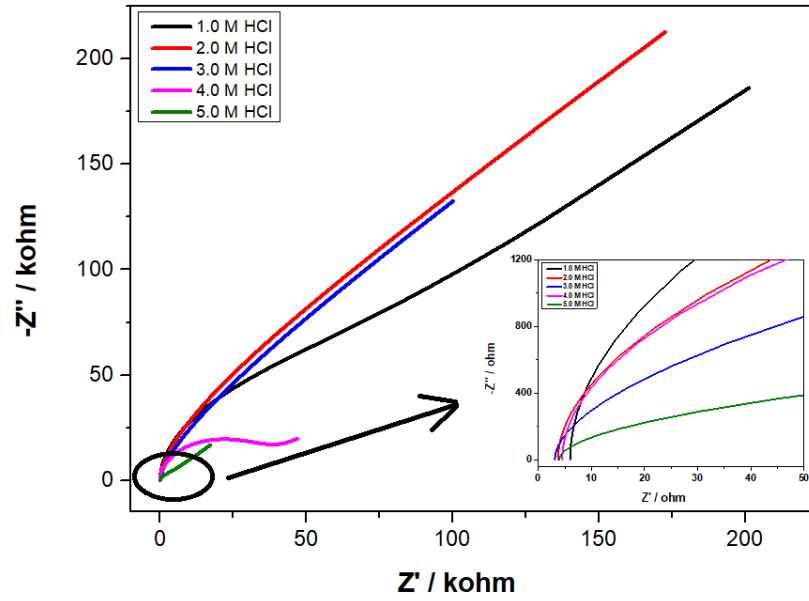


Şekil 4.43 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

b



c

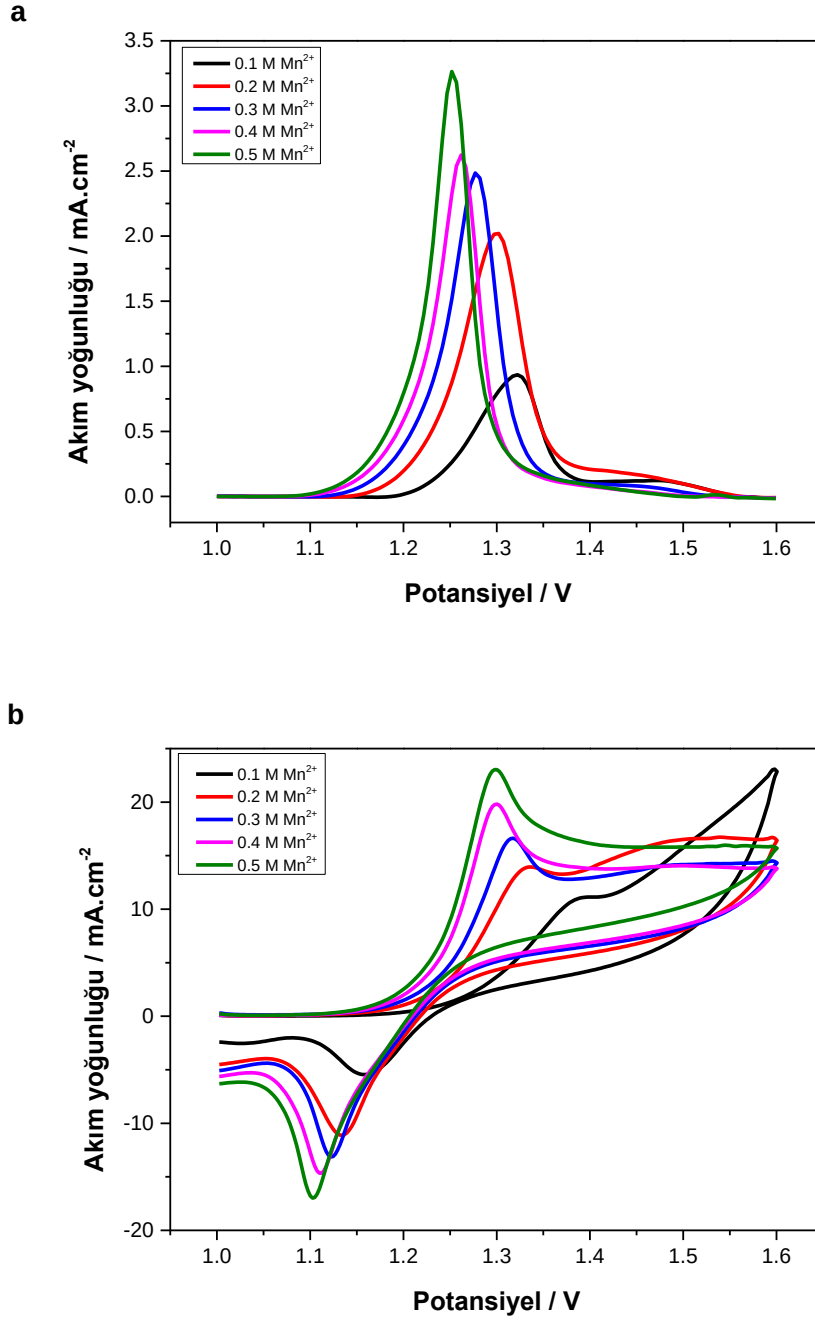


Şekil 4.44 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

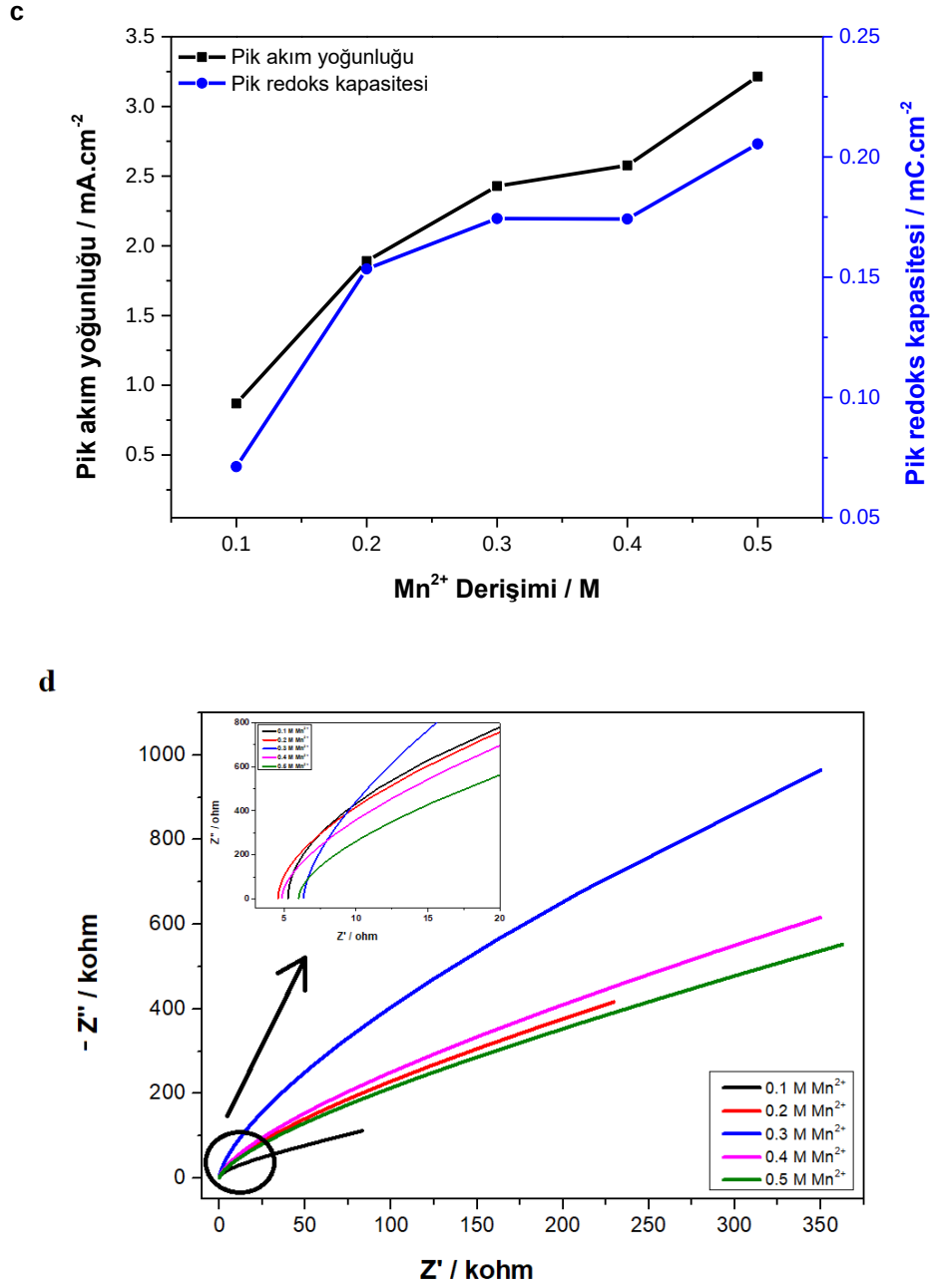
Tablo 4.18 0.2 M Mn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

HCl Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	5.990	707.0e-9	57.28e3	4.957e-6
2.0	3.690	1.268e-6	28.02e3	4.133e-6
3.0	3.120	2.239e-6	9.341e3	6.482e-6
4.0	4.510	2.794e-6	25.09e3	38.09e-6
5.0	3.960	5.345e-6	2.610e3	53.89e-6

Optimum değer olarak seçilen 1.0 M HCl içinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu elektrolit çözeltilerine ait diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.23a'da, dönüşümlü voltamogramları ise Şekil 4.23b'de verilmiştir. Artan Mn(II) iyonları derişimi ile anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinde artma gözlenmiştir. Elektrot yüzeyinde daha fazla redoks reaksiyonu meydana gelmiştir ve pik akım yoğunluğu/pik redoks kapasiteleri değerleri artmıştır (Şekil 4.23c). Artan mangan derişimi içeren çözeltilerde EIS analizleri ile incelenmiştir ve artan Mn(II) iyon derişimine bağlı olarak, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s değerleri birbirine yakın değerler göstermektedir. 0.5 M Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinde R_{ct} en düşük değeri gösterirken, W empedansı ise en yüksek değeri göstermiştir. (Şekil 4.23c ve Tablo 4.19). Bu sonuçlar dikkate alındığında, optimum derişim olarak 0.5 M Mn(II) kullanılmıştır. Bu sonuçlar, elektrot yüzeyinde difüzyonun azaldığını göstermektedir (Şekil 4.23c ve Tablo 4.19). DPV ve EIS analizlerinden elde edilen veriler, hem asit derişimini hem de optimum Mn(II) iyon derişimini belirlemede yardımcı olmuştur. Elektrolit çözeltisi için en uygun Mn(II) iyon derişimi 0.5 M olarak seçilmiştir.



Şekil 4.45 1.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları



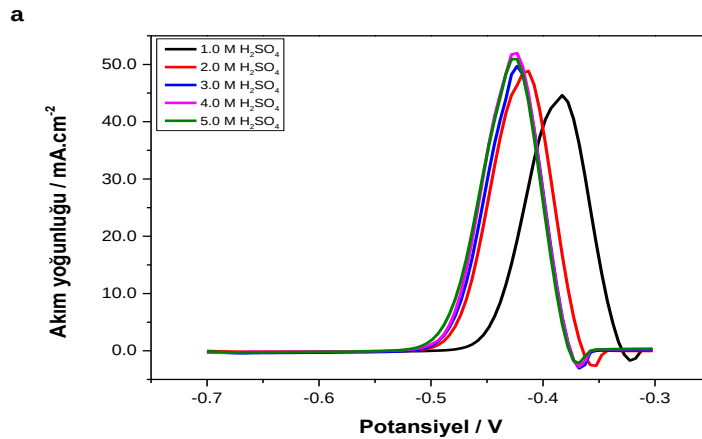
Tablo 4.19 1.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.1-0.5 M) Mn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

Mn^{2+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.1	5.270	4.001e-6	35.85e3	7.928e-6
0.2	4.580	1.376e-6	19.78e3	1.811e-6
0.3	6.360	932.6e-9	14.10e3	592.6e-9
0.4	4.840	858.5e-9	9.890e3	1.243e-6
0.5	6.010	707.9e-9	7.690e3	1.481e-6

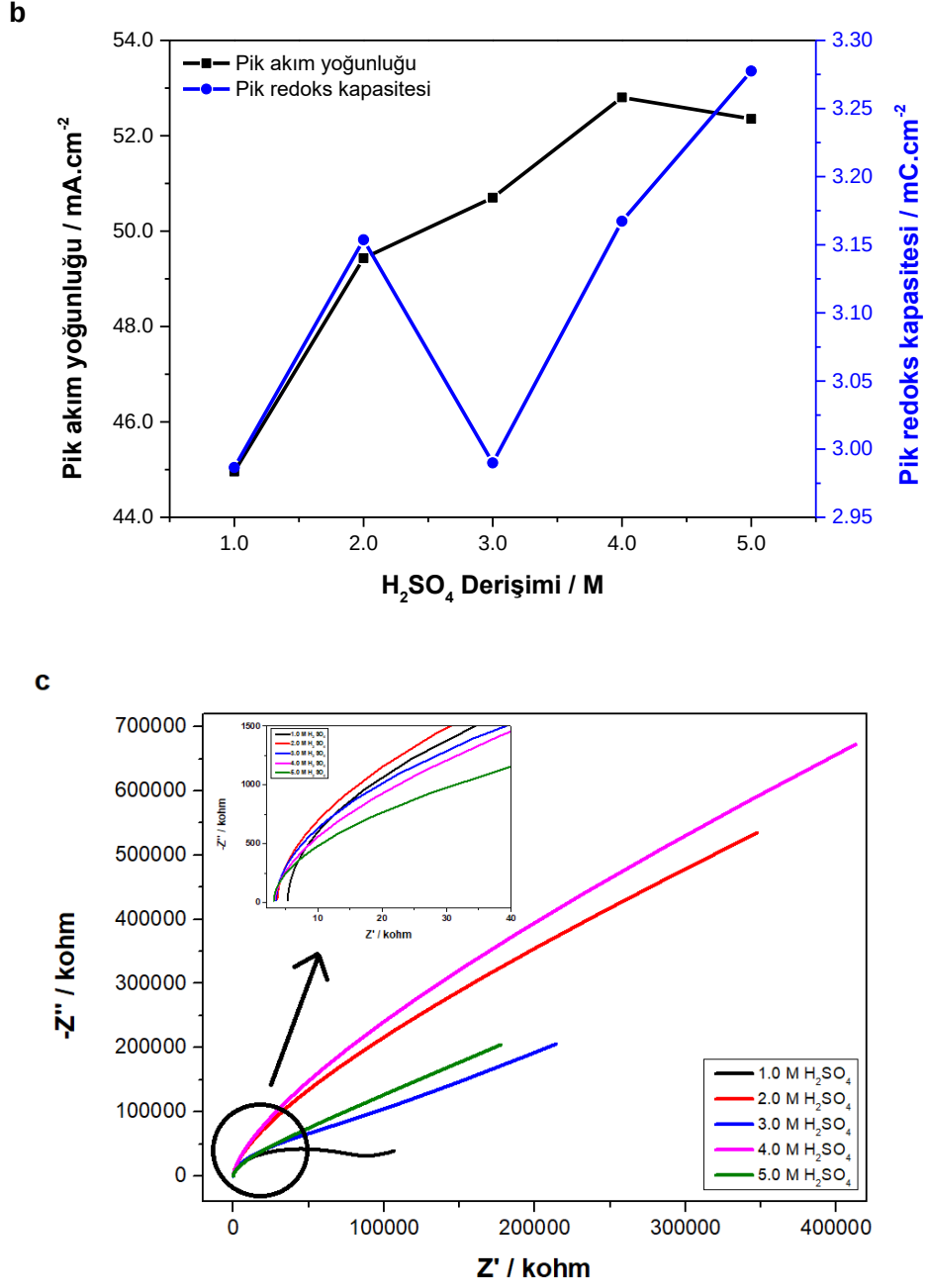
4.2.7 Kalay, H_2SO_4 ve HCl Derişim Optimizasyonu

Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan sülfürik asit çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.025 M Sn^{2+} iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için diferansiyel puls voltametrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. 0.025 M Sn(II) iyonu içeren farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.24a'da verilmiştir. DPV çalışmaları -0.7 V ile -0.3 V potansiyel aralığında çalışılmış ve Sn^{2+} 'nin Sn^{4+} 'ya yükseltgendiğini gösteren yükseltgenme piki yaklaşık -0.45 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.24a). 0.025 M Sn^{2+} içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişimlerinde anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde bu değerlerin genel olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 4.24b). H_2SO_4 derişimi arttıkça pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesinin de artması H_3O^+ iyonunun Sn^{2+} 'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki reaksiyonunu katalizlediğini ve Sn(II)'nin Sn(IV)'e yükseltgenmesinde protonun rolü olduğunu desteklemektedir (Şekil 4.24b). EIS analizleride artan sülfürik asit derişiminin Sn(II)'nin Sn(IV)'e yükseltgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkilerini desteklemektedir. (Şekil 4.24c). Farklı derişimlerde sülfürik asit ve 0.025 M Sn^{2+} iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.24c'de verilmiştir.

Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan sülfürik asit derişiminde, R_s değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmekte ve 5.0 M H_2SO_4 derişiminde en düşük değere ulaştığı, R_{ct} değerinin ise azaldığı ve en düşük değerine 5.0 M H_2SO_4 derişiminde ulaşılmıştır (Şekil 4.24c ve Tablo 4.20). R_{ct} 'de ki azalma Sn(II)'nin Sn(IV)'e yükseltgenme reaksiyonunun asit katalizli olması ile açıklanabilir. Daha yüksek sülfürik asit derişimi içeren çözeltide yükseltgeme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmekte ve anodik pik akım yoğunluğu ve anodik pik redoks kapasite değerleri de buna bağılı olarak artmaktadır. DPV ve EIS analiz sonuçlarına göre, artan sülfürik asit derişimi elektrolit sisteminin kapasitesini arttırmaya izin vermektedir. EIS spektrumlarındaki W değerlerini incelendiğinde ise, artan sülfürik asit derişimi ile genel olarak bu değerler artma eğilimindedir (Şekil 4.20c ve Tablo 4.20). Bu sonuç artan sülfürik asit derişimi ile elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyon hızının arttığını göstermektedir. Pik redoks kapasitesi ve pik akım yoğunluğu için 2.0 M asit derişiminde keskin bir artış gözlenmektedir. En düşük çözelti direnci ve yük transfer direnci 5.0 M sülfürik asit içeren elektrolitte belirlenmiş olmasına rağmen, asit derişimi arttıkça Sn'ın yükseltgenme piki en iyi 2.0 M derişimde gözleendiğinden en uygun asit derişimi 2.0 M olarak seçilmiştir.



Şekil 4.47 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H_2SO_4 elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** DPV ile derişimi optimizasyonu voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrilerine **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

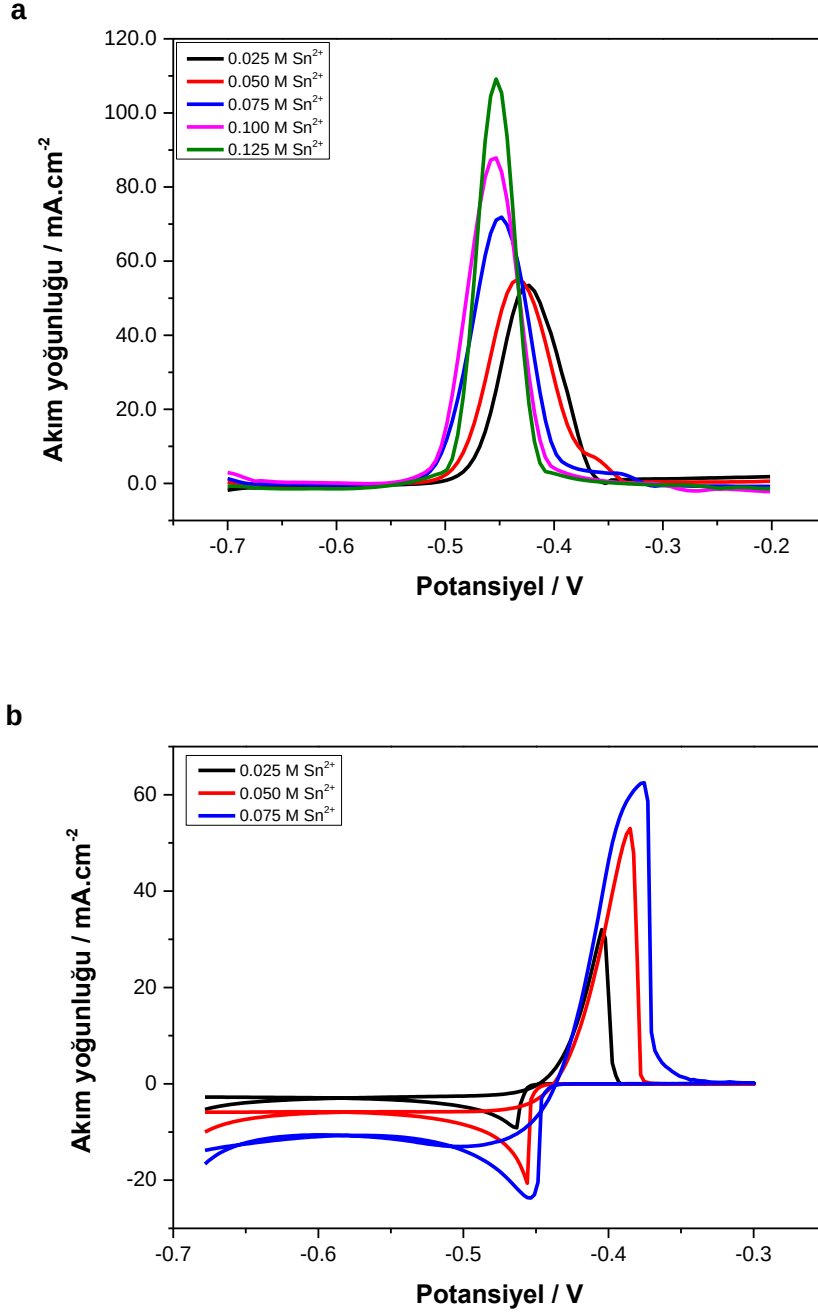


Şekil 4.48 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** DPV ile derişimi optimizasyonu voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrilerine **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.20 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) H₂SO₄ elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

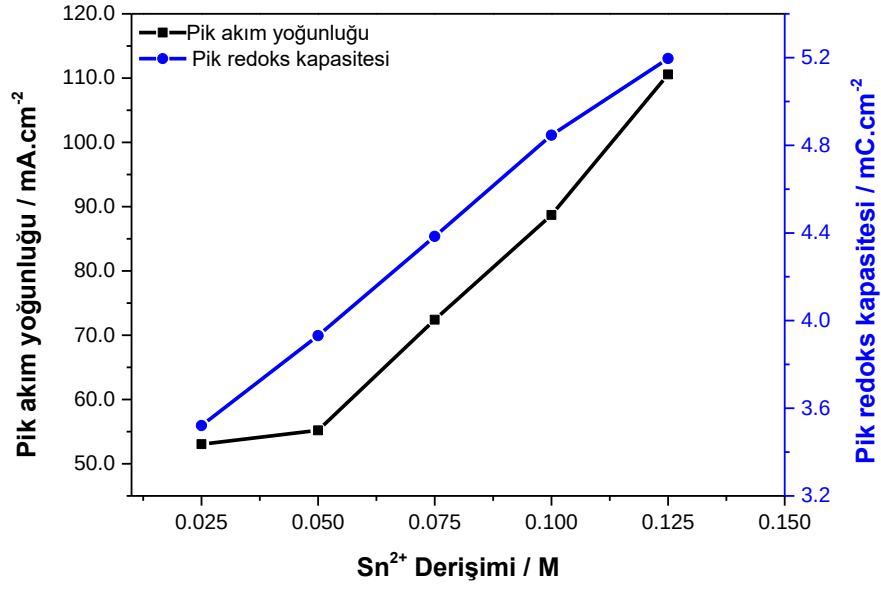
H ₂ SO ₄ Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	5.320	820.9e-9	76.81e3	26.38e-6
2.0	3.690	548.0e-9	64.29e3	1.217e-6
3.0	3.500	721.7e-9	58.13e3	4.468e-6
4.0	3.310	705.6e-9	31.32e3	1.183e-6
5.0	3.140	1.082e-6	29.67e3	4.352e-6

Optimum değer olarak seçilen 2.0 M sülfürik asit içinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 4.25a). 0.100 M Sn(II) derişiminden itibaren dönüşümlü voltamogramdan da görüleceği gibi pikte yayvanlaşma başlamaktadır ve deney esnasında ise çalışma elektrodu üzerinde metalik kalay birikimi gözlenmiştir (Şekil 4.25b). Sn(II) iyonları derişiminin artmasıyla anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri artmıştır (Şekil 4.25c). Artan kalay derişimi içeren elektrolit çözeltilerinde EIS analizleri çalışılarak R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W değerleri yorumlanmıştır. Artan Sn(II) iyon derişimine bağlı olarak, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s değerleri birbirine yakın sonuçlar vermektedir. R_{ct} değerleri ise 0.075 M derişimine kadar azalırken 0.100 M ve 0.125 M derişiminde artmaktadır (Şekil 4.25d ve Tablo 4.21). Elektrolit çözeltisindeki Sn(II) iyonlarının derişiminin artması ile R_{ct} değerleri arttığından daha derişik Sn(II) içeren çözeltilerde redoks reaksiyonu daha zor gerçekleşmiştir. W empedansı incelendiğinde, 0.125 M Sn(II) derişiminde en yüksek değere ulaşmıştır. (Şekil 4.25d ve Tablo 4.21). Elde edilen değerler ve bataryanın performansı/kapasitesi dikkate alındığında şarj deşarj çalışmalarında optimum iyon derişimi olarak 0.125 M Sn(II) kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi için en uygun aktif iyon derişimi 0.125 M olarak seçilmiştir.

