

**KARBON BAZLI ELEKTROTLAR YÜZEYİNDE
VANADYUM (III) / VANADYUM (II) REDOKS ÇİFTLERİ
İÇİN BAKIR, BİZMUT, KALAY VE ANTIMON
NANOPARTİKÜL YAPISINDA ELEKTROKATALİZÖR
BİRİKTİRİLMESİ**

**ELECTROCATALYST DEPOSITION IN COPPER,
BISMUTH, TIN ANTIMONY NANOPARTICLES
STRUCTURE FOR VANADIUM (III) / VANADIUM (II)
REDOX COUPLE ON THE SURFACE OF CARBON BASED
ELECTRODE**

NIYAZI ÖZÇELİK

PROF. DR KADİR PEKMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2021

Niyazi ÖZÇELİK'in hazırladığı “Karbon bazlı elektrotlar yüzeyinde Vanadyum(III)/Vanadyum(II) redoks çiftleri için bakır, bizmut, kalay ve antimon nanopartikül yapısında elektrokatalizör biriktirilmesi” başlıklı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Başkan

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Danışman

Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye

Prof. Dr. Ahmet Nedim AY

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN

Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak / /..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Kıymetli Eşim ve Canım Kızıma...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak

hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

___ / ___ / 2021

NİYAZI ÖZÇELİK

YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

..... / /.....

(İmza)

NİYAZİ ÖZÇELİK

ÖZET

KARBON BAZLI ELEKTROTLAR YÜZEYİNDE VANADYUM (III) / VANADYUM (II) REDOKS ÇİFTLERİ İÇİN BAKIR, BİZMUT, KALAY VE ANTİMON NANOPARTİKÜL YAPISINDA ELEKTROKATALİZÖR BİRİKTİRİLMESİ

Niyazi ÖZÇELİK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Ocak 2021, 125 sayfa

ÖZET

Vanadyum redoks akış bataryaları (VRAB); yenilenebilir enerji kaynakları ile kullanılabilir, şarj-deşarj verimlerinin yüksek olması, bakım ihtiyacının az olması ve çevreye zararlı atık içermediği için popüler enerji depolama sistemlerinden birisidir. VRAB’ında V^{3+}/V^{2+} redoks çiftinin reaksiyon basamağı yavaştır ve hızlandırılması için elektrokatalize ihtiyaç duyar.

İlk kez bu çalışmada, V^{3+}/V^{2+} redoks çiftinin reaksiyonunu katalizlemek için ikili, üçlü ve dördü metal iyonu içeren alaşım elektrokatalizörler kullanıldı. Bu amaç için antimon oksit, bakır sülfat, bizmut oksit ve kalay sülfat bileşikleri metal iyonu kaynağı olarak kullanıldı.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında $VOSO_4$ ’ın tekli metal iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinde elektrokimyasal performansları incelendi. Daha sonra, $VOSO_4$ ’ın ikili ($Bi^{3+}-Cu^{2+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sn^{2+}$, $Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Cu^{2+}-Sn^{2+}$ ve $Sb^{3+}-Sn^{2+}$), üçlü ($Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$, $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$ ve $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sn^{2+}$) ve dördü ($Bi^{3+}-Cu^{2+}-$

Sb³⁺-Sn²⁺) metal iyonu içeren H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak V³⁺/V²⁺ redoks çifti için elektrokimyasal davranışı çalışıldı.

Grafit elektrot yüzeyine biriktirilmiş, tekli, iki, üç ve dört metal iyonu içeren alaşım elektrokatalizörler; Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Ayırmalı X ışınları spektroskopisi (EDX), X ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum redoks akış bataryası, elektrokatalizör, alaşım, enerji depolama, metal

ABSTRACT

ELECTROCATALYST DEPOSITION IN COPPER, BISMUTH, TIN ANTIMONY NANOPARTICLES STRUCTURE FOR VANADIUM (III) / VANADIUM (II) REDOX COUPLE ON THE SURFACE OF CARBON BASED ELECTRODE

Niyazi ÖZÇELİK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

January 2021, 125 pages

Vanadium redox flow batteries (VRAB); it is one of popular energy storage systems because it is used with renewable energy sources, has high charge-discharge efficiency, low maintenance requirement and doesn't contain harmful waste to environment. In VRAB, the reaction step of V^{3+}/V^{2+} redox couple is slow and requires electrocatalysis to accelerate.