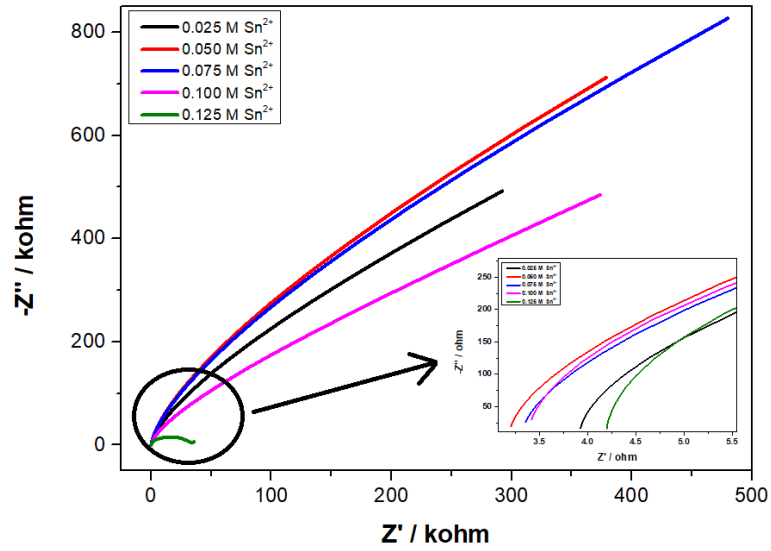


Şekil 4.49 2.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları

c



d



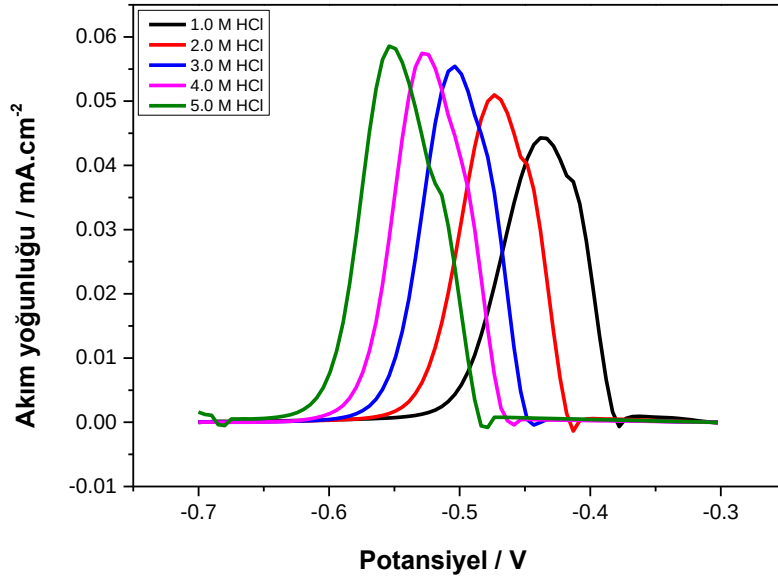
Şekil 4.50 2.0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.21 2.0 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s, R_{ct}, C_{dl} ve W empedansı değerleri

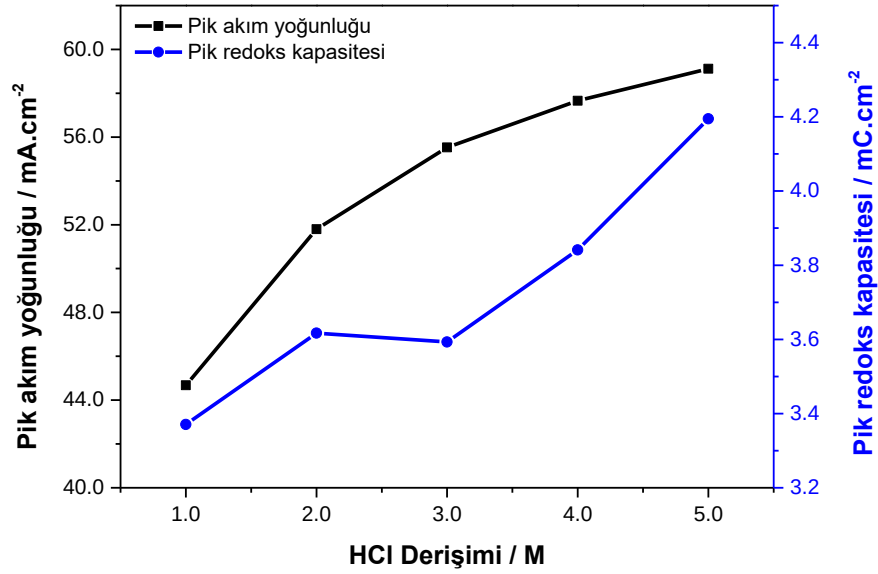
Sn ²⁺ Derişimi / M	R _s / Ω	C _{dl} / F	R _{ct} / Ω	W
0.025	3.910	1.009e-6	15.38e3	1.590e-6
0.050	3.180	828.3e-9	12.36e3	1.039e-6
0.075	3.310	613.5e-9	11.54e3	936.7e-9
0.100	3.380	537.8e-9	21.69e3	1.781e-6
0.125	4.190	1.020e-6	30.60e3	167.2e-6

Farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) hazırlanan HCl çözeltilerinin aktif iyon olarak 0.025 M Sn²⁺ iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini belirlemek için DPV ve EIS yapılmıştır. 0.025 M Sn(II) iyonu içeren farklı derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.26a'da verilmiştir. DPV çalışmaları -0.7 V ile -0.3 V potansiyel aralığında çalışılmıştır ve Sn²⁺'nin Sn⁴⁺'e yükseltgendiğini gösteren yükseltgenme piki yaklaşık -0.5 V civarında gözlenmiştir (Şekil 4.26a). 0.025 M Sn²⁺ içeren elektrolit sisteminde artan sülfürik asit derişimlerinde anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasiteleri incelendiğinde bu değerlerin arttığı görülmektedir (Şekil 4.26b). Farklı derişimlerde HCl ve 0.025 M Sn²⁺ iyonu içeren elektrolit çözeltilerine ait elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.26c'de verilmiştir. Çözeltilerin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde, artan sülfürik asit derişiminde R_s değerleri sonuçları birbirine yakınken, R_{ct} için en düşük değer 5.0 M'da bulunmuştur (Şekil 4.26c ve Tablo 4.22). W değerlerini incelendiğinde ise, artan sülfürik asit derişimi ile bu değerler azalmaktadır ve bu sonuç elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyon hızının azaldığını göstermektedir (Şekil 4.26c ve Tablo 4.22). Sn²⁺ iyonu içeren elektrolit sistemlerinin DPV'lerinde de 2.0 M Sn(II) dışında ki piklerde ekstra bir pik oluşumu gözlenmesi sebebiyle de optimum HCl derişimi 2.0 M olarak seçilmiştir.

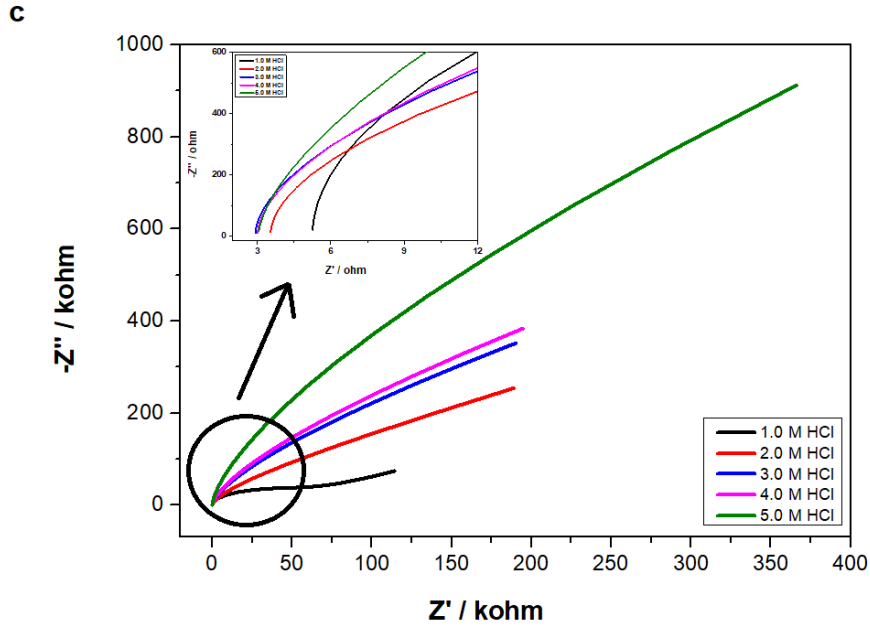
a



b



Şekil 4.51 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları



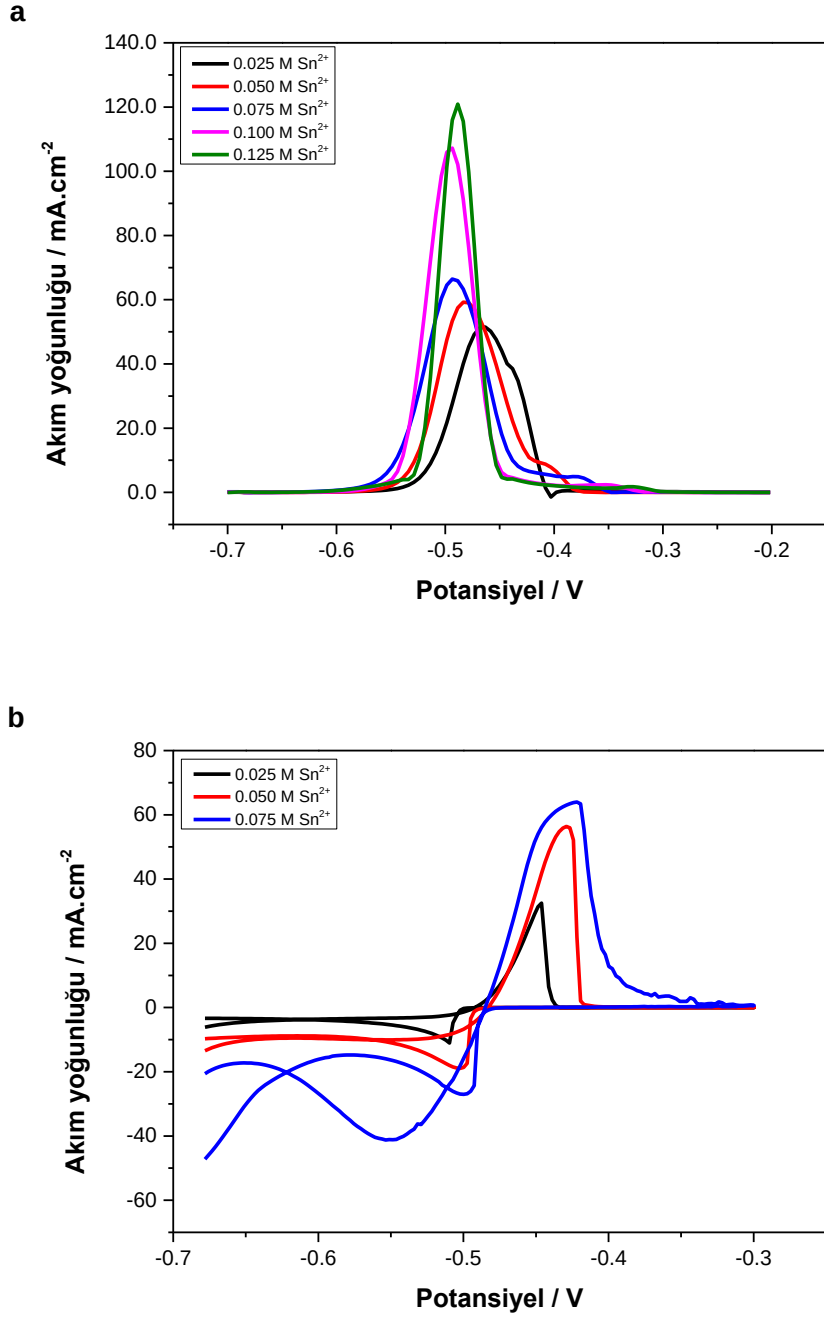
Şekil 4.52 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **c)** elektrokimyasal empedans spektrumları (devamı)

Tablo 4.22 0.025 M Sn(II) iyonunun farklı derişimlerde (1.0-5.0 M) HCl elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

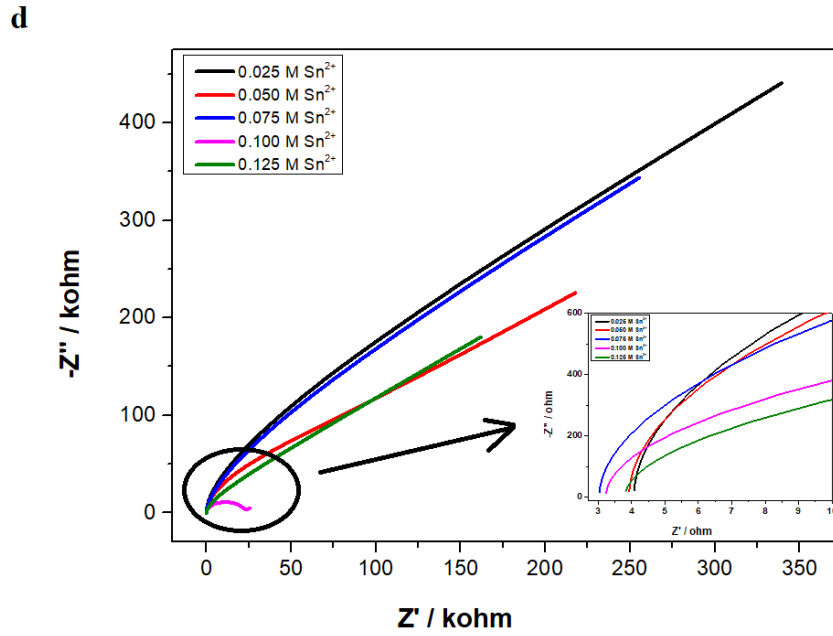
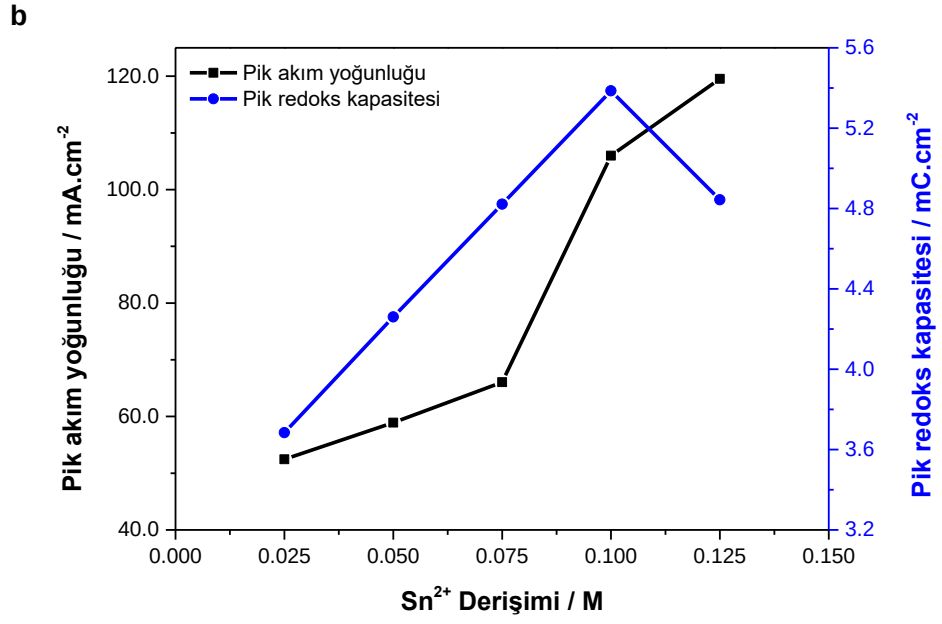
HCl Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
1.0	5.250	787.3e-9	53.20e3	12.84e-6
2.0	3.540	1.250e-	20.60e3	3.376e-6
3.0	2.920	1.687e-6	18.68e3	2.122e-6
4.0	3.010	1.686e-6	17.86e3	1.877e-6
5.0	3.050	905.1e-9	12.36e3	675.9e-9

Optimum değer olarak seçilen 2.0 M HCl içinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonlarından oluşan elektrolit çözeltileri hazırlandı ve bu elektrolit çözeltileri elektrokimyasal olarak DPV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sn(II) iyonları içeren elektrolit çözeltilerinin diferansiyel puls

voltamogramları Şekil 4.27a'da verilirken dönüşümlü voltamogramları ise Şekil 4.27b'de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda elektrokimyasal çalışma esnasında çalışma elektrodunda kalayın metalik olarak birikmesi sebebiyle Sn(II) derişimi arttığında piklerde yayvanlık gözlenmiştir. Artan Sn(II) iyonları derişiminde, anodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitelerinde genel olarak artış gözlenmiştir. Çözeltideki aktif iyonların derişimi 0.025 molardan 0.125 molara elektrot yüzeyinde daha fazla redoks reaksiyonu meydana gelmiştir ve pik akım yoğunluğu artarken pik redoks kapasite değerleri 4.0 M asite kadar arttıktan sonra 5.0 M'da azaldı (Şekil 4.27c). Artan kalay derişimi içeren çözeltilerde EIS analizleri ile incelenmiştir ve artan Sn(II) iyon derişimine bağlı olarak, incelenen elektrolit çözeltilerinde R_s değerleri genellikle azalma eğilimi gözlenmiştir. R_{ct} değerleri ise Sn(II) iyon derişimi arttıkça azalmaktadır. Warburg empedansı (W) değerleri ise en yüksek değerine 4.0 M'da ulaşmıştır (Şekil 4.27d ve Tablo 4.23). Bu sonuçlar dikkate alındığında, optimum derişim olarak 0.125 M Sn(II) kullanılmıştır. Bu sonuçlar, elektrot yüzeyinde difüzyonun arttığını göstermektedir (Şekil 4.27d ve Tablo 4.23). DPV ve EIS analizlerinden elde edilen veriler, hem asit derişimini hem de optimum Sn(II) iyon derişimini belirlemede yardımcı olmuştur. Elektrolit çözeltisi için en uygun aktif iyon derişimi 0.125 M olarak seçilmiştir.



Şekil 4.53 2.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları



Şekil 4.54 2.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen **a)** diferansiyel puls voltamogramları, **b)** dönüşümlü voltamogramları, **c)** katodik pike ait pik akım yoğunluğu ve pik redoks kapasitesi eğrileri ve **d)** elektrokimyasal empedans spektrumları

Tablo 4.23 2.0 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde (0.025-0.125 M) Sn(II) iyonu içeren elektrolit çözeltilerinden elde edilen R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W empedansı değerleri

Sn^{2+} Derişimi / M	R_s / Ω	C_{dl} / F	R_{ct} / Ω	W
0.025	4.070	736.9e-9	63.87e3	1.974e-6
0.050	3.920	857.1e-9	57.28e3	4.056e-6
0.075	3.030	992.4e-9	40.52e3	2.500e-6
0.100	3.230	1.187e-6	21.59e3	212.0e-6
0.125	3.800	810.2e-9	13.74e3	4.932e-6

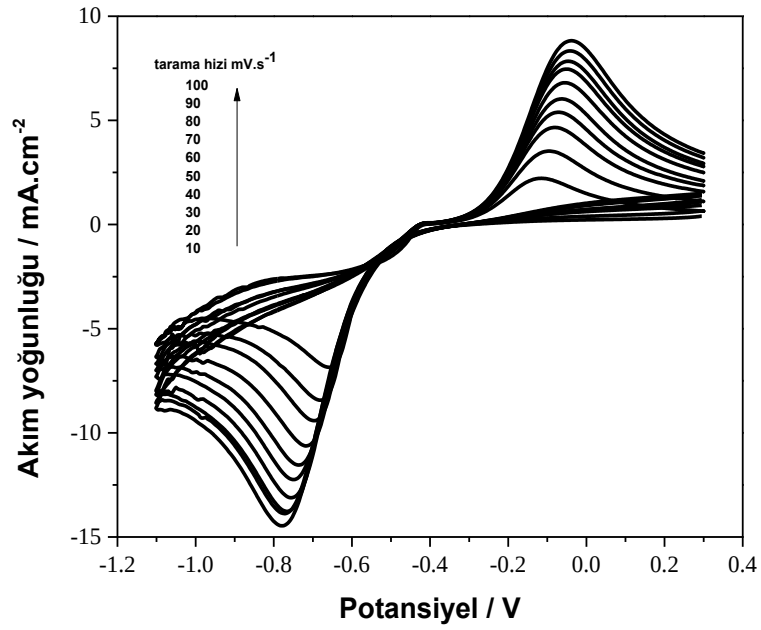
4.3 V, Co, Cr, Ce, Fe, Mn ve Sn İyonlarının Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

Elektrokimyasal reaksiyon sırasında kütle aktarım mekanizmasının belirlenmesi sistemin çalışma mekanizmasını açıklamak için önemli bir role sahiptir. Kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla V^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ve Sn^{2+} iyonlarının sülfürik asit elektrolit çözeltisinde 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızlarında Ag/AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Dönüşümlü voltametri, sadece redoks reaksiyonlarının potansiyellerini araştırmak için değil, aynı zamanda elektron transferinin kinetiğini ve takip eden kimyasal reaksiyonların kinetiğini araştırmak için de yaygın olarak kullanılmaktadır [112].

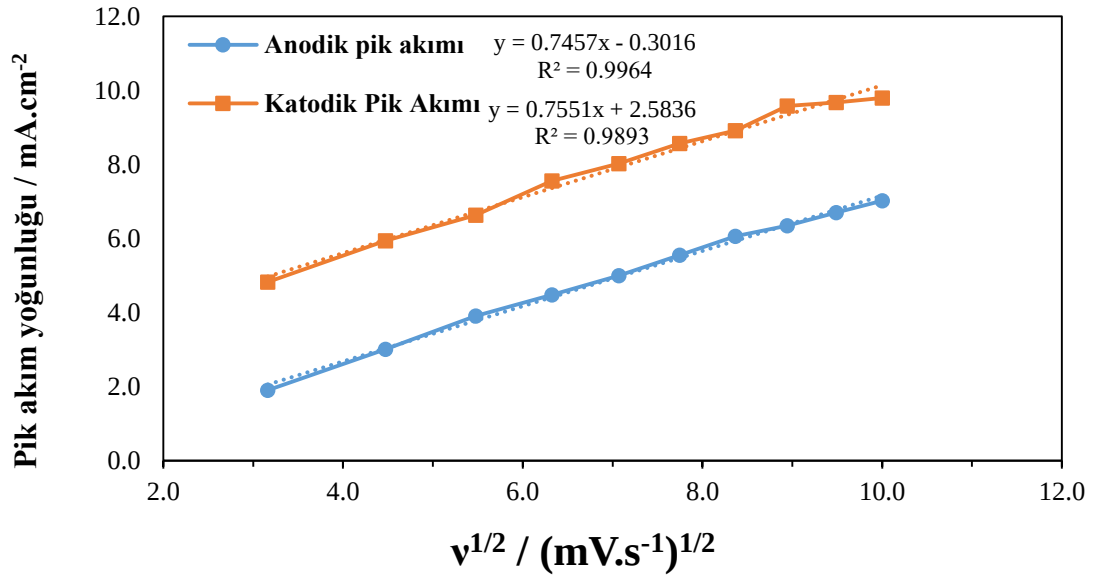
Bu çalışmada dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen anodik ve katodik pik akımları çalışma elektrodunun alanı da dikkate alınarak pik akım yoğunlukları hesaplanmıştır ve tarama hızının kareköküne karşı grafiğı geçirildi. Grafikte elde edilen doğrunun eğiminin 0.5'den küçük olması halinde redoks reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu, 0.5'den büyük olması halinde ise adsorpsiyon kontrollü olduğunu söylemektedir [113].

4.3.1 Vanadyum İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.3 M V^{3+} iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde V(III)'ün V(II)'ye elektrokimyasal olarak indirgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 0.3 V ile -1.1 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.28). Voltamogramlarda -0,8 V civarında elde edilen katodik pik ve -0,1 V civarında elde edilen anodik pik sırasıyla vanadyum iyonunun V^{3+} halinden V^{2+} yükseltgenme basamağına indirgendikten sonra V^{2+} 'den V^{3+} haline yükseltgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.29). Bu durum kütle aktarım türünün ağırlıklı olarak difüzyon ile gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak doğrusallıktan sapmanın olduğu bazı noktalarda ise kütle aktarım türünün difüzyon kontrollü olmasının yanı sıra az bir oranda da olsa adsorpsiyonun etkisi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, küçük bir adsorpsiyon etkisi, elektrokimyasal reaksiyon sırasında kütle transfer mekanizmasının bir parçası haline gelmiştir. Kütle transfer mekanizmasında elde edilen sonuçlar EIS analizlerini de desteklemektedir [78].

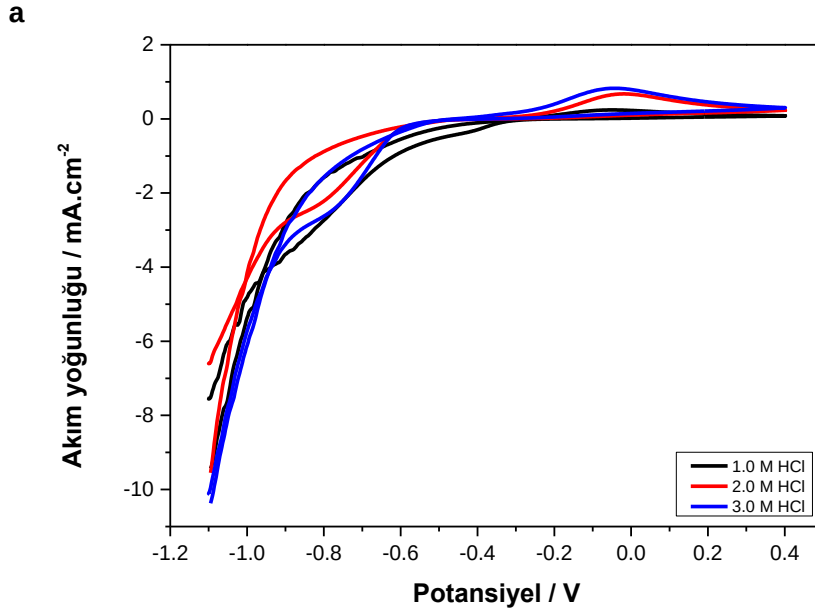


Şekil 4.55 0.3 M V^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

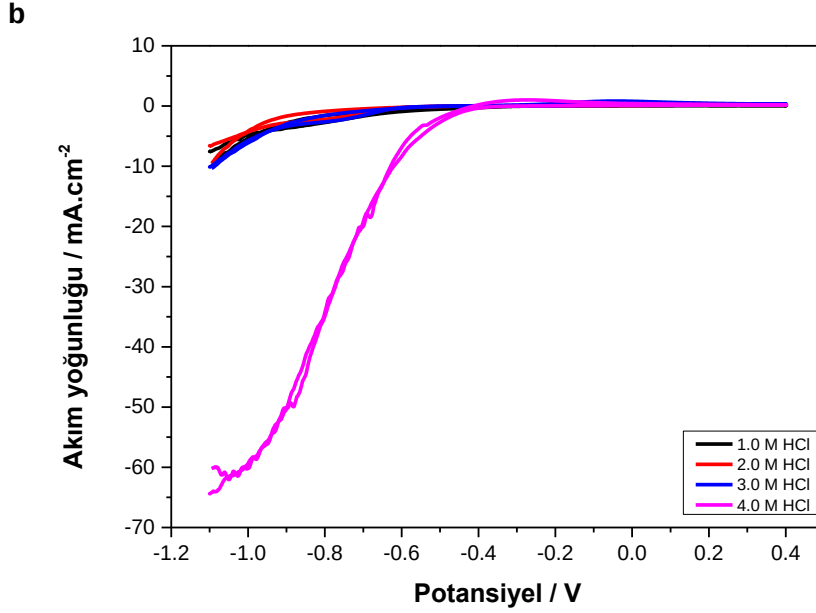


Şekil 4.56 0.3 M V^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

V^{3+} iyonu ve HCl içeren elektrolit çözeltilerinin CV analizleri yapılırken ise 0.4 V ile -1.1 V potansiyel aralığında 50 mV.s^{-1} tarama hızında çalışılmıştır (Şekil 4.30). Artan asit derişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda artan HCl derişimi için 3.0 M'a kadar pik şiddetlerinde artış gözlenirken asit derişimi 4.0 M veya daha derişik olması durumunda hidrojen dönüşüm potansiyelinin 0.0 V'a yaklaşmasıyla birlikte V^{3+} iyonuna ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri net olarak gözlenememiştir (Şekil 4.30b). HCl derişim optimizasyonu yapılamaması nedeniyle HCl içeren elektrolit çözeltilisinde tarama hızı çalışması da yapılamamıştır.



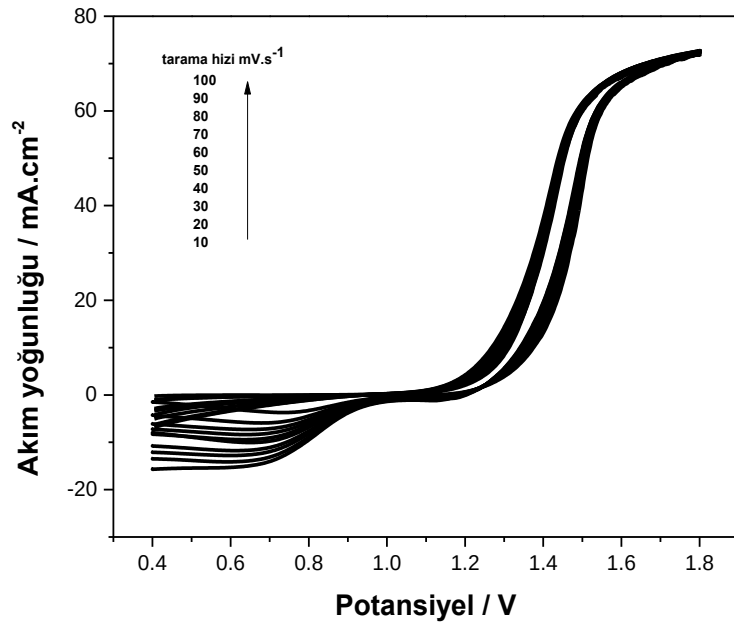
Şekil 4.57 0.2 M V^{3+} iyonu ve farklı derişimlerde HCl içeren elektrolit çözeltilerine ait dönüşümlü voltamogramlar **a)** 1.0 M; 2.0 M ve 3.0 M HCl derişimi ve **b)** 1.0 M; 2.0 M, 3.0 M ve 4.0 M HCl derişimi



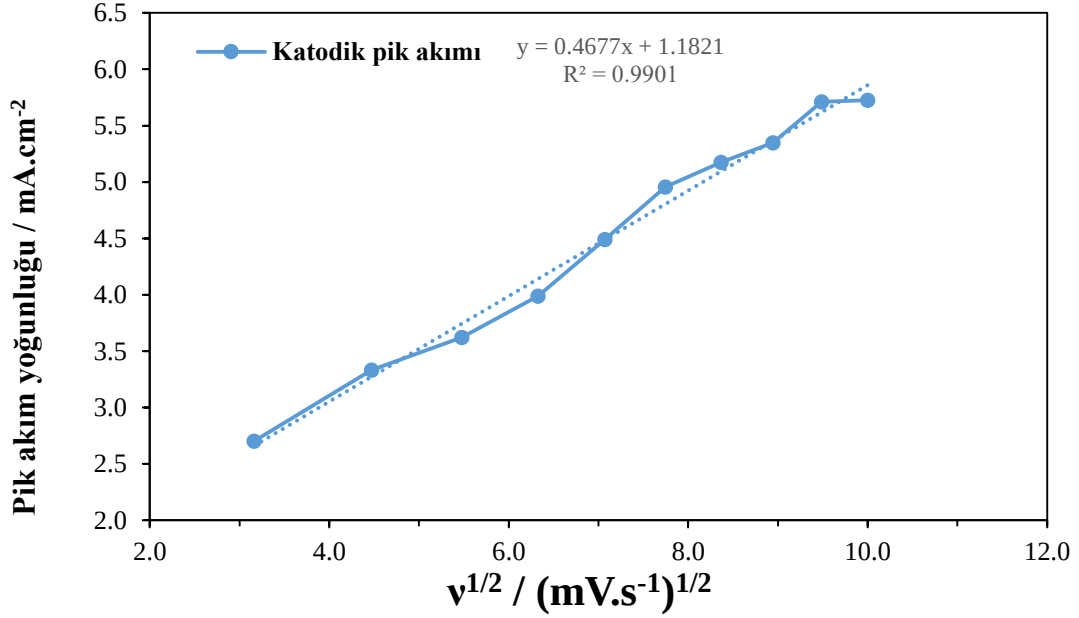
Şekil 4.58 0.2 M V^{3+} iyonu ve farklı derişimlerde HCl içeren elektrolit çözeltilerine ait dönüşümlü voltamogramlar **a)** 1.0 M; 2.0 M ve 3.0 M HCl derişimi ve **b)** 1.0 M; 2.0 M, 3.0 M ve 4.0 M HCl derişimi (devamı)

4.3.2 Kobalt İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.2 M Co^{2+} iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltilisinde $Co(II)$ 'nin $Co(III)$ 'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 0.4 V ile 1.8 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.31). Voltamogramlarda 1.5 V civarında elde edilen anodik pik ve 0.7 V civarında elde edilen katodik pik kobalt iyonunun Co^{2+} halinden Co^{3+} yükseltgenme basamağına yükseltgindikten sonra Co^{3+} 'den tekrar Co^{2+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir, ancak anodik pik sudaki oksijen dönüşümü ile çakışmaktadır. Sadece katodik pik gözlemlenebildiğinden, elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.32). Bu durum kütle aktarım türünün difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Kütle transfer mekanizmasında elde edilen sonuçlar EIS deneylerini de desteklemektedir [78].



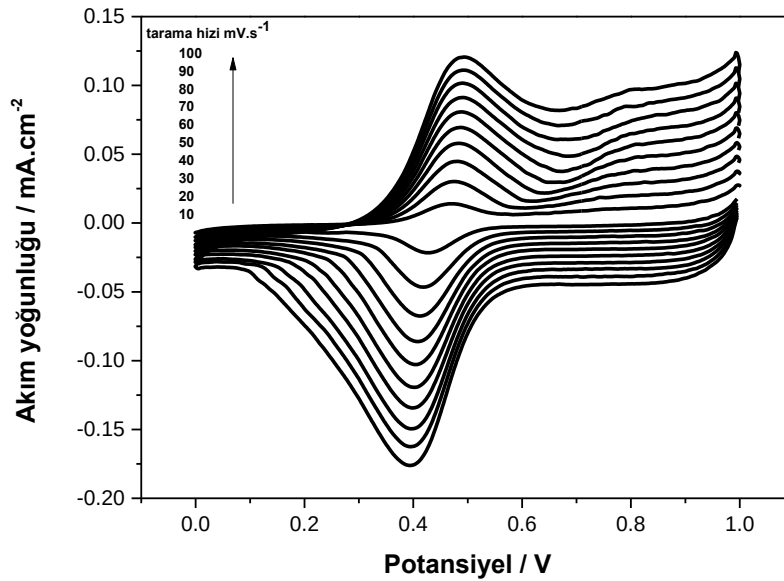
Şekil 4.59 0.2 M Co^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları



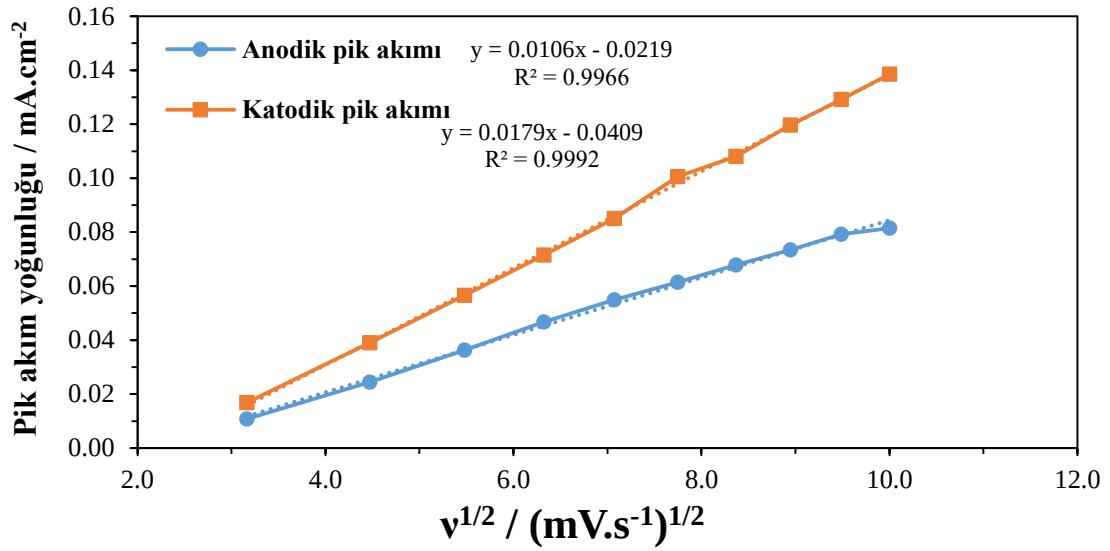
Şekil 4.60 0.2 M Co^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

4.3.3 Krom İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.2 M Cr^{3+} iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde Cr(III) 'ün Cr(II)' ye elektrokimyasal olarak indirgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 1.0 V ile 0.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.33). Voltamogramlarda 0.4 V civarında elde edilen katodik pik ve 0.5 V civarında elde edilen anodik pik krom iyonunun Cr^{3+} halinden Cr^{2+} yükseltgenme basamağına indirgendikten sonra Cr^{2+} 'den tekrar Cr^{3+} haline yükseltgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.34). Bu durum kütle aktarım türünün ağırlıklı olarak difüzyon ile gerçekleştiğini göstermektedir. Kütle transfer mekanizmasında elde edilen sonuçlar EIS deneylerini de desteklemektedir [28].



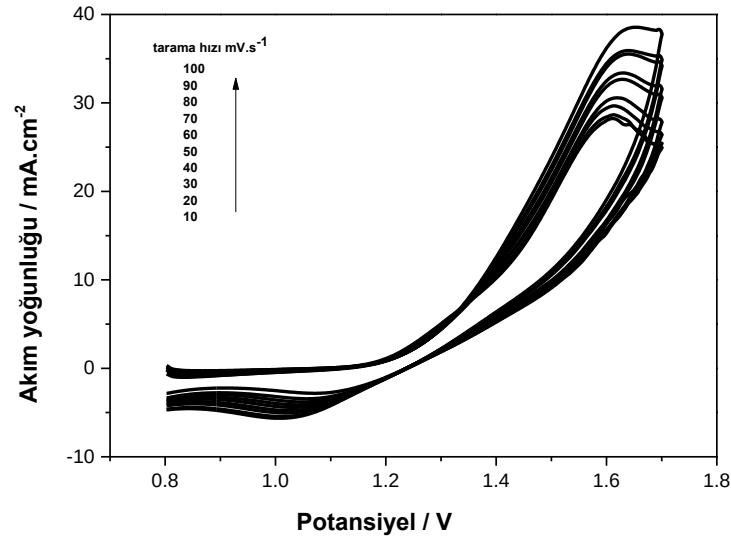
Şekil 4.61 0.2 M Cr^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları



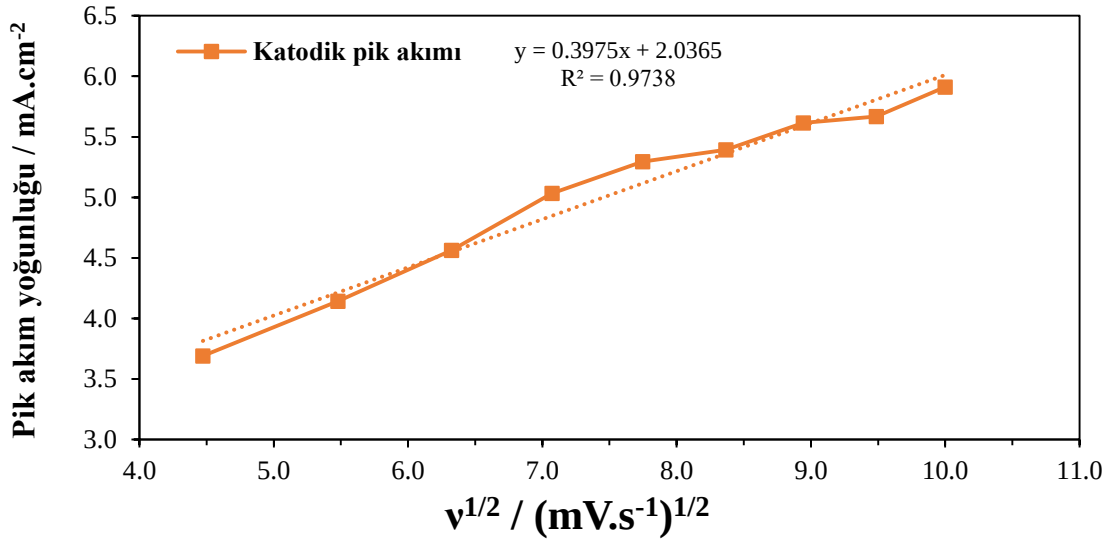
Şekil 4.62 0.2 M Cr^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

4.3.4 Seryum İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.2 M Ce^{3+} iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde $Ce(III)$ 'ün $Ce(IV)$ 'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 0.8 V ile 1.7 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.35). Voltamogramlarda 1.6 V civarında elde edilen anodik pik ve 1.0 V civarında elde edilen katodik pik seryum iyonunun Ce^{3+} halinden Ce^{4+} yükseltgenme basamağına yükseltgindikten sonra Ce^{4+} 'den tekrar Ce^{3+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Sadece katodik pik gözlemlenebildiğinden, elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde doğrusal olmayan bir davranış gözlenmiştir. (Şekil 4.36). Bu nedenle, kütle transfer türü olarak belirlenmiştir. Bu durum kütle aktarım türünün difüzyon ve adsorpsiyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Kütle transfer mekanizmasında elde edilen sonuçlar EIS deneylerini de desteklemektedir [105].



Şekil 4.63 0.2 M Ce^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

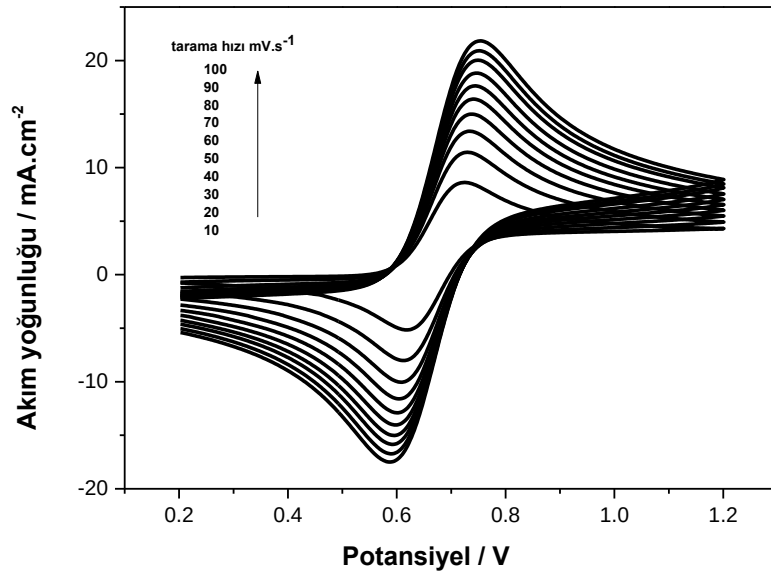


Şekil 4.64 0.2 M Ce^{3+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

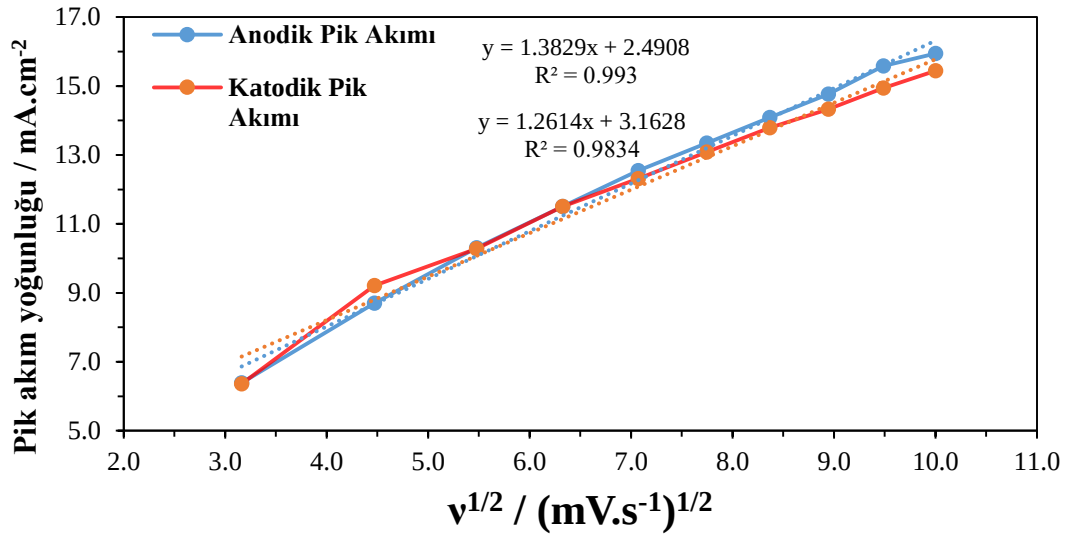
4.3.5 Demir İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde Fe(II) 'nin Fe(III) 'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana

gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 0.2 V ile 1.2 V gerilimleri aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.37). Voltamogramlarda 0.75 V civarında elde edilen anodik pik ve 0.6 V civarında elde edilen katodik pik demir iyonunun Fe^{2+} halinden Fe^{3+} yükseltgenme basamağına yükseltgendikten sonra Fe^{3+} 'den tekrar Fe^{2+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.38). Bu durum kütle aktarım türünün ağırlıklı olarak difüzyon ile gerçekleştiğini göstermektedir [113,114].

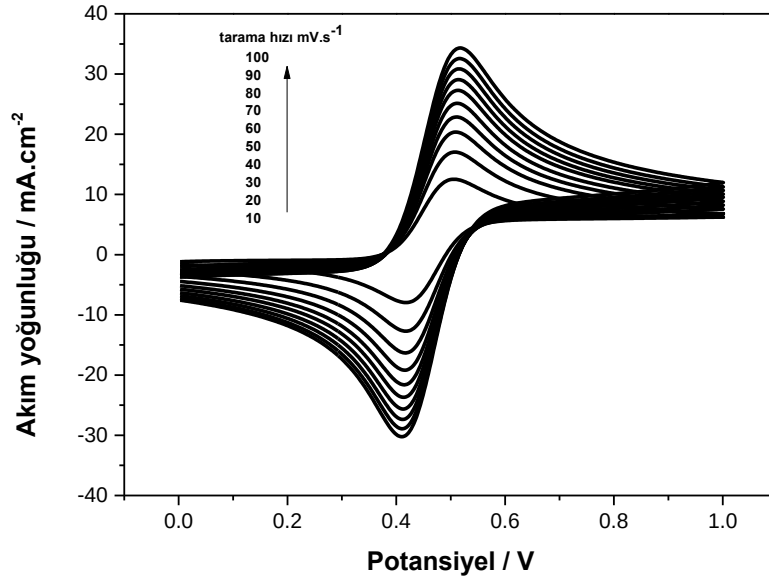


Şekil 4.65 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

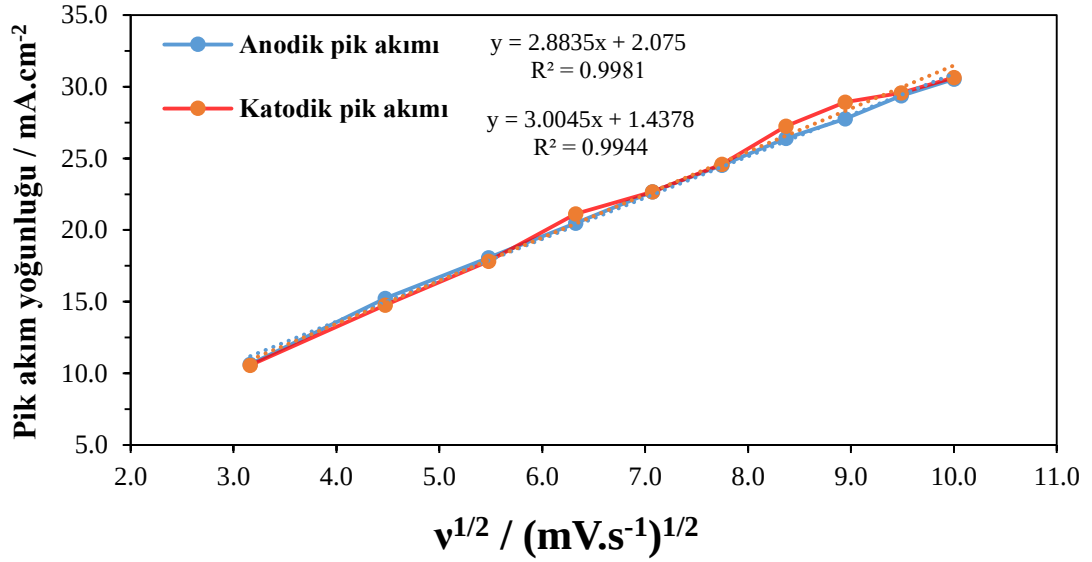


Şekil 4.66 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren 4.0 M HCl elektrolit çözeltisinde Fe(II) 'nin Fe(III) 'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 0.0 V ile 1.0 V gerilimleri aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.39). Voltamogramlarda 0.5 V civarında elde edilen anodik pik ve 0.4 V civarında elde edilen katodik pik demir iyonunun Fe^{2+} halinden Fe^{3+} yükseltgenme basamağına yükseltgendikten sonra Fe^{3+} 'den tekrar Fe^{2+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.40). Bu durum kütle aktarım türünün ağırlıklı olarak difüzyon ile gerçekleştiğini göstermektedir [115,116].



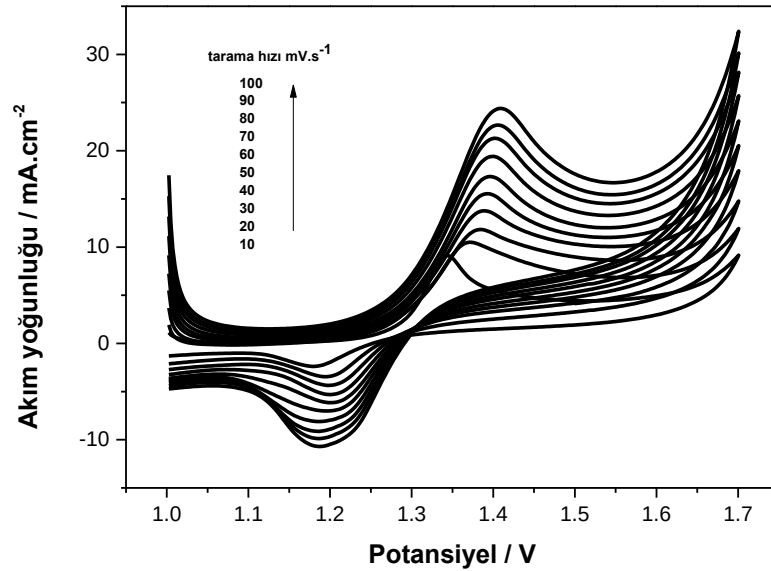
Şekil 4.67 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları



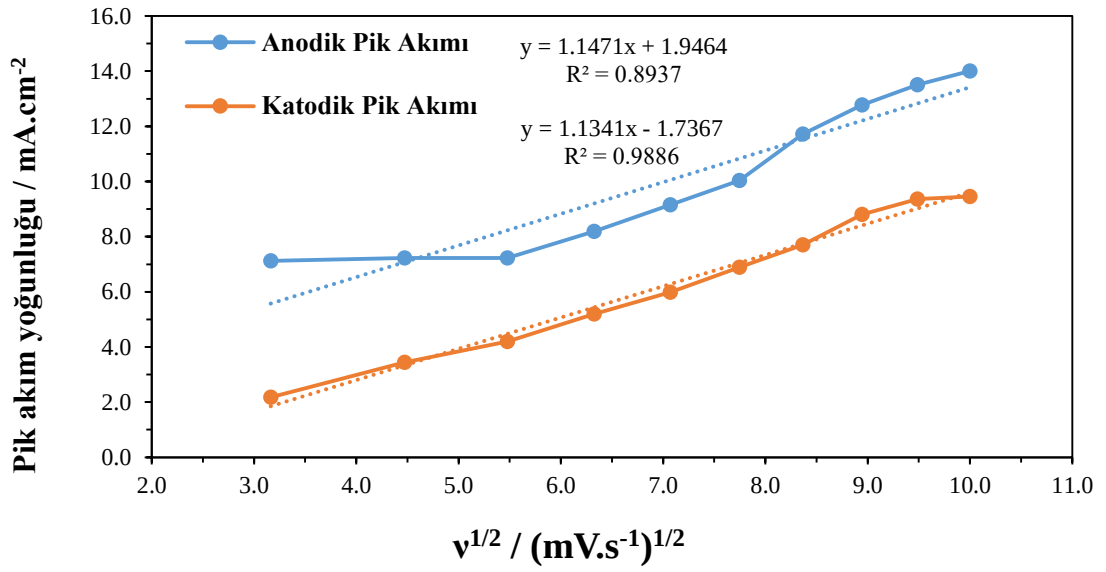
Şekil 4.68 0.2 M Fe^{2+} çözeltisinin 4.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

4.3.6 Mangan İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren 2.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde $Mn(II)$ 'nin $Mn(III)$ 'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 1.0 V ile 1.7 V gerilimleri aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.41). Voltamogramlarda 1.4 V civarında elde edilen anodik pik ve 1.2 V civarında elde edilen katodik pik mangan iyonunun Mn^{2+} halinden Mn^{3+} yükseltgenme basamağına yükseltgendikten sonra Mn^{3+} 'den tekrar Mn^{2+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal olmayan bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.42). Bu durum kütle aktarım türünün difüzyon ve adsorpsiyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir [118]. Kütle transfer mekanizmasında elde edilen sonuçlar EIS deneylerini de desteklemektedir.

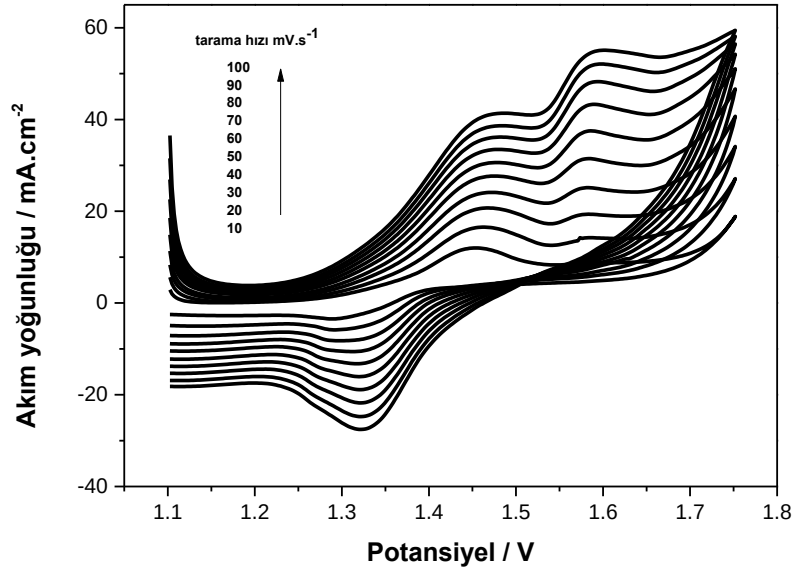


Şekil 4.69 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 2.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 $mV.s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları



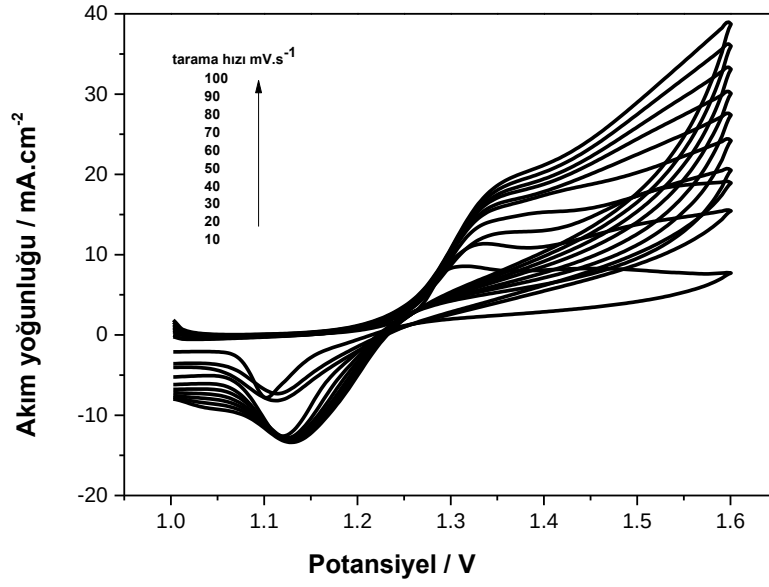
Şekil 4.70 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 2.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

Ayrıca 0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren 5.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde Mn(II)'nin Ag/AgCl referans elektroduna karşı 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarında 1.1 V ile 1.75 V gerilimleri aralığında da dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.43). Voltamogramlarda 1.45 V civarında elde edilen anodik pike ek olarak 1.6 V civarında gelen ikinci anodik pik asit derişiminin artması sonucu meydana gelmektedir. Bu durum manganın asidik ortamda kendiliğinden yükseltgenmesiyle ilgili olabilir.

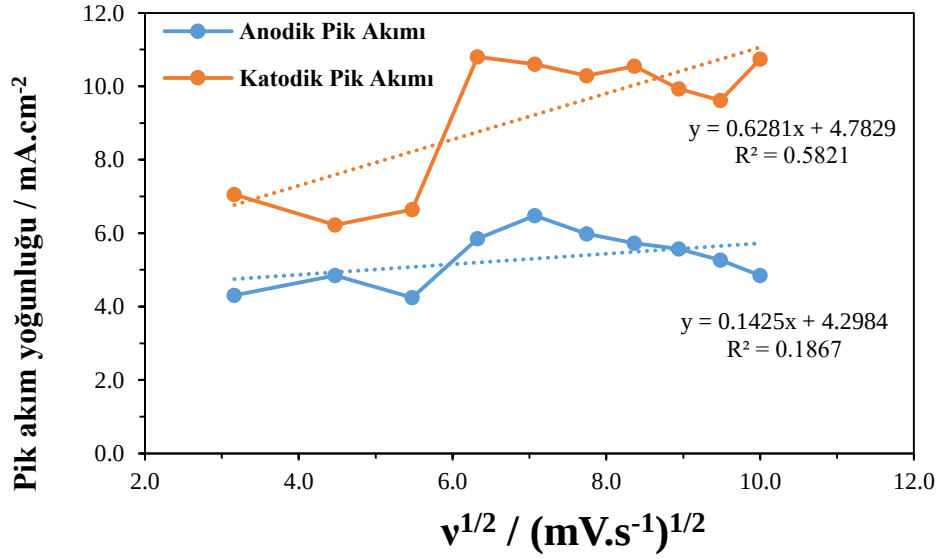


Şekil 4.71 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 5.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren 1.0 M HCl elektrolit çözeltisinde Mn(II)'nin Mn(III)'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında 1.0 V ile 1.6 V gerilimleri aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.44). Voltamogramlarda 1.35 V civarında elde edilen anodik pik ve 1.15 V civarında elde edilen katodik pik mangan iyonunun Mn^{2+} halinden Mn^{3+} yükseltgenme basamağına yükseltgendikten sonra Mn^{3+} 'den tekrar Mn^{2+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde genel olarak doğrusal olmayan bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.45). Bu durum kütle aktarım türünün adsorpsiyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir [118]. Grafikte elde edilen doğru eğiminin 0.5'den büyük olması da adsorpsiyon kontrollü olduğunu söylemektedir.



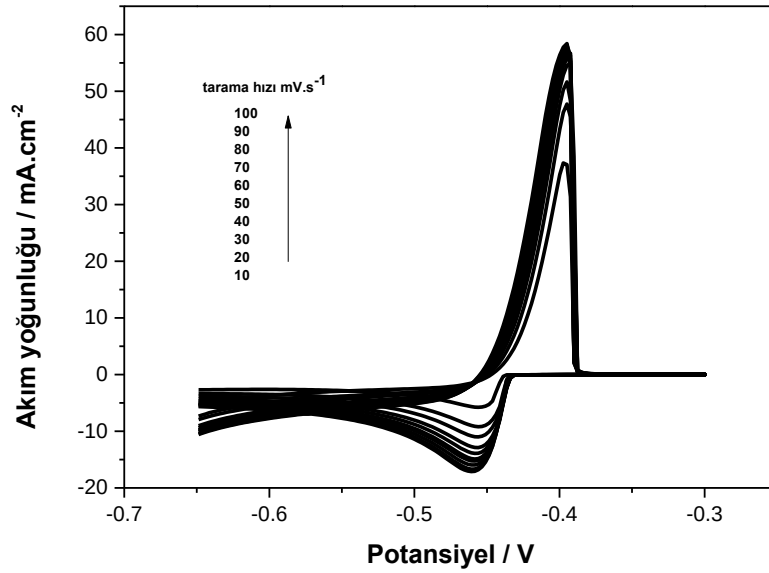
Şekil 4.72 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 1.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen anodik ve katodik pik akımı değerlerinin tarama hızının kareköküne karşılık grafiği



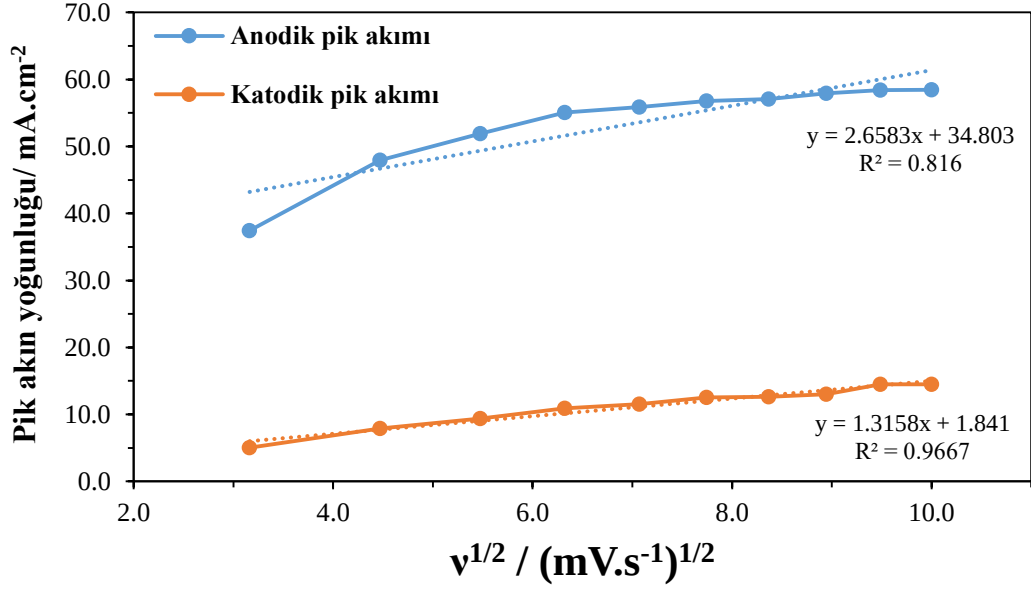
Şekil 4.73 0.2 M Mn^{2+} çözeltisinin 1.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

4.3.7 Kalay İçin Kütle Aktarım Türünün Belirlenmesi

0.025 M Sn^{2+} iyonu içeren 4.0 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde Sn(II) 'nin Sn(IV) 'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında -0,7 V ile -0,3 V gerilimleri aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.46). Voltamogramlarda -0.4 V civarında elde edilen anodik pik ve -0.45 V civarında elde edilen katodik pik kalay iyonunun Sn^{2+} halinden Sn^{4+} yükseltgenme basamağına yükseltgindikten sonra Sn^{4+} 'den tekrar Sn^{2+} haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde anodik pik akımında doğrusal olmayan davranış gözlenirken, katodik pik akımında genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.47). Bu durum kütle aktarım türünün difüzyon ve adsorpsiyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.

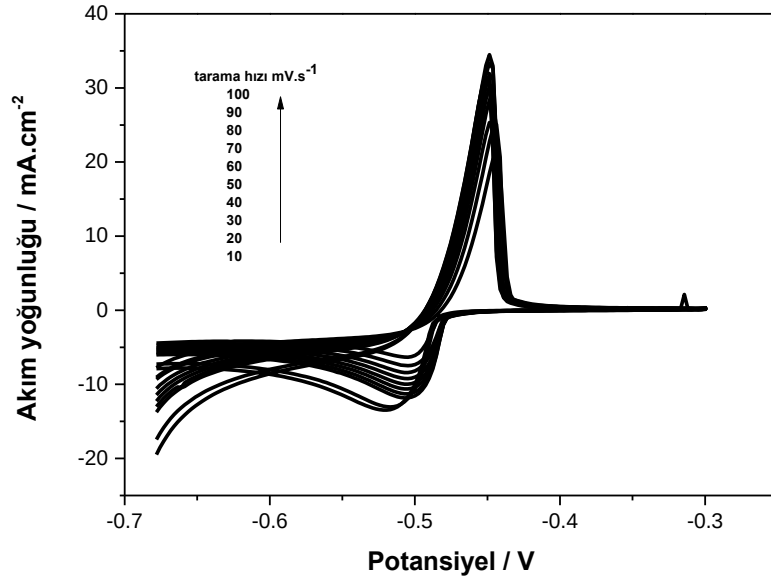


Şekil 4.74 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 4.0 M H_2SO_4 içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

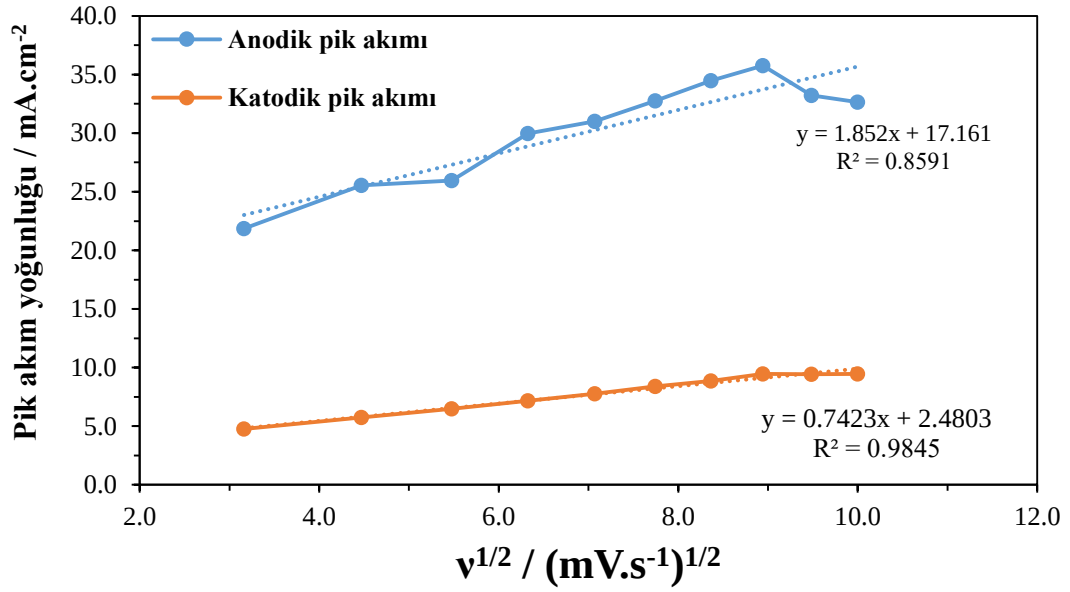


Şekil 4.75 0.025 M Sn²⁺ çözeltisinin 2.0 M H₂SO₄ içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s⁻¹) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

0.025 M Sn²⁺ iyonu içeren 2.0 M HCl elektrolit çözeltisinde Sn(II)'nin Sn(IV)'e elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle aktarım türünün belirlenmesi amacıyla farklı tarama hızlarında -0.7 V ile -0.3 V gerilimleri aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.48). Voltamogramlarda -0.45 V civarında elde edilen anodik pik ve -0.5 V civarında elde edilen katodik pik kalay iyonunun Sn²⁺ halinden Sn⁴⁺ yükseltgenme basamağına yükseltgendikten sonra Sn⁴⁺'den tekrar Sn²⁺ haline indirgenmesini göstermektedir. Artan tarama hızı ile pik akımlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen voltamogramlardan alınan veriler doğrultusunda anodik ve katodik pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiği geçirildiğinde verilerde anodik pik akımında doğrusal olmayan davranış gözlenirken, katodik pik akımında genel olarak doğrusal bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.49). Bu durum kütle aktarım türünün difüzyon ve adsorpsiyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.76 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 2.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları



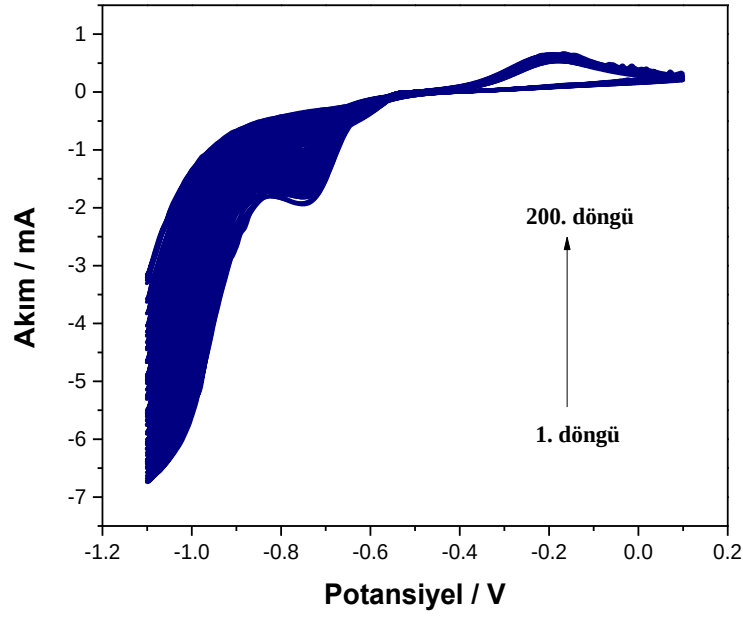
Şekil 4.77 0.025 M Sn^{2+} çözeltisinin 2.0 M HCl içerisinde farklı tarama hızlarında (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 ve 100 mV.s^{-1}) elde edilen anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküne karşı grafiği

4.4 Karbon Esaslı Elektrotların Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılan kalem ucu grafit elektrotların kimyasal kararlılıkları (stabiliteleri), çalışılan elektrolit çözeltilerinde 200 voltametrik döngü sonunda incelenmiştir. 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrotların 5000x büyütme oranında SEM görüntüleri alınmıştır.

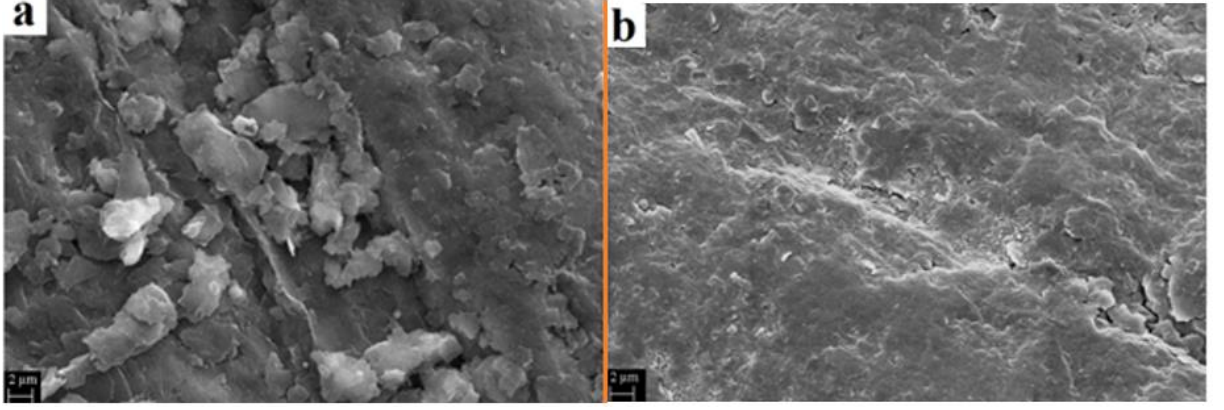
4.4.1 Karbon Esaslı Elektrotların Vanadyum ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların kararlılığını belirlemek için 0.3 M V(III) ve 4.0 M H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltisinde kalem ucu grafit elektrodun 0.1 V ile -1.1 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.50) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında artış meydana gelmiştir ve bu durum elektrot yüzeyine aktif vanadyum türünün adsorpsiyonu ile ilgili veriler sunmaktadır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tarama hızı çalışmasında kütle aktarım mekanizmasında difüzyonun yanı sıra adsorpsiyon etkisinin de olduğu belirlenmiştir. Anodik ve katodik pikteki artış, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan adsorpsiyonun etkisini de açıklamaktadır. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi başka bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç grafit bazlı elektrodun V(III) ve sülfürik asit içeren elektrolitin batarya bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.78 Kalem ucu elektrodun 0.3 M V^{3+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

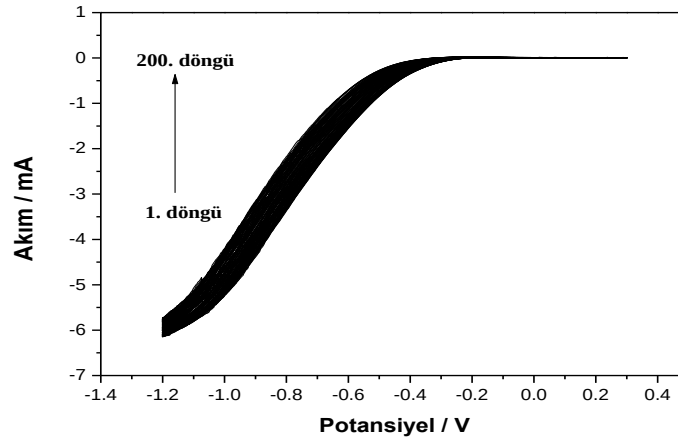
Şekil 4.51a ve Şekil 4.51b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M V(III) ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma görülmemiştir. Özellikle boş kalem ucu grafit elektrodu ve elektrokimyasal işlem sonrası kalem ucu grafit elektrodu morfolojileri arasında herhangi bir yapısal farklılık gözlenmemiştir. Buna ek olarak kalem ucu grafit elektrodun kimyasal kararlılığının yüksek olduğunu ve yüzeyinde korozyonun olmadığı gözlenmiştir [78].



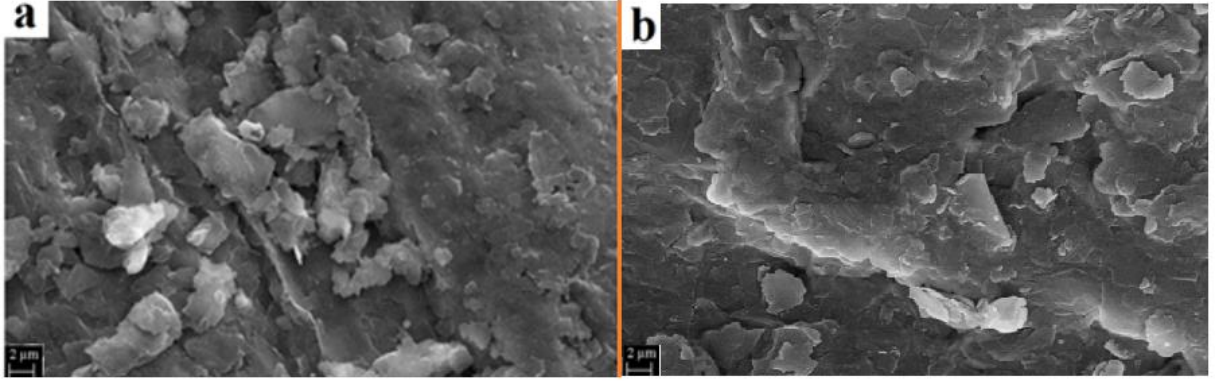
Şekil 4.79 a) Kalem ucu elektrodun ve b) vanadyum içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Elektrotların 0.3 M V(III) ve 2.0 M HCl içeren elektrolit çözeltisindeki kararlılığını belirlemek için kalem ucu grafit elektrodun -1.2 V ile 0.3 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.52) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pikler net olarak gözlenmemiştir.

Şekil 4.53a ve Şekil 4.53b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir.



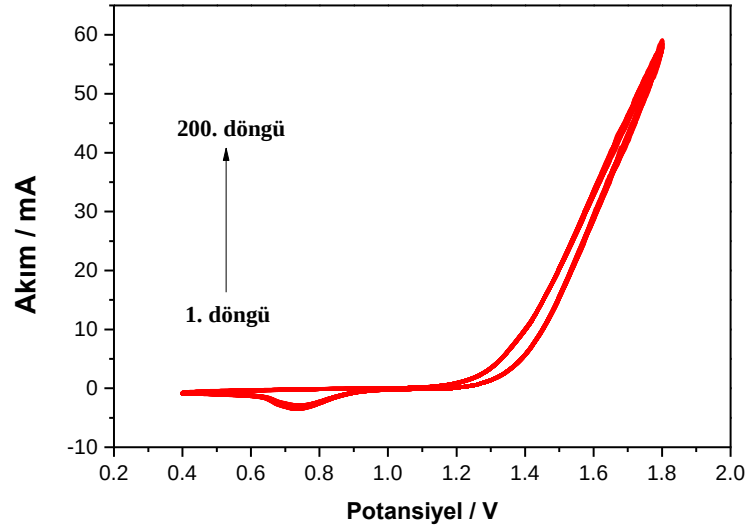
Şekil 4.80 Kalem ucu elektrodun 0.3 M V^{3+} iyonu içeren ve 2.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları



Şekil 4.81 a) Kalem ucu elektrodun ve b) vanadyum içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

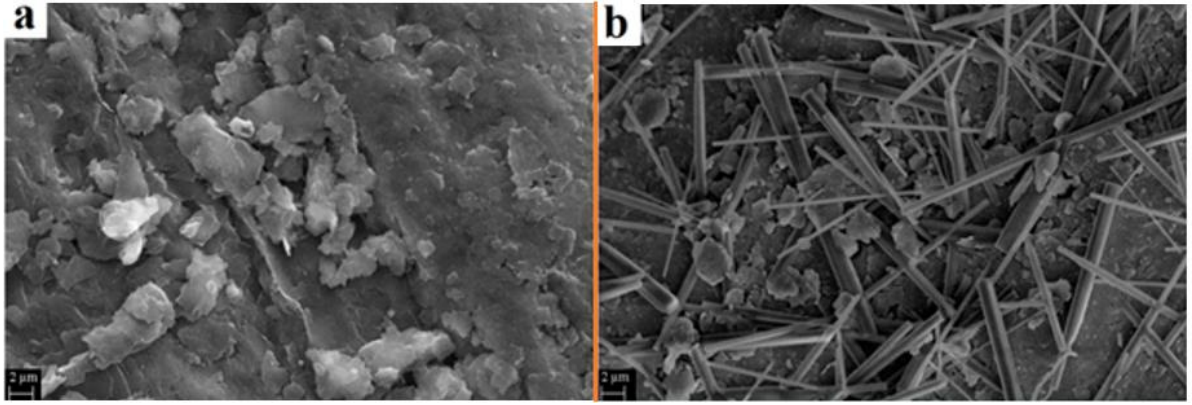
4.4.2 Karbon Esaslı Elektrotların Kobalt ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların kararlılığını belirlemek için 0.2 M Co(II) ve 4.0 M H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltisinde kalem ucu grafit elektrodun 0.4 V ile 1.8 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. 200 döngü boyunca voltamogramlarda anodik ve katodik pikler net olarak gözlenmiştir (Şekil 4.54). Bu voltamogramda, anodik ve katodik pik akımlarında az miktarda artış gözlenmiştir. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi başka bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç grafit bazlı elektrodun Co(II) ve sülfürik asit içeren elektrolitin batarya bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.82 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Co^{2+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

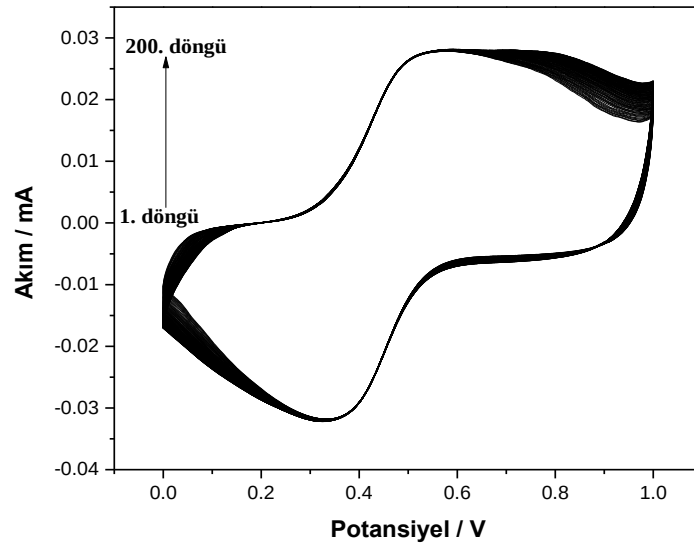
Şekil 4.55a ve Şekil 4.55b’de elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M Co(III) ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kobalt türüne ait kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Her ne kadar kalem ucu elektrodun yapısı 200 voltammetrik döngünün sonunda kararlı olsa da kütle aktarım türünde belirlenen adsorbsiyonun etkisi elektrot yüzeyinde görülmektedir. Oluşan bu yapıların karbon bazlı elektrot yapısını değiştirmedikten batarya bileşeni olarak kullanılabilecektir [78].



Şekil 4.83 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** kobalt içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

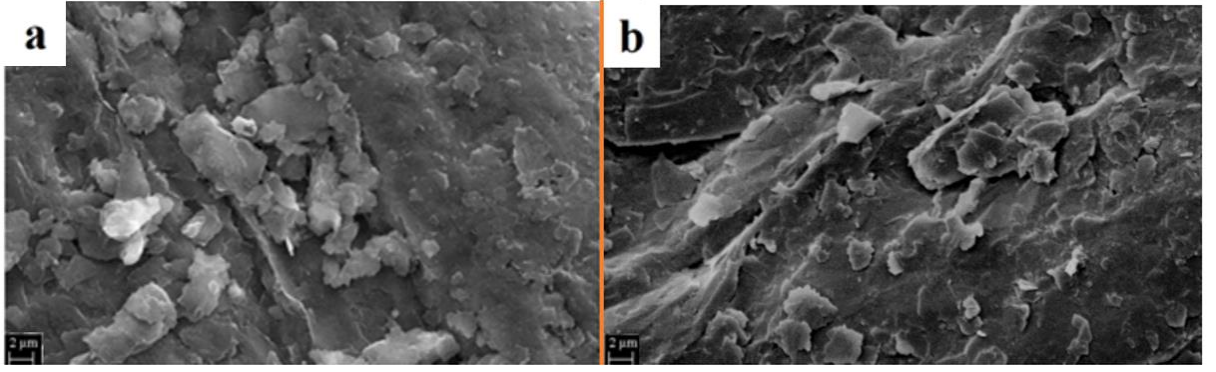
4.4.3 Karbon Esaslı Elektrotların Krom ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların kararlılığını belirlemek için 0.2 M Cr(III) ve 4.0 M H_2SO_4 içeren elektrolit çözeltisinde kalem ucu grafit elektrodun 1.0 V ile 0.0 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.56) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, anodik ve katodik pik akımlarında az miktarda artış gözlenmiştir. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi bir ekstra pik gözlenmemiştir. Bu sonuç grafit bazlı elektrodun Cr(III) ve sülfürik asit içeren elektrolitin batarya bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.84 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Cr^{3+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

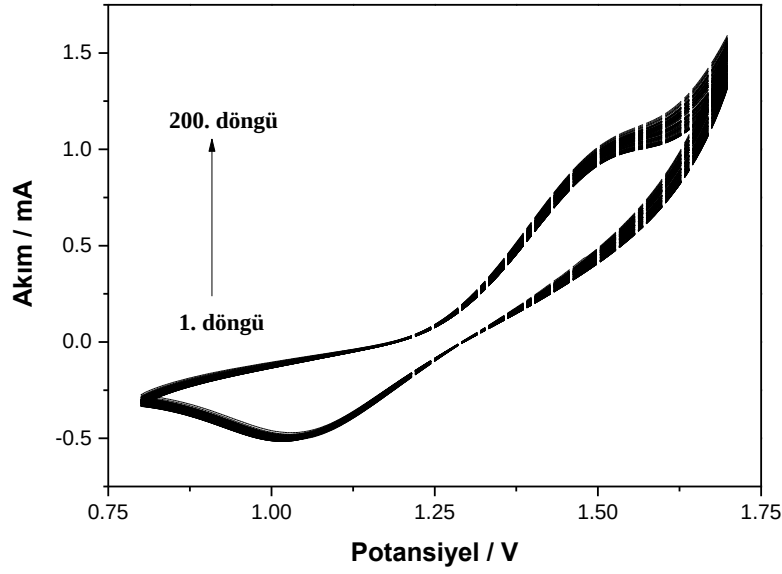
Şekil 4.57a ve Şekil 4.57b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M Cr(III) ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma gözlenmemiştir. Özellikle boş kalem ucu grafit elektrodu ve elektrokimyasal işlem sonrası kalem ucu grafit elektrodu morfolojileri arasında herhangi bir yapısal farklılık gözlenmemiştir. Buna ek olarak kalem ucu grafit elektrodun kimyasal kararlılığının yüksek olduğunu ve yüzeyinde korozyonun olmadığı gözlenmiştir [28].



Şekil 4.85 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** krom içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

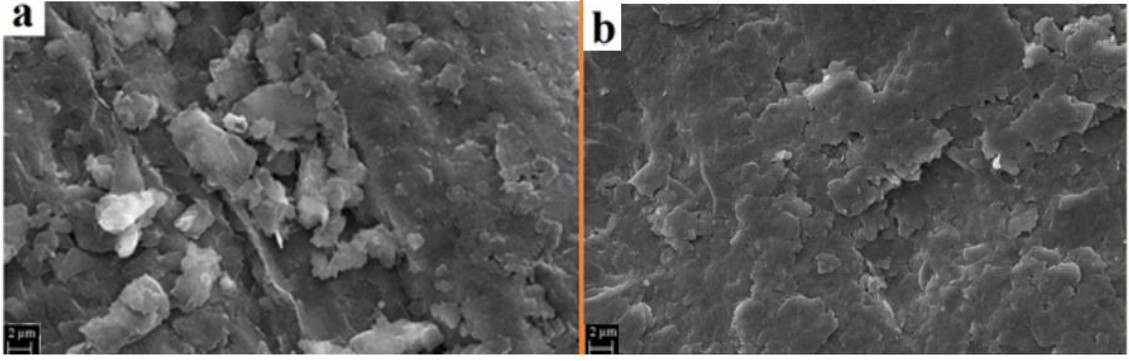
4.4.4 Karbon Esaslı Elektrotların Seryum ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların kararlılığını belirlemek için 0.2 M Ce(III) ve 4.0 M H_2SO_4 içeren elektrolit çözeltisinde kalem ucu grafit elektrodun 0.7 V ile 1.7 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.58) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında çok az artış meydana gelmiştir ve bu durum elektrot yüzeyine aktif seryum türünün adsorbsiyonu ile ilgili veriler sunmaktadır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tarama hızı çalışmasında kütle aktarım mekanizmasında difüzyonun yanı sıra adsorpsiyon etkisinin de olduğu belirlenmiştir. Anodik ve katodik pikteki artış, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan adsorpsiyonun etkisini açıklamaktadır. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü boyunca herhangi bir ekstra pik gözlenmemiştir. Bu sonuç grafit bazlı elektrodun Ce(III) ve sülfürik asit içeren elektrolitin batarya bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ce(III) içeren elektrolit çözeltisinin yüksek elektrot kararlılığı, bu elektrolitin uzun döngü ömrü için de kullanılmasına izin verebilir.



Şekil 4.86 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Ce^{3+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

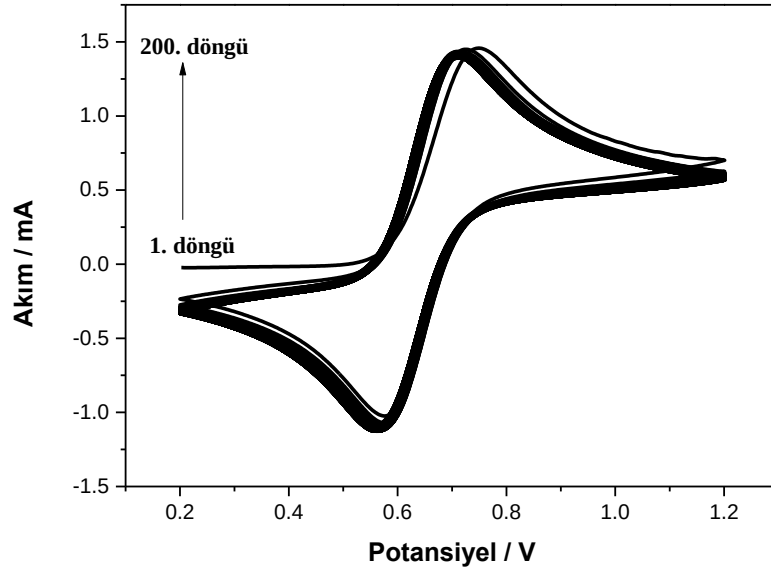
Şekil 4.59a ve Şekil 4.59b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M V(III) ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma meydana gelmemiştir. Boş kalem ucu grafit elektrodu ve elektrokimyasal işlem sonrası kalem ucu grafit elektrodu morfolojileri arasında herhangi bir yapısal farklılık gözlenmemiştir. Ayrıca kalem ucu grafit elektrodun kimyasal kararlılığının yüksek olduğu ve yüzeyinde korozyon meydana gelmediği gözlenmiştir.



Şekil 4.87 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** seryum içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

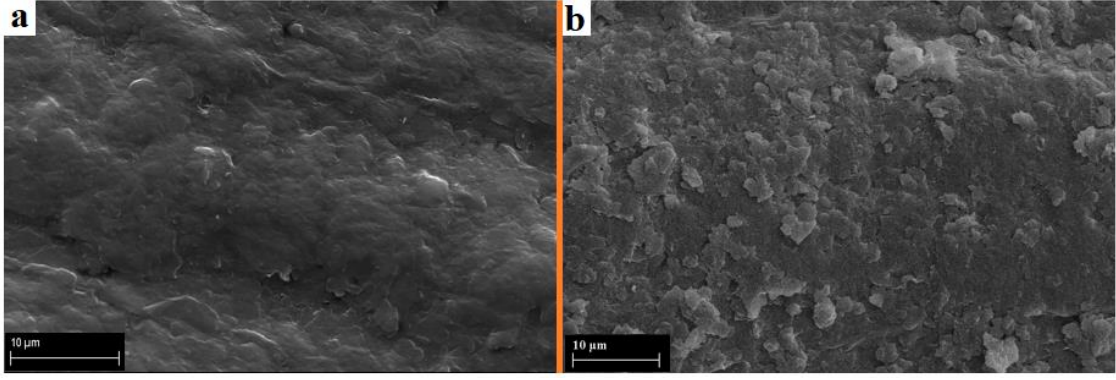
4.4.5 Karbon Esaslı Elektrotların Demir ve Asit Çözeltisi İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların kararlılığını belirlemek için 0.2 M Fe(II) ve 4.0 M H_2SO_4 içeren elektrolit çözeltisinde kalem ucu grafit elektrodun 0.2 V ile 1.2 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.60) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında çok az artış meydana gelmiştir. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi bir ekstra pik gözlenmemiştir. Bu sonuç grafit bazlı elektrodun Fe(II) ve sülfürik asit içeren elektrolitin batarya bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



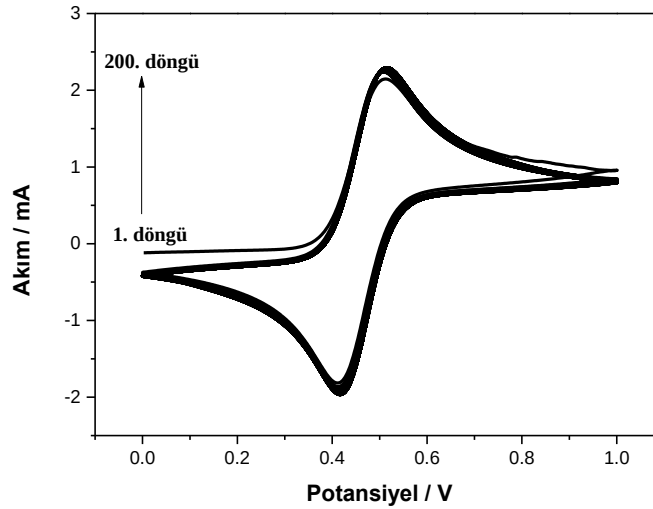
Şekil 4.88 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.61a ve Şekil 4.61b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M Fe(II) ve 4.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma gözlenmemiştir. Özellikle boş kalem ucu grafit elektrodu ve elektrokimyasal işlem sonrası kalem ucu grafit elektrodu morfolojileri arasında herhangi bir yapısal farklılık gözlenmemiştir. Buna ek olarak kalem ucu grafit elektrodun kimyasal kararlılığının yüksek olduğunu ve yüzeyinde korozyonun olmadığı gözlenmiştir.



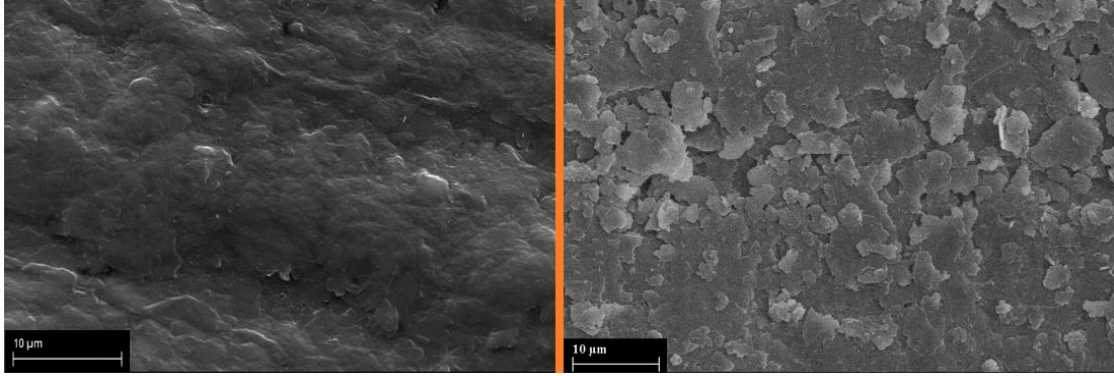
Şekil 4.89 a) Kalem ucu elektrodun ve b) demir içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Elektrotların 0.2 M Fe(II) ve 4.0 M HCl içeren elektrolit çözeltisindeki kararlılığını belirlemek için kalem ucu grafit elektrodun 0.0 V ile 1.0 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.62) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında çok az artış meydana gelmiştir. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 4.90 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Fe^{2+} iyonu içeren ve 4.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

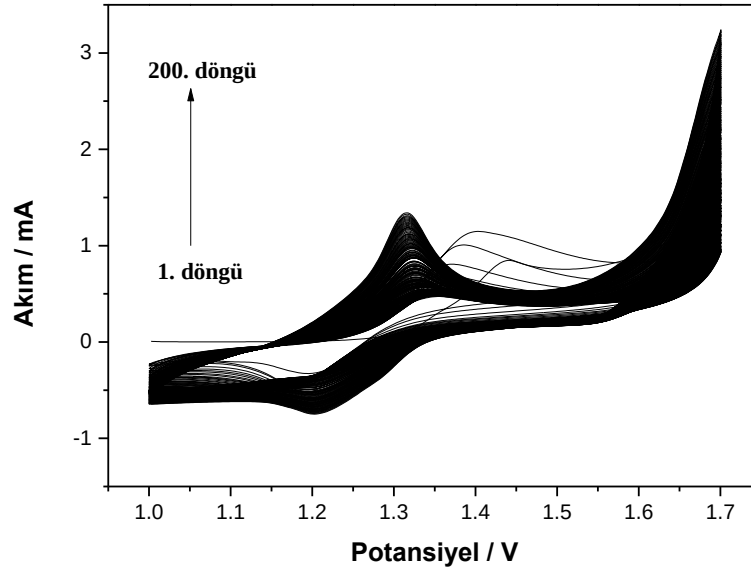
Şekil 4.63a ve Şekil 4.63b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M Fe(II) ve 4.0 M HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma görülmemiştir. Ancak döngü sayısının artmasıyla birlikte az miktarda yapısal bir bozulma meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 4.91 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** demir içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

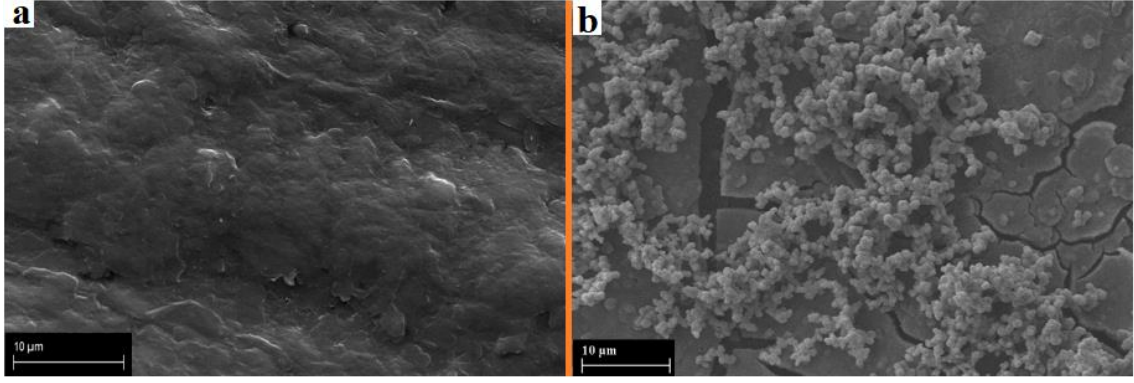
4.4.6 Karbon Esaslı Elektrotların Mangan ve Sülfürik Asit İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların kararlılığını belirlemek için 0.2 M Mn(II) ve 2.0 M H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltisinde kalem ucu grafit elektrodun 1.0 V ile 1.7 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.64) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında artış meydana gelmiştir ve bu durum elektrot yüzeyine aktif mangan türünün adsorpsiyonu ile ilgili veriler sunmuştur. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tarama hızı çalışmasında kütle aktarım mekanizmasında difüzyon ve adsorpsiyon etkili olduğu belirlenmiştir. Anodik ve katodik pikteki artış, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan adsorpsiyonun etkisini açıklamaktadır. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında başka bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç grafit bazlı elektrodun Mn(II) ve sülfürik asit içeren elektrolitin batarya bileşeni olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



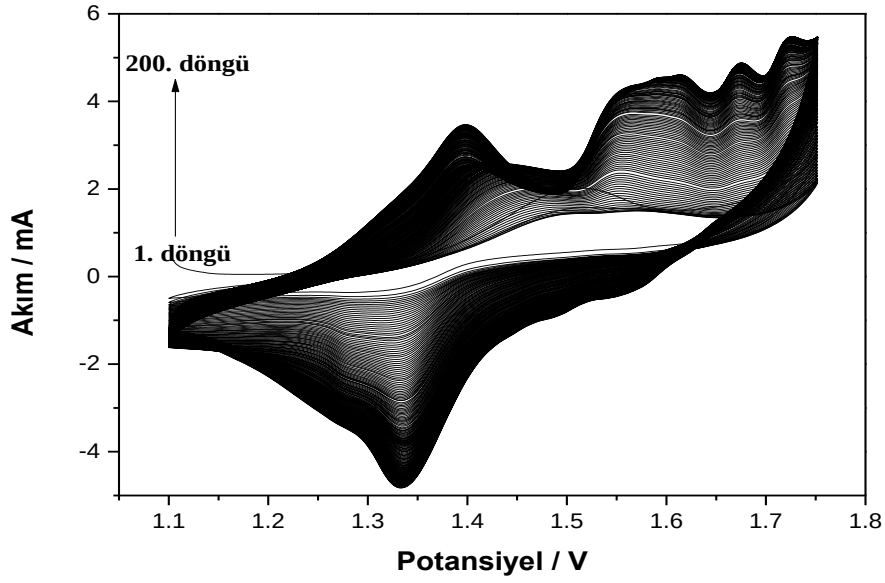
Şekil 4.92 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren ve 2.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.65a ve Şekil 4.65b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M $Mn(II)$ ve 2.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde mangan türüne ait kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Her ne kadar kalem ucu elektrodun yapısı 200 voltammetrik döngünün sonunda kararlı olsa da kütle aktarım türünde belirlenen adsorbsiyonun etkisi elektrot yüzeyinde görülmektedir. Kararlılık testi sonrasında elektrot yüzeyinde biriken mangan tuzları pik akımlarında herhangi bir azalmaya neden olmadığından elektrotlar yapısal olarak kararlı olduğu gibi elektrokimyasal açıdan da kararlı haldedir. Oluşan bu yapılar karbon bazlı elektrot yapısını değiştirmedığından batarya bileşeni olarak kullanılabilecektir.



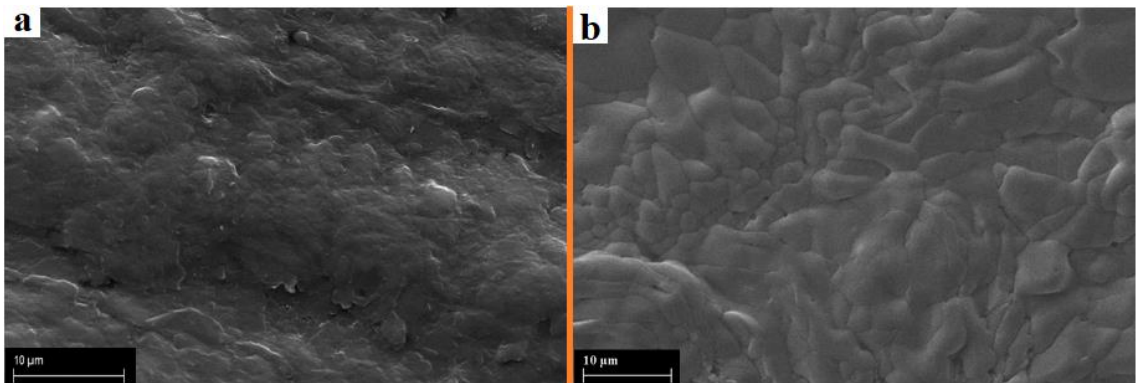
Şekil 4.93 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** mangan içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Elektrotların 0.2 M Mn(II) ve 5.0 M H_2SO_4 içeren elektrolit çözeltisindeki kararlılığını belirlemek için kalem ucu grafit elektrodun 1.0 V ile 1.6 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.66) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında artış meydana gelmiştir ve bu durum elektrot yüzeyine aktif mangan türünün adsorpsiyonu ile ilgili veriler sunmaktadır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tarama hızı çalışmasında kütle aktarım mekanizmasında difüzyon ve adsorpsiyon etkili olduğu belirlenmiştir. Anodik ve katodik pikteki artış, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan adsorpsiyonun etkisini açıklamaktadır. Ayrıca kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında ekstra pikler gözlenmiştir. Bu durum asit derişiminin artmasıyla manganın asidik ortamda kendiliğinden yükseltgenmesiyle ilgili olabilir.



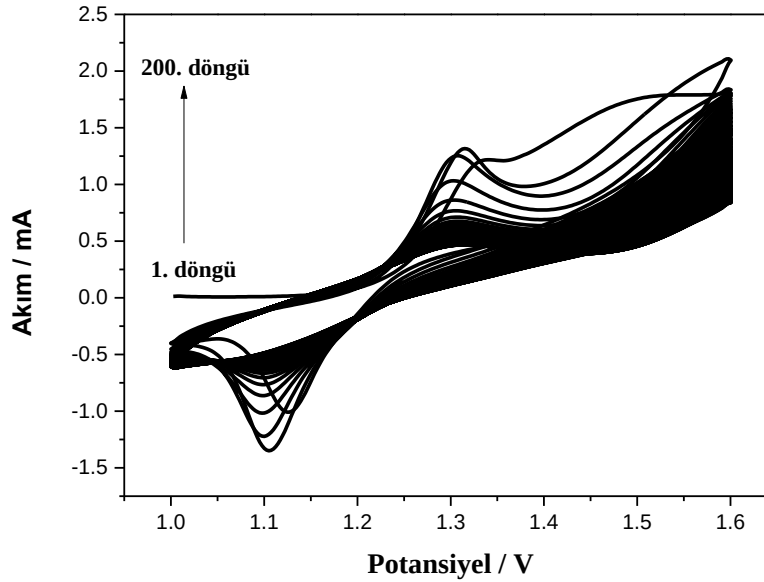
Şekil 4.94 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Mn^{2+} iyonu içeren ve 5.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.67a ve Şekil 4.67b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M $Mn(II)$ ve 5.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde birikme olduğu gözlenmiştir. Sülfürik asit derişimi arttıkça elektrot yüzeyinde mangan tuzlarının birikimi artmıştır.



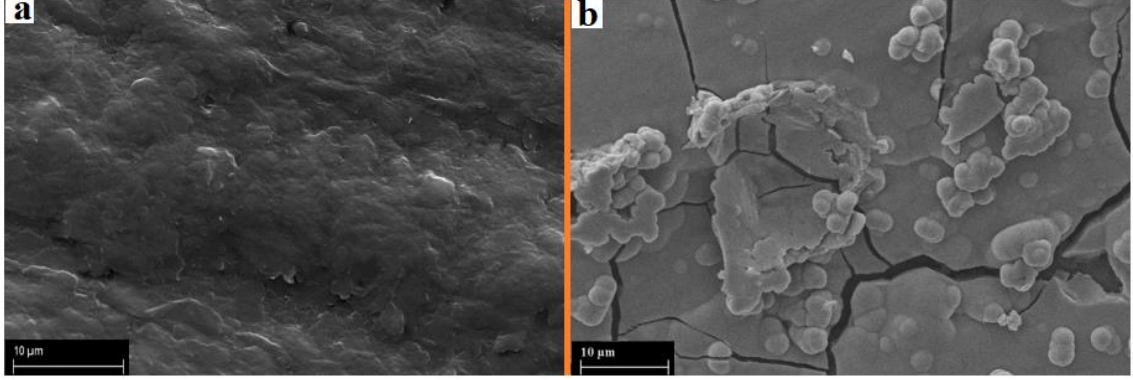
Şekil 4.95 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** mangan içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Elektrotların 0.2 M Mn(II) ve 1.0 M HCl içeren elektrolit çözeltisindeki kararlılığını belirlemek için kalem ucu grafit elektrodun 1.0 V ile 1.6 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.68) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında çok az artış meydana gelmiştir ve bu durum elektrot yüzeyine aktif mangan türünün adsorbsiyonu ile ilgili veriler sunmaktadır. Her ne kadar kalem ucu elektrodun yapısı 200 voltammetrik döngünün sonunda kararlı olsa da kütle aktarım türünde belirlenen adsorbsiyon etkisinin de bir fonksiyonu olarak elektrot yüzeyinde bazı mangan türleri kristaller oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.96 Kalem ucu elektrodun 0.2 M Mn²⁺ iyonu içeren ve 1.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

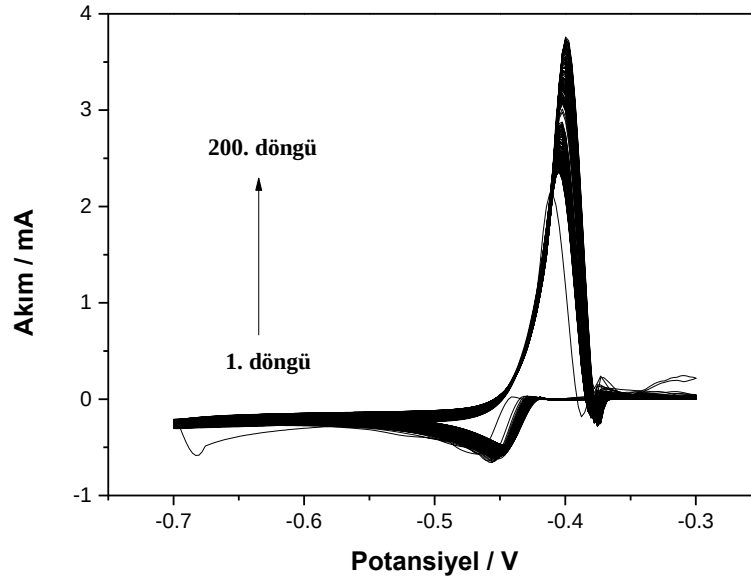
Şekil 4.69a ve Şekil 4.69b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltammetrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.2 M Mn(II) ve 1.0 M HCl çözeltisi içinde 200 voltammetrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma görülmemiştir. SEM görüntülerinde yüzeyde gözlenen çatlaklar, elektrot yüzeyinde biriken tuzlarla ilgili olup elektrodun yapısında bir bozulma meydana gelmemiştir.



Şekil 4.97 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** mangan içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

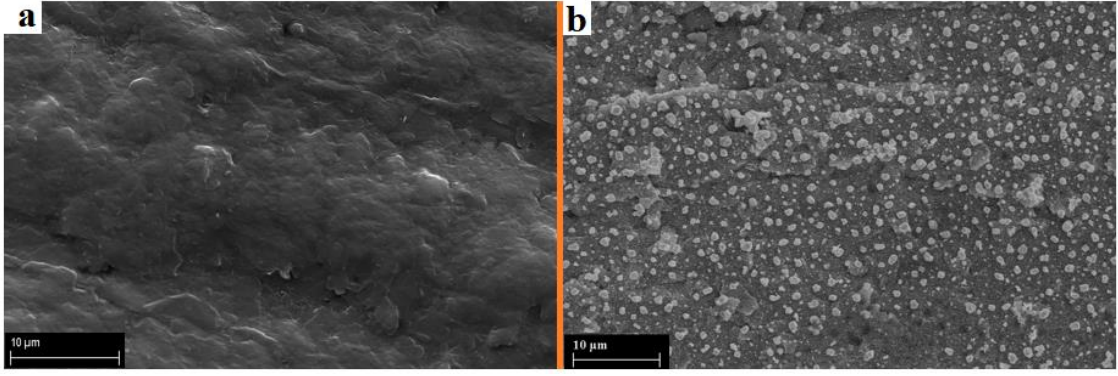
4.4.7 Karbon Esaslı Elektrotların Kalay ve Sülfürik Asit İçinde Kararlılık Testi ve Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Elektrotların 0.025 M Sn(II) ve 2.0 M H₂SO₄ içeren elektrolit çözeltisindeki kararlılığını belirlemek için kalem ucu grafit elektrodun -0.7 V ile -0.3 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.70) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında artış meydana gelmiştir ve bu durum elektrot yüzeyine aktif kalay türünün adsorpsiyonu ile ilgili veriler sunmaktadır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tarama hızı çalışmasında kütle aktarım mekanizmasında difüzyon ve adsorpsiyon etkili olduğu belirlenmişti. Anodik ve katodik pikteki artış, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan adsorpsiyonun etkisini açıklamaktadır. Ayrıca kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi başka bir pik gözlenmemiştir.



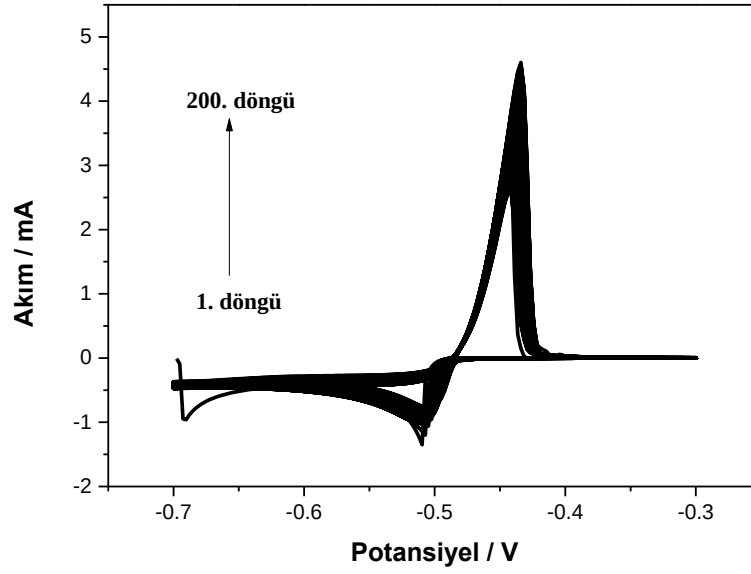
Şekil 4.98 Kalem ucu elektrodun 0.025 M Sn^{2+} iyonu içeren ve 2.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.71a ve Şekil 4.71b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.025 M Sn(II) ve 2.0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kalay türüne ait kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Kalem ucu elektrodun yapısı 200 voltammetrik döngünün sonunda kararlı olsa da kütle aktarım türünde belirlenen adsorbsiyonun etkisi elektrot yüzeyinde görülmektedir. Oluşan bu yapılar karbon bazlı elektrot yapısını değiştirmedüğinden batarya bileşeni olarak kullanılabilir.



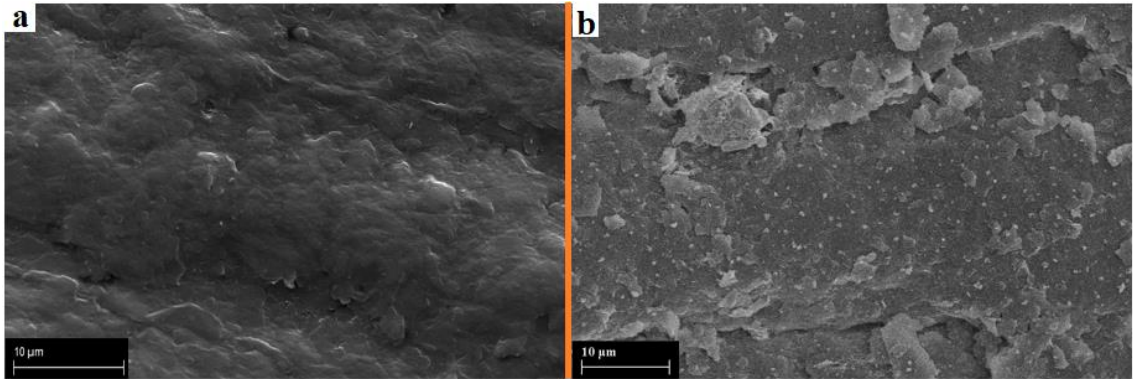
Şekil 4.99 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** kalay içeren H_2SO_4 çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun $5000\times$ büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Elektrotların 0.025 M Sn(II) ve 2.0 M HCl içeren elektrolit çözeltisindeki kararlılığını belirlemek için kalem ucu grafit elektrodun -0.7 V ile -0.3 V potansiyel aralığında 200 dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.72) ve elektrodun yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu voltamogramda, 200 döngü boyunca anodik ve katodik pik akımlarında biraz artış meydana gelmiştir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tarama hızı çalışmasında kütle aktarım mekanizmasında difüzyonun yanı sıra adsorpsiyon etkisinin de olduğu belirlenmiştir. Anodik ve katodik pikteki artış, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan adsorpsiyonun etkisini açıklamaktadır. Kalem ucu elektrodun dönüşümlü voltamogramını gösteren 200 döngü sırasında herhangi bir başka pik gözlenmemiştir.



Şekil 4.100 Kalem ucu elektrodun 0.025 M Sn^{2+} iyonu içeren 2.0 M HCl çözeltisi içinde alınan 200 döngüdeki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.73a ve Şekil 4.73b’de sırasıyla elektrolit çözeltisi içinde boş kalem ucu grafit elektrodun ve 200 voltametrik döngüden sonra kalem ucu grafit elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. 0.025 M Sn(II) ve 2.0 M HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrasında kalem ucu grafit elektrodun incelenen yüzeyinde kimyasal bir bozunma görülmemiştir.



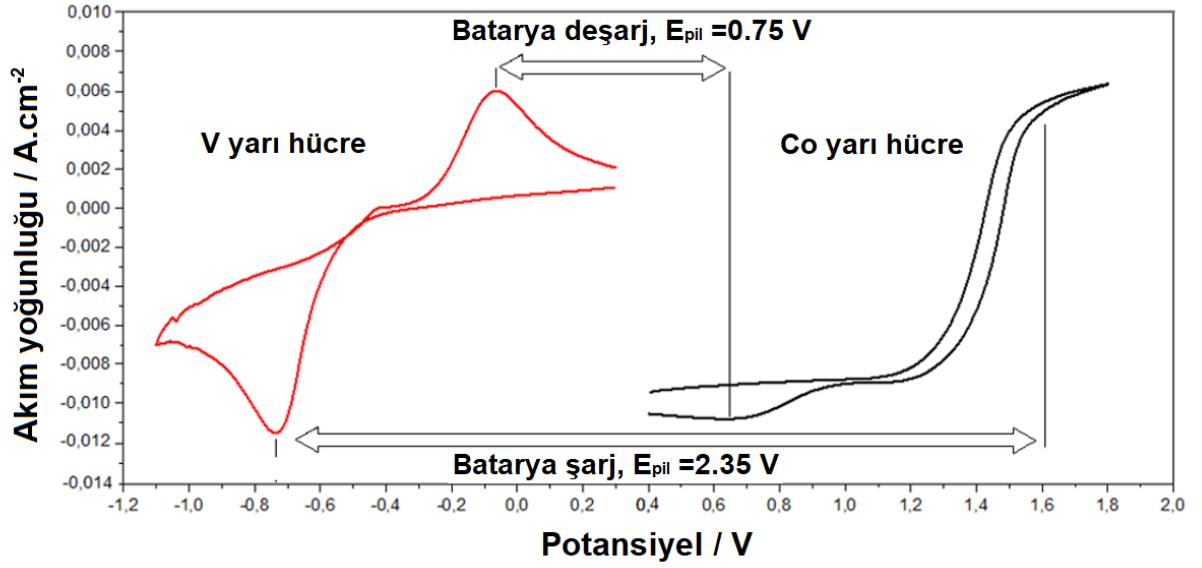
Şekil 4.101 a) Kalem ucu elektrodun ve **b)** kalay içeren HCl çözeltisi içinde 200 voltametrik döngü sonrası kalem ucu elektrodun 5000× büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

4.5 Redoks Çiftlerinin Oluşturulması ve Şarj-Deşarj Testleri

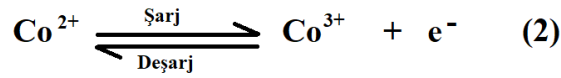
Hazırlanan yeni elektrolit sistemlerinin batarya özelliklerini belirlemek için dönüşümlü şarj-deşarj testleri Şekil 3.4'de ki deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Anot ve katot elektrotları olarak 25 cm^2 geometrik yüzey alanına sahip karbon keçe elektrotlar kullanılmıştır. Elektrolit çözeltileri sisteme uygun akış hızının ayarlanarak pompalanmıştır.

4.5.1 Vanadyum/Kobalt Batarya Çalışmaları

Şarj vedeşarj potansiyel aralığını belirlemek için anolit ve katolit çözeltilerinin dönüşümlü voltametri analizleri farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile çalışılmıştır. 4.0 M sülfürik asit içinde 0.3 M V^{3+} elektrolit çözeltisinin ve 4.0 M sülfürik asitte 0.2 M Co^{2+} elektrolit çözeltisinin Ag/AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları V(III) için -1.1 V ile 0.3 V potansiyeli aralığında, Co(II) için ise 0.4 V ile 1.8 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Elde edilen Co/V türlerinin dönüşümlü voltamogramları aynı düzlemde çakıştırılmış ve bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak yeni nesil redoks akışkan batarya sistemi için şarj-deşarj parametreleri belirlenmiştir (Şekil 4.74). Oluşturulan yeni redoks akışkan batarya sistemi için 1.0 M V^{3+} ve 1.0 M Co^{2+} iyonlarının 4.0 M sülfürik asitteki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Redoks akışkan bataryanın şarj vedeşarj işlemleri sırasında çalışma potansiyeli, sırasıyla anolit (Eşitlik 1) ve katolitin (Eşitlik 2) redoks reaksiyonlarına göre, 2.35 V ve 0.75 V olarak belirlenmiştir ve şarj-deşarj testleri bu potansiyel aralığına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. V/Co sisteminde dönüşümlü şarjdeşarj testleri 2.4 V şarj ile 0.5 V deşarj potansiyel aralığında, 1.0 A şarj ve 0.2 A deşarj akımları aralığında yapılmıştır. Bu batarya sistemi için şarjdeşarj testinde şarj akımı yoğunluğu 40.0 mA.cm^{-2} vedeşarj akımı yoğunluğu 8.0 mA.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. İndirgeme potansiyeli değeri SHE ile karşılaştırıldığında elde edilen hücrenin potansiyel değeri teorik olarak hesaplanan değerden daha yüksek bulunmuştur.

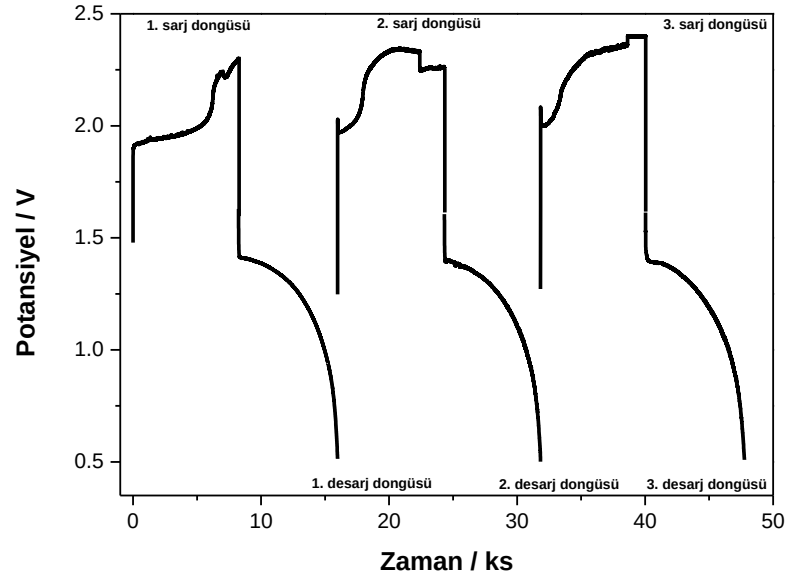


Şekil 4.102 0.2 M V^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{2+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları

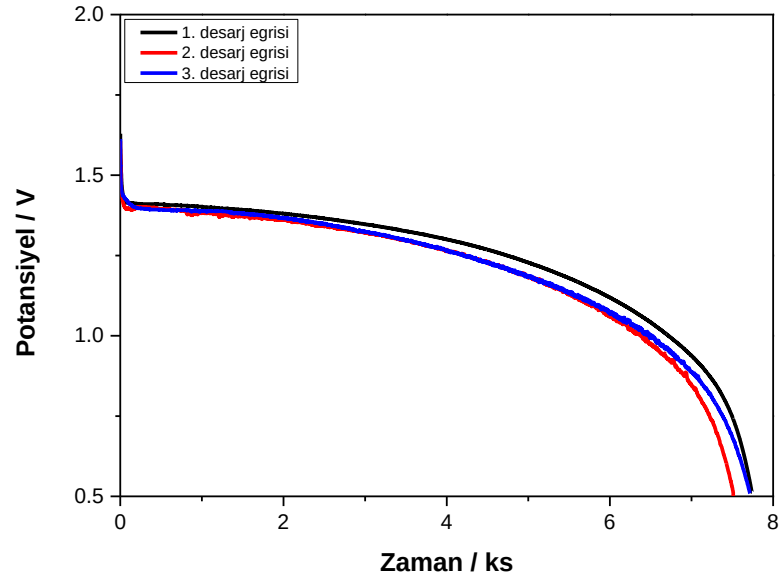


Şarj-deşarj testlerinde elde edilen ilk üç şarj ve deşarj eğrisi Şekil 4.75a ve Şekil 4.75b'de verilmiştir. Bu döngülere ait deşarj kapasiteleri dönüşümlü şarj deşarj testi ile belirlenerek Tablo 4.24'de verilmiştir. Dönüşümlü şarj deşarj testi sonuçlarına göre hazırlanan yeni elektrolit çifti redoks akışkan bataryalarda kullanılmak üzere önemli bir potansiyel barındırmaktadır. Bu redoks çifti için en yüksek deşarj kapasite değeri 430.1 mAh olarak belirlenmiştir ve ayrıca şarj deşarj testinde hücre şarj potansiyeli değeri 2.35 V'a yükselmiştir.

a



b



Şekil 4.103 a) V/Co sulu redoks batarya sistemine ait ilk 3 şarj - deşarj eğrisi ve
b) ilk 3 deşarj eğrisi

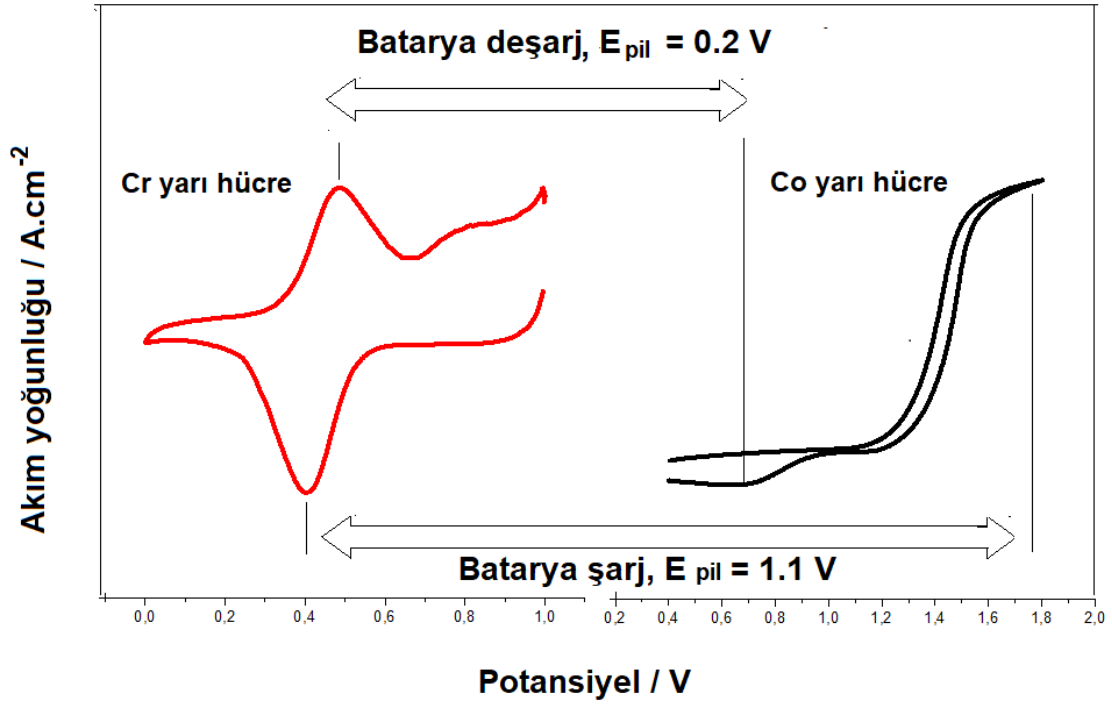
Tablo 4.24 0.3 M V(III) ve 0.2 M Co(II) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri

Döngü Sayısı	Deşarj Kapasitesi (mAh)
1	430.1
2	417.4
3	428.7

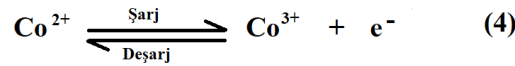
4.5.2 Kobalt/Krom Batarya Çalışmaları

Şarj ve deşarj potansiyel aralığını belirlemek için anolit ve katolit çözeltilerinin dönüşümlü voltametri analizleri farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s⁻¹ tarama hızı ile çalışılmıştır. 4.0 M sülfürik asit içinde 0.2 M Cr³⁺ elektrolit çözeltisinin ve 4.0 M sülfürik asitte 0.2 M Co²⁺ elektrolit çözeltisinin Ag/AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları Cr(III) için 0.0 V ile 1.0 V potansiyeli aralığında, Co(II) için ise 0.4 V ile 1.8 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Elde edilen Cr/Co türlerinin dönüşümlü voltamogramları aynı düzlemde karşılaştırılmış ve bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak yeni nesil redoks akışkan batarya sistemi için şarj-deşarj parametreleri belirlenmiştir (Şekil 4.76). Oluşturulan yeni redoks akışkan batarya sistemi için 1.0 M Cr³⁺ ve 1.0 M Co²⁺ iyonlarının 4.0 M sülfürik asitteki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Redoks akışkan bataryanın şarj ve deşarj işlemleri sırasında çalışma potansiyeli, sırasıyla anolit (Eşitlik 3) ve katolitin (Eşitlik 4) redoks reaksiyonlarına göre, 0.2 V ve 1.1 V olarak belirlenmiştir ve şarj-deşarj testleri bu potansiyel aralığına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Cr/Co sisteminde dönüşümlü şarj deşarj testleri 2.0 V şarj ile 0.4 V deşarj potansiyel aralığında, 0.1 A şarj ve 0.01 A deşarj akımları aralığında yapılmıştır. Bu batarya sistemi için şarj deşarj testinde şarj akımı yoğunluğu 4 mA.cm⁻² ve deşarj akımı yoğunluğu 0.4 mA.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. İndirgeme potansiyeli değeri SHE ile karşılaştırıldığında hücrenin potansiyel değeri daha yüksek olmasına rağmen,

dönüşümlü voltammogramlara göre 1.1 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuç batarya sisteminde kullanılan elektrot bileşimi ile ilgili olabilir.



Şekil 4.104 0.2 M Cr³⁺ (4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde) ve 0.2 M Co²⁺ (4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları



Şarj-deşarj testlerinde elde edilen ilk 5 döngüye ait şarj vedeşarj eğrileri sırasıyla Şekil 4.77a ve Şekil 4.77b’de verilmiştir. Bu döngülere aitdeşarj kapasiteleri dönüşümlü şarjdeşarj testi ile belirlenerek Tablo 4.25’de verilmiştir. Dönüşümlü şarjdeşarj testi sonuçlarına göre hazırlanan yeni elektrolit çifti redoks akışkan bataryalarda kullanılmak üzere önemli bir kapasiteye ulaşmıştır. Bu redoks çifti için en yüksekdeşarj kapasitesi değeri 682.5 mAh (1.4 Ah.L⁻¹) olarak belirlenmiştir ve ayrıca şarj işleminde hücre şarj potansiyeli teorik olarak hesaplanan değerden daha yüksek bir potansiyele yükselerek ~2.0 V’a yükselmiştir. Batarya sisteminindeşarj potansiyeli 1.4 V’dan başlamıştır. Budeşarj potansiyeli değeri literatürle

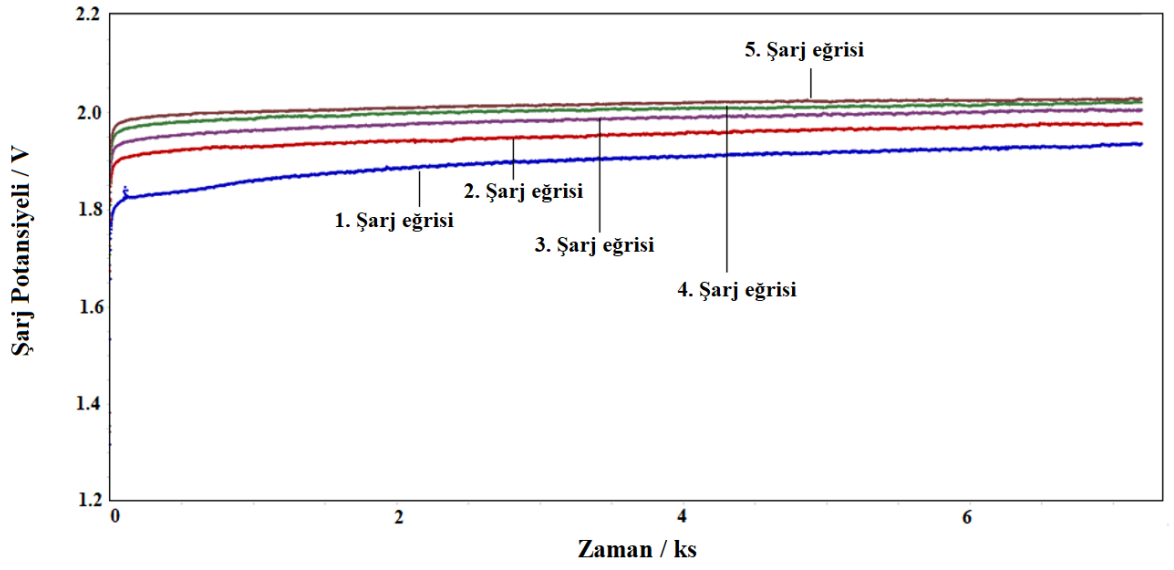
karşılaştırıldığında bu çalışmada orta derecede bir hücre deşarj özelliği elde edilmiştir.

Sistem aşırı şarj işlemi altında 2.0 V'a şarj edildiğinden bataryanın voltaj verimliliği %70.1; enerji verimliliği %53.8; ve kulombik verimliliği %57.2 olarak nispeten düşüktür. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri, sülfürik asit çözeltisindeki Cr/Co elektrolit çiftinin redoks akışkan bataryaların elektrolit bileşeni olarak başarılı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

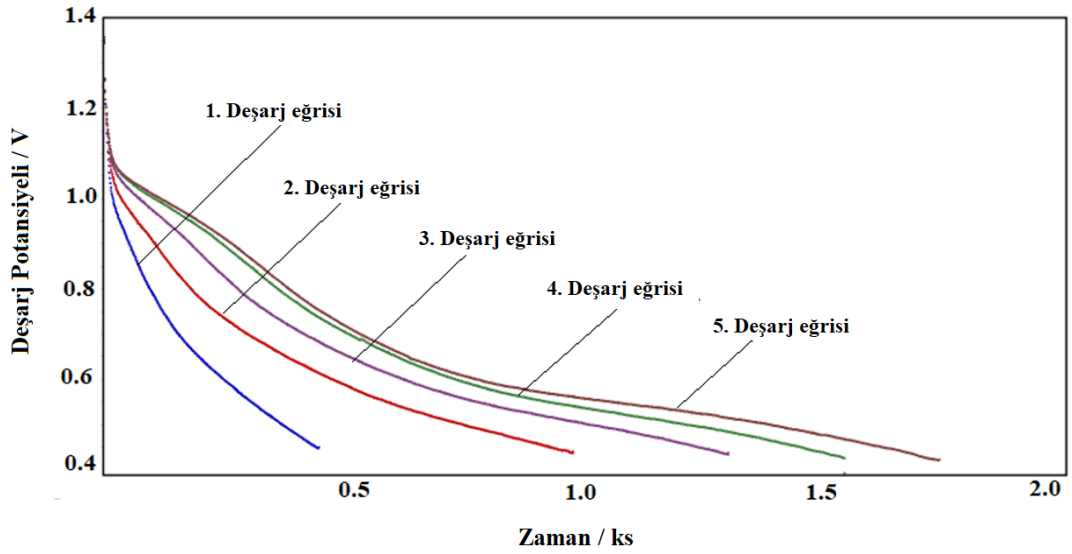
Tablo 4.25 0.2 M Cr(III) ve 0.2 M Co(II) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri

Döngü Sayısı	Deşarj Kapasitesi (mAh)
1	682.5
2	633.8
3	629.4
4	625.9
5	622.6

a



b

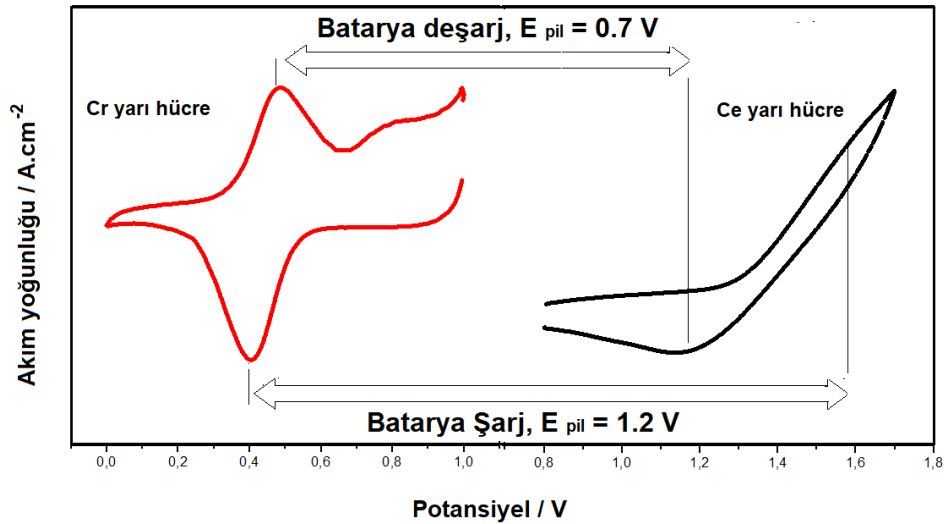


Şekil 4.105 1.0 M Cr(III) ve 1.0 Co(II) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen a) şarj ve b) deşarj eğrileri

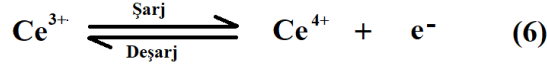
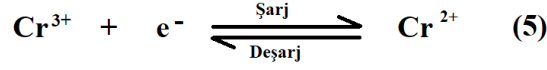
4.5.3 Krom/Seryum Batarya Çalışmaları

Şarj ve deşarj potansiyel aralığını belirlemek için anolit ve katolit çözeltilerinin dönüşümlü voltametri analizleri farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s⁻¹ tarama hızı ile çalışılmıştır. 4.0 M sülfürik asit içinde 0.2 M Ce³⁺ elektrolit çözeltisinin ve 4.0 M sülfürik asitte 0.2 M Co²⁺ elektrolit çözeltisinin Ag/AgCl referans

elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları Cr(III) için 0.0 V ile 1.0 V potansiyeli aralığında, Ce(II) için ise 0.8 V ile 1.7 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Elde edilen Cr/Ce türlerinin dönüşümlü voltamogramları aynı düzlemde çakıştırılmış ve bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak yeni nesil redoks akışkan batarya sistemi için şarj-deşarj parametreleri belirlenmiştir (Şekil 4.78). Oluşturulan yeni redoks akışkan batarya sistemi için 0.2 M Ce^{3+} ve 0.2 M Co^{2+} iyonlarının 4.0 M sülfürik asitteki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Redoks akışkan bataryanın şarj vedeşarj işlemleri sırasında çalışma potansiyeli, sırasıyla anolit (Eşitlik 5) ve katolitin (Eşitlik 6) redoks reaksiyonlarına göre, 0.7 V ve 1.2 V olarak belirlenmiştir ve şarj-deşarj testleri bu potansiyel aralığına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Cr/Ce sisteminde dönüşümlü şarjdeşarj testleri 1.52 V şarj ile 0.4 Vdeşarj potansiyel aralığında, 0.020 A şarj ve 0.005 Adeşarj akımları aralığında yapılmıştır. Bu batarya sistemi için şarjdeşarj testinde şarj akımı yoğunluğu 0.8 mA.cm^{-2} vedeşarj akımı yoğunluğu 0.2 mA.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. İndirgeme potansiyeli değeri SHE ile karşılaştırıldığında hücrenin potansiyel değeri daha yüksek olmasına rağmen, dönüşümlü voltammogramlara göre 1.2 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuç batarya sisteminde kullanılan elektrot bileşimi ile ilgili olabilir.

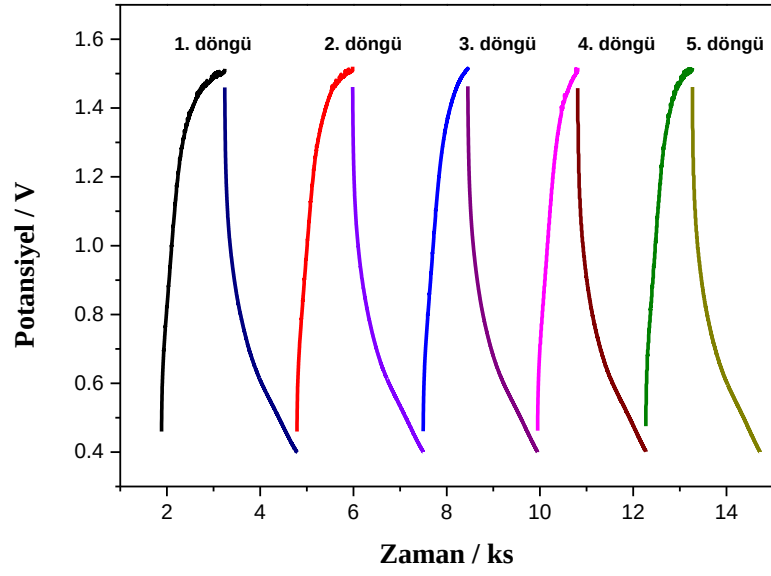


Şekil 4.106 0.2 M Cr^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Ce^{3+} (4.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları



Şarj-deşarj testlerinde elde edilen ilk 6 döngü Şekil 4.79'da verilmiştir. Bu döngülere aitdeşarj kapasiteleri dönüşümlü şarjdeşarj testi ile belirlenerek Tablo 4.26'da verilmiştir. Dönüşümlü şarjdeşarj testi sonuçlarına göre hazırlanan yeni elektrolit çifti 1.52 V şarj potansiyeli değerine ulaşarak redoks akışkan bataryalarda kullanılmak üzere alternatif bir batarya sistemi olmuştur. Bu redoks çifti için en yüksekdeşarj kapasitesi değeri 21.2 mAh.L⁻¹ olarak belirlenmiştir ve ayrıca şarj işleminde hücre potansiyeli teorik olarak hesaplanan değerden daha yüksek bir potansiyele yükselerek 1.52 V'a yükselmiştir. Batarya sisteminindeşarj potansiyeli 1.46 V'dan başlamıştır. Budeşarj potansiyeli değeri literatürle karşılaştırıldığında bu çalışmada orta derecede bir hücredeşarj özelliği elde edilmiştir.

Sistem aşırı şarj işlemi altında 1.52 V'a şarj edildiğinden 5. Döngü için bataryanın voltaj verimliliği %97.3; enerji verimliliği %58.6 ve kulombik verimliliği %58.5 olarak nispeten düşüktür. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri, sülfürik asit çözeltisindeki Ce/Cr elektrolit çiftinin redoks akışkan bataryaların elektrolit bileşeni olarak başarılı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.



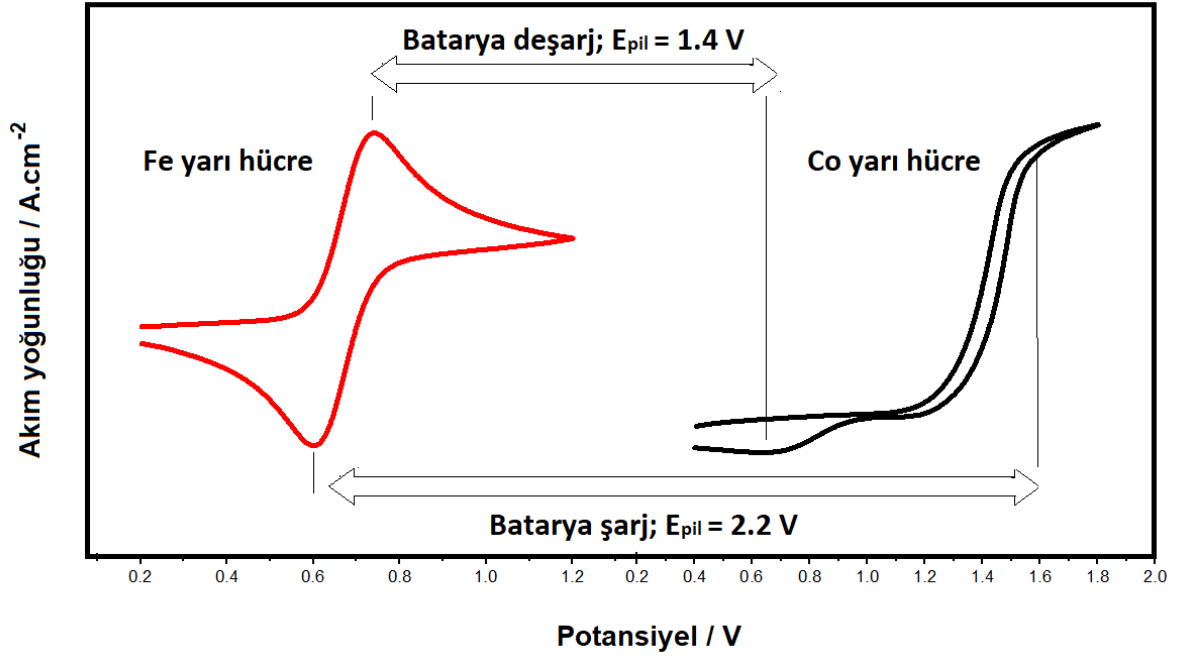
Şekil 4.107 0.2 M Ce(III) ve 0.2M Cr(III) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri

Tablo 4.26 0.2 M Cr(III) ve 0.2 M Ce(II) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri

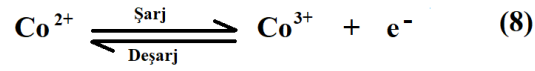
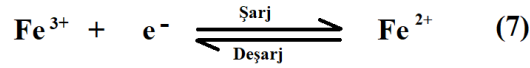
Döngü Sayısı	Deşarj Kapasitesi (mAh. L ⁻¹)
1	20.0
2	20.4
3	20.8
4	21.1
5	21.2

4.5.4 Demir/Kobalt Batarya Çalışmaları

Şarj ve deşarj potansiyel aralığını belirlemek için anolit ve katolit çözeltilerinin dönüşümlü voltametri analizleri farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile çalışılmıştır. 4.0 M sülfürik asit içinde 0.2 M Fe^{3+} elektrolit çözeltisinin ve 4.0 M sülfürik asitte 0.2 M Co^{2+} elektrolit çözeltisinin Ag/AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları Fe(III) için 0.2 V ile 1.2 V potansiyeli aralığında, Co(II) için ise 0.4 V ile 1.8 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Elde edilen Fe/Co türlerinin dönüşümlü voltamogramları aynı düzlemde karşılaştırılmış ve bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak yeni nesil redoks akışkan batarya sistemi için şarj-deşarj parametreleri belirlenmiştir (Şekil 4.80). Oluşturulan yeni redoks akışkan batarya sistemi için 1.0 M Fe^{3+} ve 1.0 M Co^{2+} iyonlarının 4.0 M sülfürik asitteki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Redoks akışkan bataryanın şarj ve deşarj işlemleri sırasında çalışma potansiyeli, sırasıyla anolit (Eşitlik 7) ve katolitin (Eşitlik 8) redoks reaksiyonlarına göre, 1.4 V ve 2.2 V olarak belirlenmiştir ve şarj-deşarj testleri bu potansiyel aralığına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Fe/Co sisteminde dönüşümlü şarj deşarj testleri 2.10 V şarj ile 0.3 V deşarj potansiyel aralığında, 0.15 A şarj ve 0.03 A deşarj akımları aralığında yapılmıştır. Bu batarya sistemi için şarj deşarj testinde şarj akımı yoğunluğu 6.0 mA.cm^{-2} ve deşarj akımı yoğunluğu 1.2 mA.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. İndirgeme potansiyeli değeri SHE ile karşılaştırıldığında hücrenin potansiyel değeri daha yüksek olmasına rağmen, dönüşümlü voltamogramlara göre 1.4 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuç batarya sisteminde kullanılan elektrot bileşimi ile ilgili olabilir.



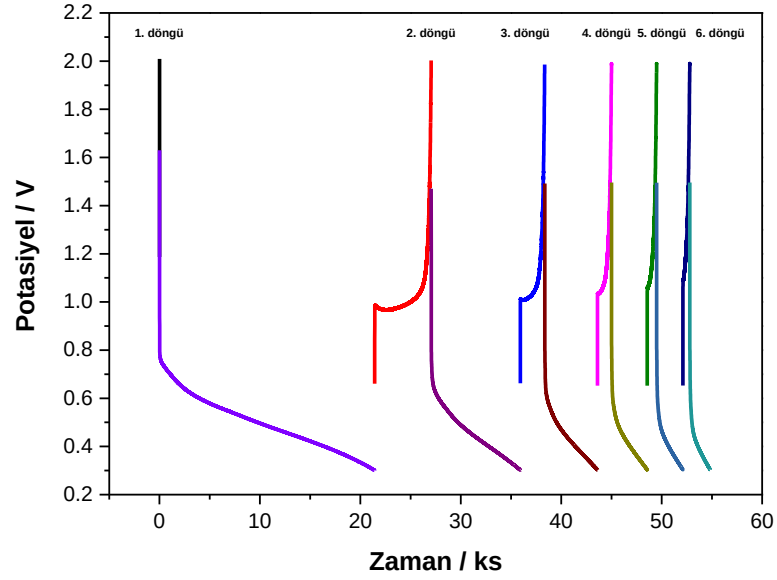
Şekil 4.108 0.2 M Fe²⁺ (4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde) ve 0.2 M Co²⁺ (4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları



Şarj-deşarj testlerinde elde edilen ilk 6 döngü Şekil 4.81’de verilmiştir. Bu döngülere aitdeşarj kapasiteleri dönüşümlü şarjdeşarj testi ile belirlenerek Tablo 4.27’de verilmiştir. Dönüşümlü şarjdeşarj testi sonuçlarına göre hazırlanan yeni elektrolit çifti 2.0 V şarj potansiyeli değerine ulaşarak redoks akışkan bataryalarda kullanılmak üzere alternatif bir batarya sistemi olmuştur. Bu redoks çifti için en yüksekdeşarj kapasitesi değeri 180.6 mAh olarak belirlenmiştir ve ayrıca şarjdeşarj testinde hücre potansiyeli teorik olarak hesaplanan değerden biraz yüksek bir potansiyele çıkarak ~1.50 V’a yükselmiştir. Batarya sisteminin budeşarj potansiyeli değeri literatürle karşılaştırıldığında bu çalışmada orta derecede bir hücredeşarj özelliği elde edilmiştir.

Sistem aşırı şarj işlemi altında 2.0 V’a şarj edildiğinden bataryanın voltaj verimliliği %73.39; enerji verimliliği %17.20 ve kulombik verimliliği %53.00

olarak nispeten düşüktür. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri, sülfürik asit çözeltisindeki Fe/Co elektrolit çiftinin redoks akışkan bataryaların elektrolit bileşeni olarak başarılı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.



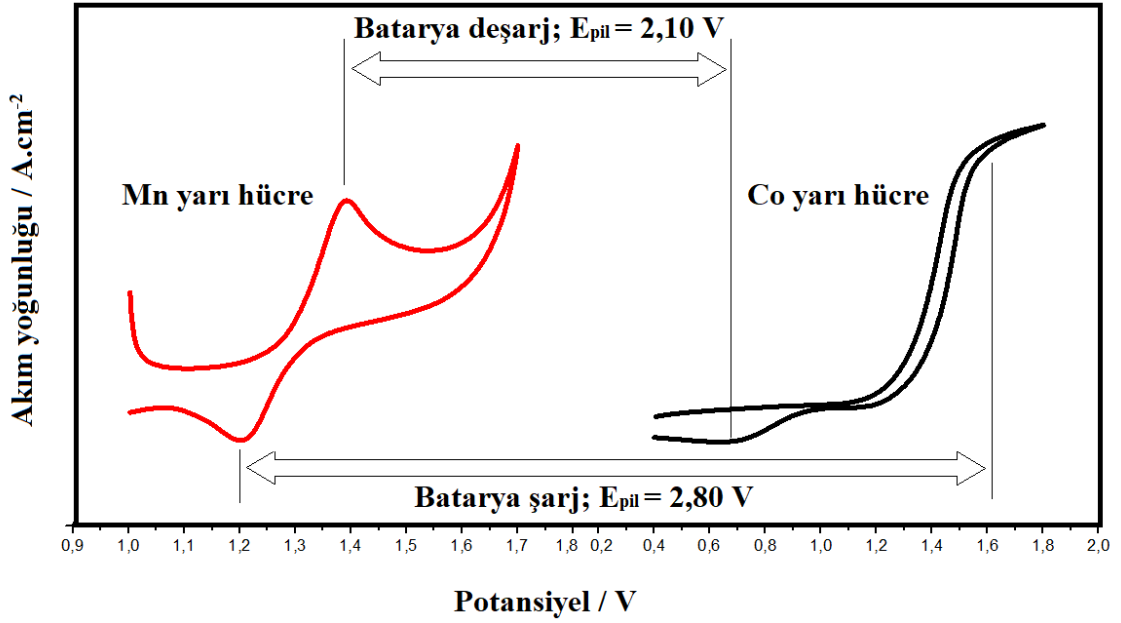
Şekil 4.109 1.0 M Fe(III) ve 1.0 M Co(III) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinden elde edilen şarjdeşarj eğrileri

Tablo 4.27 1.0 M Fe(III) ve 1.0 M Co(II) iyonlarının 4.0 M H₂SO₄ çözeltisinden elde edilendeşarj kapasiteleri

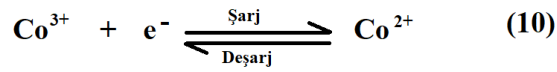
Döngü Sayısı	Deşarj Kapasitesi (mAh)
1	180,6
2	74,67
3	44,16
4	29,87
5	21,98
6	16,48

4.5.5 Mangan/Kobalt Batarya Çalışmaları

Şarj ve deşarj potansiyel aralığını belirlemek için anolit ve katolit çözeltilerinin dönüşümlü voltametri analizleri farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile çalışılmıştır. 4.0 M sülfürik asit içinde 0.2 M Mn^{2+} elektrolit çözeltisinin ve 4.0 M sülfürik asitte 0.2 M Co^{2+} elektrolit çözeltisinin Ag/AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları Mn(III) için 1.0 V ile 1.7 V potansiyeli aralığında, Co(II) için ise 0.4 V ile 1.8 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Elde edilen Mn/Co türlerinin dönüşümlü voltamogramları aynı düzlemde karşılaştırılmış ve bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak yeni nesil redoks akışkan batarya sistemi için şarj-deşarj parametreleri belirlenmiştir (Şekil 4.82). Oluşturulan yeni redoks akışkan batarya sistemi için 0.5 M Mn^{2+} ve 0.5 M Co^{3+} (elektroliz yöntemi ile Co^{2+} tuzundan hazırlandı) iyonlarının 2.0 M sülfürik asitteki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Redoks akışkan bataryanın şarj ve deşarj işlemleri sırasında çalışma potansiyeli, sırasıyla anolit (Eşitlik 9) ve katolitin (Eşitlik 10) redoks reaksiyonlarına göre, 2.1 V ve 2.8 V olarak belirlenmiştir ve şarj-deşarj testleri bu potansiyel aralığına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Mn/Co sisteminde dönüşümlü şarj deşarj testleri 2.6 V şarj ile 0.3 V deşarj potansiyel aralığında, 0.4 A şarj ve 0.08 A deşarj akımları aralığında yapılmıştır. Bu batarya sistemi için şarj deşarj testinde şarj akımı yoğunluğu 16.0 mA.cm^{-2} şarj akımı yoğunluğu ve 3.2 mA.cm^{-2} deşarj akımı yoğunluğu olarak hesaplanmıştır. İndirgeme potansiyeli değeri SHE ile karşılaştırıldığında hücrenin potansiyel değeri daha yüksek olmasına rağmen, dönüşümlü voltamogramlara göre 2.8 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuç batarya sisteminde kullanılan elektrot bileşimi ile ilgili olabilir.



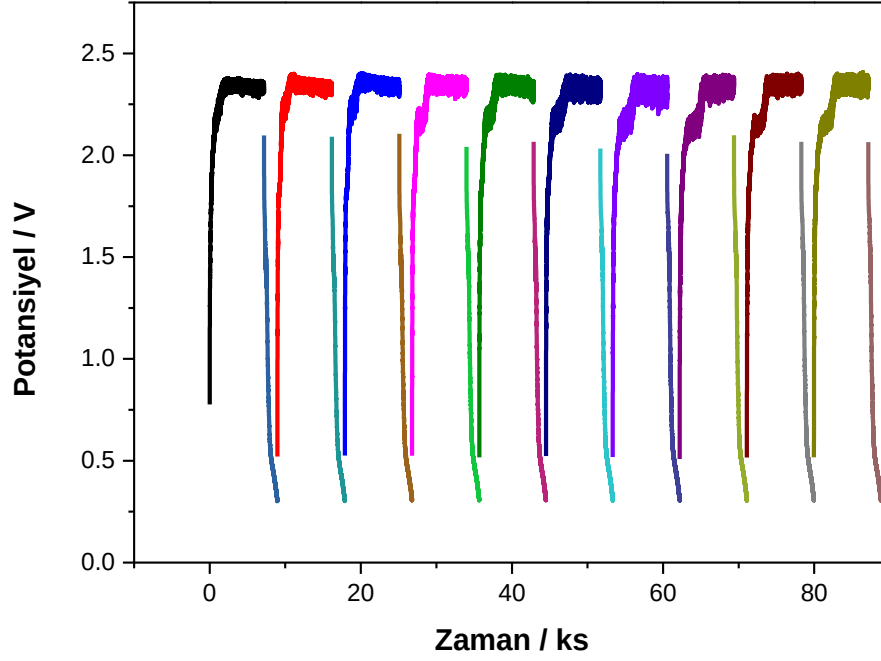
Şekil 4.110 0.5 M Mn^{2+} (2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) ve 0.2 M Co^{3+} (2.0 M H_2SO_4 çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları



Şarj-deşarj testlerinde elde edilen ilk 6 döngü Şekil 4.83'de verilmiştir. Bu döngülere aitdeşarj kapasiteleri dönüşümlü şarjdeşarj testi ile belirlenerek Tablo 4.28'de verilmiştir. Dönüşümlü şarjdeşarj testi sonuçlarına göre hazırlanan yeni elektrolit çifti 2.40 V şarj potansiyeli değerine ulaşarak redoks akışkan bataryalarda kullanılmak üzere alternatif bir batarya sistemi olmuştur. Bu redoks çifti için en yüksekdeşarj kapasitesi değeri 9,890 mAh olarak belirlenmiştir ve ayrıca şarjdeşarj testindedeşarj hücre potansiyeli teorik olarak hesaplanan değere yani ~2.10 V'a ulaşmıştır. Batarya sisteminin budeşarj potansiyeli değeri literatürle karşılaştırıldığında bu çalışmada orta derecede bir hücredeşarj özelliği elde edilmiştir.

Sistem aşırı şarj işlemi altında 2.4 V'a şarj edildiğinden bataryanın voltaj verimliliği %87.5; enerji verimliliği %8,035 ve kulombik verimliliği %23,495 olarak nispeten düşüktür. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri, sülfürik asit

çözeltisindeki Mn/Co elektrolit çiftinin redoks akışkan bataryaların elektrolit bileşeni olarak başarılı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.



Şekil 4.111 0.5 M Mn(II) ve 0.5 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen şarj deşarj eğrileri

Tablo 4.28 0.5 M Mn(II) ve 0.5 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri

Döngü Sayısı	Deşarj Kapasitesi (mA.h)
1	9.751
2	9.610
3	9.405
4	9.430
5	9.017

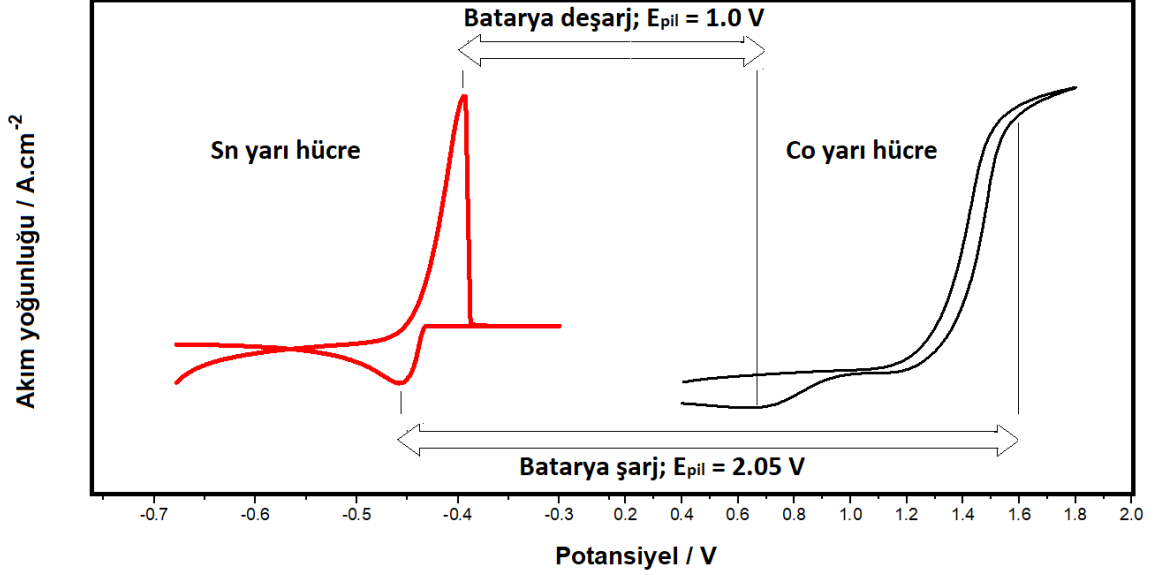
Tablo 4.28 0.5 M Mn(II) ve 0.5 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen deşarj kapasiteleri (devamı)

6	9.113
7	9.181
8	9.433
9	9.317
10	9.890

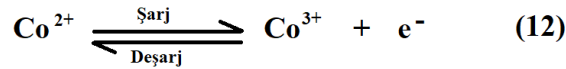
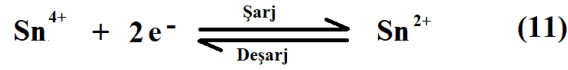
4.5.6 Kalay/Kobalt Batarya Çalışmaları

Şarj ve deşarj potansiyel aralığını belirlemek için anolit ve katolit çözeltilerinin dönüşümlü voltametri analizleri farklı potansiyel aralıklarında 50 mV.s⁻¹ tarama hızı ile çalışılmıştır. 2.0 M sülfürik asit içinde 0.025 M Sn⁴⁺ elektrolit çözeltisinin ve 4.0 M sülfürik asitte 0.2 M Co²⁺ elektrolit çözeltisinin Ag/AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltamogramları Sn(IV) için -0.7 V ile -0.3 V potansiyeli aralığında, Co(II) için ise 0.4 V ile 1.8 V potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Elde edilen Sn/Co türlerinin dönüşümlü voltamogramları aynı düzlemde çakıştırılmış ve bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak yeni nesil redoks akışkan batarya sistemi için şarj-deşarj parametreleri belirlenmiştir (Şekil 4.84). 0.125 M Sn⁴⁺ ve 0.250 M Co²⁺ iyonlarının 2.0 M sülfürik asitteki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Redoks akışkan bataryanın şarj ve deşarj işlemleri sırasında çalışma potansiyeli, sırasıyla anolit (Eşitlik 11) ve katolitin (Eşitlik 12) redoks reaksiyonlarına göre, 1.0 V ve 2.05 V olarak belirlenmiştir ve şarj-deşarj testleri bu potansiyel aralığına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Fe/Co sisteminde dönüşümlü şarj deşarj testleri 1.8 V şarj ile 0.3 V deşarj potansiyel aralığında, 0.05 A şarj ve 0.01 A deşarj akımları aralığında yapılmıştır. Bu batarya sistemi için şarj deşarj testinde 2.0 mA.cm⁻² şarj akımı yoğunluğu ve 0.4 mA.cm⁻² deşarj akımı yoğunluğu olarak hesaplanmıştır.

İndirgeme potansiyeli değeri SHE ile karşılaştırıldığında hücrenin potansiyel değeri daha yüksek olmasına rağmen, dönüşümlü voltamogramlara göre 2.05 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuç batarya sisteminde kullanılan elektrot bileşimi ile ilgili olabilir.

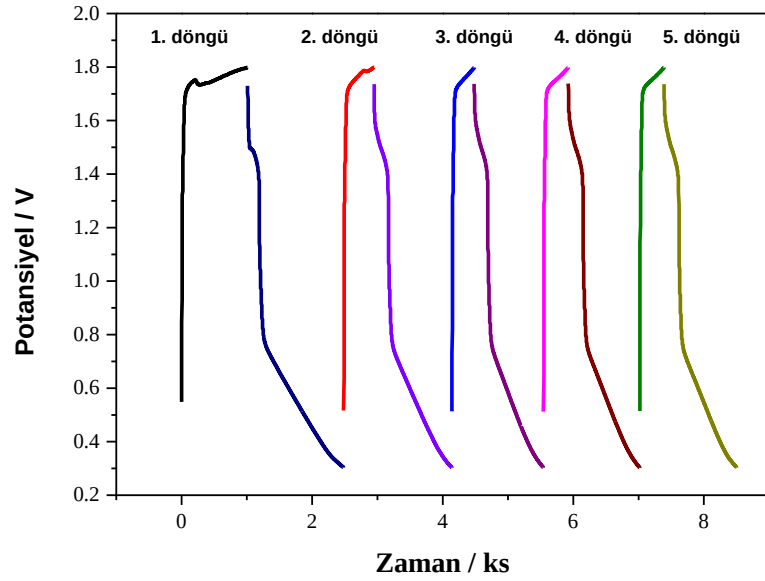


Şekil 4.112 0.025 M Sn⁴⁺ (2.0 M H₂SO₄ çözeltisinde) ve 0.2 M Co²⁺ (4.0 M H₂SO₄ çözeltisinde) iyonlarının dönüşümlü voltamogramları



Şarj-deşarj testlerinde elde edilen ilk 5 döngü Şekil 4.85’de verilmiştir. Bu döngülere ait deşarj kapasiteleri dönüşümlü şarj deşarj testi ile belirlenerek Tablo 4.29’da verilmiştir. Dönüşümlü şarj deşarj testi sonuçlarına göre hazırlanan yeni elektrolit çifti 1.8 V şarj potansiyeli değerine ulaşarak redoks akışkan bataryalarda kullanılmak üzere alternatif bir batarya sistemi olmuştur. Bu redoks çifti için en yüksek deşarj kapasitesi değeri 4.096 mAh olarak belirlenmiştir ve ayrıca şarj deşarj testinde deşarj hücre potansiyeli teorik olarak hesaplanan değerden daha yüksek bir potansiyele yükselerek 1.74 V olarak belirlenmiştir. Batarya sisteminin bu deşarj potansiyeli değeri literatürle karşılaştırıldığında bu çalışmada orta derecede bir hücre deşarj özelliği elde edilmiştir.

Sistem aşırı şarj işlemi altında 2.0 V'a şarj edildiğinden bataryanın voltaj verimliliği %96.67; enerji verimliliği %21.81 ve kulombik verimliliği %52.53 olarak nispeten düşüktür. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri, sülfürik asit çözeltisindeki Sn/Co elektrolit çiftinin redoks akışkan bataryaların elektrolit bileşeni olarak başarılı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.



Şekil 4.113 0.025 M Sn(IV) ve 0.050 M Co(III) iyonlarının 2.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilen şarjdeşarj eğrileri

Tablo 4.29 0.025 M Sn(IV) ve 0.025 M Co(III) 2.0 M H₂SO₄ çözeltilerinden elde edilendeşarj kapasiteleri

Döngü Sayısı	Deşarj Kapasitesi (mAh)
1	4.096
2	3.327
3	2.952
4	3.042
5	3.095

- [1] W. Wang, M. Zhang, and P. Li, "Exploring temporal and spatial evolution of global energy production and consumption," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014.
- [2] K. Bilen *et al.*, "Energy production, consumption, and environmental pollution for sustainable development: A case study in Turkey," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008.
- [3] X. P. Zhang, X. M. Cheng, J. H. Yuan, and X. J. Gao, "Total-factor energy efficiency in developing countries," *Energy Policy*, 2011.
- [4] M. Aneke and M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review," *Applied Energy*. 2016.
- [5] A. Salehabadi, M. I. Ahmad, N. Ismail, N. Morad, and M. Enhessari, *Energy, Society and the Environment: Solid-State Hydrogen Storage Materials*. 2020.
- [6] A. Demirbas, "Global renewable energy projections," *Energy Sources, Part B Econ. Plan. Policy*, 2009.
- [7] P. D. Lund, J. Lindgren, J. Mikkola, and J. Salpakari, "Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015.
- [8] S. Bahramara, M. P. Moghaddam, and M. R. Haghifam, "Optimal planning of hybrid renewable energy systems using HOMER: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016.
- [9] Y. A. Uliyanin, V. V. Kharitonov, and D. Y. Yurshina, "Nuclear perspectives at exhausting trends of traditional energy resources," *Izv. Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy, Yad. Energ.*, 2017.
- [10] R. York, "Do alternative energy sources displace fossil fuels?," *Nat. Clim. Chang.*, 2012.
- [11] G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti, and R. Bruno, "A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels," *Energy Convers. Manag.*, 2015.
- [12] F. Martins, C. Felgueiras, and M. Smitková, "Fossil fuel energy consumption in European countries," in *Energy Procedia*, 2018.
- [13] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, 2015.
- [14] S. Ould Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua, and S. Bacha, "Overview of energy storage in renewable energy systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016.

- [15] P. A. Østergaard, N. Duic, Y. Noorollahi, H. Mikulcic, and S. Kalogirou, "Sustainable development using renewable energy technology," *Renewable Energy*. 2020.
- [16] R. Al Badwawi, M. Abusara, and T. Mallick, "A Review of Hybrid Solar PV and Wind Energy System," *Smart Sci.*, 2015.
- [17] V. Khare, S. Nema, and P. Baredar, "Solar-wind hybrid renewable energy system: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016.
- [18] G. M. Joselin Herbert, S. Iniyan, E. Sreevalsan, and S. Rajapandian, "A review of wind energy technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007.
- [19] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011.
- [20] V. G. Dovì, F. Friedler, D. Huisinigh, and J. J. Klemeš, "Cleaner energy for sustainable future," *J. Clean. Prod.*, 2009.
- [21] Y. Yang, S. Bremner, C. Menictas, and M. Kay, "Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018.
- [22] R. J. Lambert and P. P. Silva, "The challenges of determining the employment effects of renewable energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012.
- [23] O. Demirtas, "Evaluating the best renewable energy technology for sustainable energy planning," *Int. J. Energy Econ. Policy*, 2013.
- [24] S. O. Negro, F. Alkemade, and M. P. Hekkert, "Why does renewable energy diffuse so slowly? A review of innovation system problems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012.
- [25] J. Mohtasham, "Review Article-Renewable Energies," in *Energy Procedia*, 2015.
- [26] S. Wang and S. Wang, "Impacts of wind energy on environment: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015.
- [27] G. E. Halkos and E. C. Gkampoura, "Reviewing usage, potentials, and limitations of renewable energy sources," *Energies*. 2020.
- [28] N. Kocyigit, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, "Chrome and cobalt-based novel electrolyte systems for redox flow batteries," *Int. J. Energy Res.*, 2020.
- [29] M. G. Ersozoglul, H. Gursu, M. Gencten, A. S. Sarac, and Y. Sahin, "A green approach to fabricate binder-free S-doped graphene oxide electrodes for vanadium redox battery," *Int. J. Energy Res.*, 2021.
- [30] K. B. Dönmez, M. Gençten, and Y. Şahin, "A performance comparison of protective silicate-coated lead and non-coated lead electrodes in various kind electrolytes of gel valve-regulated lead-acid battery," *Ionics (Kiel)*.,

2018.

- [31] H. Gürsu *et al.*, “Preparation of N-doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li-ion batteries,” *Int. J. Energy Res.*, 2019.
- [32] N. Koçyiğit, Ü. E. Özen, M. Özer, B. Salih, A. R. Özkaya, and Ö. Bekaroğlu, “Electrocatalytic Activity of Novel Ball-Type Metallophthalocyanines with Trifluoro Methyl Linkages in Oxygen Reduction Reaction and Application as Zn-Air Battery Cathode Catalyst,” *Electrochim. Acta*, 2017.
- [33] M. B. Arvas, M. Gencten, and Y. Sahin, “One-step synthesized N-doped graphene-based electrode materials for supercapacitor applications,” *Ionics (Kiel)*, vol. 27, no. 5, pp. 2241–2256, May 2021.
- [34] H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron, “Energy storage systems-Characteristics and comparisons,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008.
- [35] X. Fan *et al.*, “Battery Technologies for Grid-Level Large-Scale Electrical Energy Storage,” *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 26, no. 2, pp. 92–103, 2020.
- [36] S. Yin Tan, D. J. Payne, J. P. Hallett, and G. H. Kelsall, “Developments in electrochemical processes for recycling lead–acid batteries,” *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019.
- [37] H. J. Kim *et al.*, “A comprehensive review of li-ion battery materials and their recycling techniques,” *Electronics (Switzerland)*. 2020.
- [38] D. Rezzak and N. Boudjerda, “Robust energy management strategy based on non-linear cascade control of fuel cells-super capacitors hybrid power system,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020.
- [39] S. Gentil, D. Reynard, and H. H. Girault, “Aqueous organic and redox-mediated redox flow batteries: a review,” *Current Opinion in Electrochemistry*. 2020.
- [40] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, and P. Fischer, “The Chemistry of Redox-Flow Batteries,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2015.
- [41] W. Lv, Z. Li, Y. Deng, Q. H. Yang, and F. Kang, “Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges,” *Energy Storage Materials*. 2016.
- [42] S. Chen, L. Qiu, and H. M. Cheng, “Carbon-Based Fibers for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices,” *Chem. Rev.*, 2020.
- [43] J. B. Goodenough, “How we made the Li-ion rechargeable battery,” *Nat. Electron.*, 2018.
- [44] A. R. Mainar *et al.*, “An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc,” *Journal of Energy Storage*. 2018.
- [45] T. Crompton, “Alkaline manganese dioxide batteries,” in *Battery Reference Book*, 2000.

- [46] F. Rahmawati, L. Yuliati, I. S. Alaih, and F. R. Putri, "Carbon rod of zinc-carbon primary battery waste as a substrate for CdS and TiO₂ photocatalyst layer for visible light driven photocatalytic hydrogen production," *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017.
- [47] M. A. Zabara and B. Ulgut, "Electrochemical Impedance Spectroscopy based voltage modeling of lithium Thionyl Chloride (Li\SOCl₂) primary battery at arbitrary discharge," *Electrochim. Acta*, 2020.
- [48] J. Patrício, Y. Kalmykova, P. E. O. Berg, L. Rosado, and H. Åberg, "Primary and secondary battery consumption trends in Sweden 1996-2013: Method development and detailed accounting by battery type," *Waste Manag.*, 2015.
- [49] N. Sahrudin and A. Ponniran, "Life Cycle Assessment And Performances of Revived Industrial Lead-Acid Batteries Through Regeneration Technology : Regeneration Technology," 2020.
- [50] S. Sundararagavan and E. Baker, "Evaluating energy storage technologies for wind power integration," *Sol. Energy*, 2012.
- [51] A. M. Bernardes, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, "Recycling of batteries: A review of current processes and technologies," *J. Power Sources*, 2004.
- [52] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009.
- [53] Y. Yu, J. Mao, and C. Li, "Historical evolution of lead-acid battery system and its relationship with external environment based on the composite flow," *Sci. Total Environ.*, 2020.
- [54] J. Lach, K. Wróbel, J. Wróbel, P. Podsadni, and A. Czerwiński, "Applications of carbon in lead-acid batteries: a review," *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019.
- [55] H. Pan, Y. Geng, H. Dong, M. Ali, and S. Xiao, "Sustainability evaluation of secondary lead production from spent lead acid batteries recycling," *Resour. Conserv. Recycl.*, 2019.
- [56] V. Naresh, U. Bhattacharjee, and S. K. Martha, "Boron doped graphene nanosheets as negative electrode additive for high-performance lead-acid batteries and ultracapacitors," *J. Alloys Compd.*, 2019.
- [57] H. Hao, Z. Liu, F. Zhao, Y. Geng, and J. Sarkis, "Material flow analysis of lithium in China," *Resour. Policy*, 2017.
- [58] M. Oswal, J. Paul, and R. Zhao, "A Comparative Study of Lithium-Ion Batteries.," *Univ. South. Calif.*, 2010.
- [59] V. G. Lacerda, A. B. Mageste, I. J. B. Santos, L. H. M. da Silva, and M. do C. H. da Silva, "Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems,"

J. Power Sources, 2009.

- [60] X. Lu *et al.*, “Advanced intermediate-temperature Na-S battery,” *Energy Environ. Sci.*, 2013.
- [61] D. Kumar, S. K. Rajouria, S. B. Kuhar, and D. K. Kanchan, “Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review,” *Solid State Ionics*, 2017.
- [62] F. Yu *et al.*, “Aqueous alkaline–acid hybrid electrolyte for zinc-bromine battery with 3V voltage window,” *Energy Storage Mater.*, 2019.
- [63] X. Z. Yuan *et al.*, “A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 13, pp. 6599–6638, 2019.
- [64] H. R. Jiang, J. Sun, L. Wei, M. C. Wu, W. Shyy, and T. S. Zhao, “A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery,” *Energy Storage Mater.*, 2020.
- [65] C. Fujimoto, S. Kim, R. Stains, X. Wei, L. Li, and Z. G. Yang, “Vanadium redox flow battery efficiency and durability studies of sulfonated Diels Alder poly(phenylene)s,” *Electrochem. commun.*, 2012.
- [66] F. Zhong, M. Yang, M. Ding, and C. Jia, “Organic Electroactive Molecule-Based Electrolytes for Redox Flow Batteries: Status and Challenges of Molecular Design,” *Frontiers in Chemistry*. 2020.
- [67] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, and U. S. Schubert, “Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials,” *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017.
- [68] M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, and A. Mousa, “Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery—A Review,” *ChemSusChem*. 2016.
- [69] Y. Zhao, L. Liu, X. Qiu, and J. Xi, “Revealing sulfuric acid concentration impact on comprehensive performance of vanadium electrolytes and flow batteries,” *Electrochim. Acta*, 2019.
- [70] F. Pan and Q. Wang, “Redox species of redox flow batteries: A review,” *Molecules*. 2015.
- [71] Z. Li and Y. C. Lu, “Material Design of Aqueous Redox Flow Batteries: Fundamental Challenges and Mitigation Strategies,” *Advanced Materials*. 2020.
- [72] M. Park, J. Ryu, and J. Cho, “Nanostructured Electrocatalysts for All-Vanadium Redox Flow Batteries,” *Chemistry - An Asian Journal*. 2015.
- [73] J. Zhang *et al.*, “Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, 2011.
- [74] Y. Shi *et al.*, “Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review,” *Applied Energy*. 2019.
- [75] C. Noh, Y. Chung, and Y. Kwon, “Organometallic redox flow batteries using

- iron triethanolamine and cobalt triethanolamine complexes,” *J. Power Sources*, 2020.
- [76] “Enhanced Performance of Ti/Mn Redox Flow Battery,” *ECS Meet. Abstr.*, 2017.
- [77] C. Bae, E. P. L. Roberts, M. H. Chakrabarti, and M. Saleem, “All-chromium redox flow battery for renewable energy storage,” *Int. J. Green Energy*, 2011.
- [78] N. Kocyigit, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, “A novel vanadium/cobalt redox couple in aqueous acidic solution for redox flow batteries,” *Int. J. Energy Res.*, 2020.
- [79] Y. Zeng, Z. Yang, F. Lu, and Y. Xie, “A novel tin-bromine redox flow battery for large-scale energy storage,” *Appl. Energy*, 2019.
- [80] K. Amini and M. D. Pritzker, “Life-cycle analysis of zinc-cerium redox flow batteries,” *Electrochim. Acta*, 2020.
- [81] Y. K. Zeng, T. S. Zhao, X. L. Zhou, L. Wei, and Y. X. Ren, “A novel iron-lead redox flow battery for large-scale energy storage,” *J. Power Sources*, vol. 346, pp. 97–102, Apr. 2017.
- [82] P. Peljo, D. Lloyd, N. Doan, M. Majaneva, and K. Kontturi, “Towards a thermally regenerative all-copper redox flow battery,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014.
- [83] J. Rubio-Garcia *et al.*, “Hydrogen/manganese hybrid redox flow battery,” *J. Phys. Energy*, vol. 1, no. 1, p. 015006, 2018.
- [84] A. A.-S. Canan Acar, Martin Agelin-Chaab, Christos Agrafiotis, Pouria Ahmadi, Haider Ali, Amine Allouhi, Ali Almansoori, Fethi Aloui, Şengül Alpay-Karaoğlu, “(Comprehensive Energy Systems).pdf.” .
- [85] P. F. Wang, Y. Bin Niu, and Y. G. Guo, *Nanostructures and nanomaterials for sodium batteries*. 2019.
- [86] D. L. (Editor E. Thomas B. Reddy (Editor), *LINDEN’S HANDBOOK OF BATTERIES*. 2008.
- [87] S. E. KABLAN, “Sefuraksim Aksetil’in Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi ve elektroanalitik Yöntemlerle Farmasötik Preparatlardan Analizi,” *Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 2015.
- [88] B. KIR, “Yalin Ve Modifiye Edilmiş Elektrotlar Kullanılarak Bakir(II) İyonunun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi,” *Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 2017.
- [89] R. P. and A. M. A. Rajender Boddula, Inamuddin, *Rechargeable Batteries History, Progress, and Applications*. 2020.
- [90] C. Zhang, Y. L. Wei, P. F. Cao, and M. C. Lin, “Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018.

- [91] A. K. M. Ahasan Habib, S. M. A. Motakabber, and M. I. Ibrahimy, "A Comparative Study of Electrochemical Battery for Electric Vehicles Applications," in *2019 IEEE International Conference on Power, Electrical, and Electronics and Industrial Applications, PEEIACON 2019*, 2019.
- [92] P. C. Butler, P. A. Eidler, P. G. Grimes, S. E. Klassen, and R. C. Miles, "Zinc/Bromine Batteries," in *Handbook of Batteries*, 2001.
- [93] D. Pavlov, "Lead-acid batteries : science and technology : a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product / Detchko Pavlov." p. 643, 2011.
- [94] EDN Series for Design Engineers, *Rechargeable batteries applications handbook*. 1998.
- [95] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, and Y. M. Volkovich, "Electrochemical Power Sources_ Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors," *Wiley*, 2015.
- [96] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*. 2001.
- [97] T. M. Letcher, *Storing Energy: With Special Reference to Renewable Energy Sources*. 2016.
- [98] B. R. Chalamala, T. Soundappan, G. R. Fisher, M. R. Anstey, V. V. Viswanathan, and M. L. Perry, "Redox flow batteries: An engineering perspective," *Proc. IEEE*, 2014.
- [99] C. Glaize and S. Geniès, *Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems*. 2013.
- [100] C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, and T. M. Lim, *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*. 2014.
- [101] A. M. A. (editor) Rajender Boddula (editor), Inamuddin (editor), *Zinc Batteries_ Basics, Development and Applications (2020, Wiley-Scrivener) - libgen.lc.pdf* .
- [102] Z. Zhang and S. S. Zhang, *Rechargeable batteries Materials, Technologies and New Trends*, vol. 36, no. 6. 2015.
- [103] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *principles of instrumental analysis sixth edition*. 2007.
- [104] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. 2014.
- [105] M. Gençten, H. Gürsu, and Y. Şahin, "Electrochemical investigation of the effects of V(V) and sulfuric acid concentrations on positive electrolyte for vanadium redox flow battery," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 9868–9875, Jun. 2016.
- [106] M. Gencten, H. Gursu, and Y. Sahin, "Anti-precipitation effects of TiO₂ and TiOSO₄ on positive electrolyte of vanadium redox battery," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25608–25618, Oct. 2017.

- [107] A. Trovò, W. Zamboni, and M. Guarnieri, "Multichannel Electrochemical Impedance Spectroscopy and equivalent circuit synthesis of a large-scale vanadium redox flow battery," *J. Power Sources*, vol. 493, p. 229703, May 2021.
- [108] P. Rao and S. Jayanti, "Influence of electrode design parameters on the performance of vanadium redox flow battery cells at low temperatures," *J. Power Sources*, vol. 482, p. 228988, Jan. 2021.
- [109] M. GENÇTEN, "Investigation the Effects of Boehmite and Gibbsite on the Electrochemical Behaviours of Gel-VRLA Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 11741–11751, Dec. 2018.
- [110] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Sahin, "Electrochemical formation of molybdenum phosphate on a pencil graphite electrode and its potential application for the detection of phosphate ions," *Anal. Methods*, vol. 10, no. 35, pp. 4282–4291, 2018.
- [111] B. J. Inkson, "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 2016.
- [112] D. K. Gosser, "Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms," *Synth. React. Inorg. Met. Chem.*, vol. 24, no. 7, pp. 1237–1238, 1994.
- [113] Selda Daldal, "Siklik Ketonların Çeşitli Aminlerle Aynı Elektorimyasal Hücrede Camsı Karbon Elektrot Üzerinde Ve Susuz Ortamdaki İndirgen Aminasyon Reaksiyonlarının Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi," *Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 2010.
- [114] Q. Ma *et al.*, "Pore-scale investigation of reactive transfer process in a deep eutectic solvent (DES) electrolyte-based vanadium-iron redox flow battery," *Electrochim. Acta*, vol. 353, p. 136486, Sep. 2020.
- [115] J. D. Milshtein, K. M. Tenny, J. L. Barton, J. Drake, R. M. Darling, and F. R. Brushett, "Quantifying Mass Transfer Rates in Redox Flow Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 11, pp. E3265–E3275, May 2017.
- [116] Q. Xu and T. S. Zhao, "Determination of the mass-transport properties of vanadium ions through the porous electrodes of vanadium redox flow batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 26, p. 10841, 2013.
- [117] X. You, Q. Ye, and P. Cheng, "The Dependence of Mass Transfer Coefficient on the Electrolyte Velocity in Carbon Felt Electrodes: Determination and Validation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 11, pp. E3386–E3394, Jun. 2017.
- [118] T. Y. Ertugrul, J. T. Clement, Y. A. Gandomi, D. S. Aaron, and M. M. Mench, "In-situ current distribution and mass transport analysis via strip cell architecture for a vanadium redox flow battery," *J. Power Sources*, vol. 437, p. 226920, Oct. 2019.

Konferans Bildirileri

1. Koçyiğit Nilüfer, Gençten Metin, Şahin Mutlu, Şahin Yücel (2019). Electrochemical Behaviour of Graphite Based Electrode in Co(II)/Cr(III) Based Redox Flow Battery. World Energy Strategies Congress and Exhibition, 205-208. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
2. Koçyiğit Nilüfer, Gençten Metin, Şahin Mutlu, Şahin Yücel (2019). Farklı Derisimlerdeki Vanadyum(III) Çözeltisinin Asidik Ortamda Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. 31. Ulusal Kimya Kongresi, 169 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
3. Koçyiğit Nilüfer, Gençten Metin, Şahin Mutlu, Şahin Yücel (2020). Karbon Esaslı Elektrodun Ce(III) Çözeltisinde Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. GAPYENEV-2020 II. International Renewable Energy and Energy Efficiency Congress (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
4. Koçyiğit Nilüfer, Gençten Metin, Şahin Yücel (2021). Investigation of Electrochemical Behavior of Fe(II) With Carbon-Based Electrodes in Redox Flow Batteries. 3. Ulusal Karbon Konferansı (3. UKK) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

Makaleler

1. N. Kocyigit, M. Gencten, M. Sahin, Y. Sahin, A novel vanadium/cobalt redox couple in aqueous acidic solution for redox flow batteries, Int. J. Energy Res. (2020). doi:10.1002/er.4938.
2. N. Kocyigit, M. Gencten, M. Sahin, Y. Sahin, Chrome and cobalt-based novel electrolyte systems for redox flow batteries, Int. J. Energy Res. (2020). doi: 10.1002/er.5546.
3. N. Kocyigit, M. Gencten, M. Sahin, Y. Sahin, A novel electrolytes for redox flow batteries: cerium and chromium couples in aqueous system, Int. J. Energy Res. (2021). 10.1002/er.6850.
4. N. Kocyigit, M. Gencten, Y. Sahin, Researching novel electrolyte of manganese/cobalt redox flow battery in aqueous sulfuric acid solution, (Hazırlık aşamasında).
5. N. Kocyigit, M. Gencten, Y. Sahin, New generation aqueous redox flow battery containing of tin and cobalt ion pair in sulfuric acid media, (Hazırlık aşamasında).
6. N. Kocyigit, M. Gencten, Y. Sahin, Redox flow batteries, consisting of Fe(II) and co(II) ion pairs soluble in aqueous acidic media, (Hazırlık aşamasında).

Projeler

1. Proje Yürütücüsü: Yücel Şahin, Proje Kodu: FDK-2019-3660, Proje Birimi: YTÜ Bilimsel Arastırma Projesi, Proje Adı: Redoks Akışkan Bataryalarda Grafen Elektrotlar, Arastırıcı: Nilüfer Koçyiğit, 16/09/2019.