For the first time in this work, alloy electrocatalysts containing binary, ternary and quaternary metal ions were used to catalyze the reaction of V^{3+}/V^{2+} redox couple. For these purpose, antimony oxide, copper sulphate, bismuth oxide and tin sulphate compounds were used as metal ion sources.

Electrochemical performance of $VOSO_4$ in H_2SO_4 solution containing a single metal ion in the range of 0.4 V to -1.0 V were examined with cyclic voltammetry technique. Next, the electrochemical behavior of V^{3+}/V^{2+} redox couple was studied using H_2SO_4 solution containing $VOSO_4$'s binary ($Bi^{3+}-Cu^{2+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sn^{2+}$, $Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Cu^{2+}-Sn^{2+}$ and $Sb^{3+}-Sn^{2+}$), ternary ($Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$, $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$ and $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sn^{2+}$), quaternary ($Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$) metal ions.

Alloy electrocatalysts containing single, binary, ternary and quaternary metal ions deposited on graphite electrode surface was characterized using Scanning Electron

Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Keywords: Vanadium redox flow battery, electrocatalyst, alloy, energy storage, metal

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi boyunca bilgi ve deneyimini esirgemeyen, laboratuvarının kapılarını bana açan ve elinden geldiği ölçüde yanımda olmaya çalışan değerli hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**'e,

Akademi hayatımın oluşmasında büyük emeği olan değerli hocam **Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN**'a,

Deneysel süreçte yardımlarını esirgemeyen ve sorularıma sabırla cevap veren **Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN** ve **Öğr. Gör. Erhan KARACA**'ya,

Hacettepe Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalından **Arş.Gör. Dr. Melek GÜÇÖĞLU**'na,

Desteği ve dostluğunu her zaman hissettiren arkadaşım **Emrah POLAT**'a,

Bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem **Emine ÖZÇELİK** ve babam **Kasım ÖZÇELİK**'e ve kardeşim **Ahmet Tolga ÖZÇELİK**'e,

Çalışma süreci boyunca her zaman yanımda olarak gösterdiği sevgi ve destek için eşim **Sakine BAYSAL ÖZÇELİK**'e,

Varlığıyla neşe ve motivasyon kaynağım olan biricik kızım **Cemre Nisa ÖZÇELİK**'e,

Sonsuz teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iiiv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Lityum İyon Bataryası	4
2.2. Kurşun Asit Bataryası.....	5
2.3. Sodyum-Sülfür bataryası	6
2.4. Redoks Akış Bataryası	8
2.4.1 Demir/Krom akış bataryası.....	9
2.4.2 Tüm-Vanadyum akış bataryası	9
2.4.3 Vanadyum/Brom akış bataryası	10
2.4.4 Metalik anotlar ile hibrit akış bataryaları	10
2.4.5. Sulu organik elektrolitler içeren organik akış batarya.....	12
2.4.6 Sulu çözelti içermeyen organometalik akış bataryası.....	13
2.5 Vanadyum redoks akış bataryası	14
2.5.1 Elektrolit	15
2.5.2 Membran bileşeni	16
2.5.3 Elektrot bileşeni.....	17
2.6 Katalizör ve Elektrot Materyalleri	18
2.6.1 Modifiye edilmiş karbon ve grafit malzemeler	18
2.6.2 Basit metal biriktirme	20
2.6.3. Metal oksit biriktirme	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	23
3.2 Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar	23
3.3 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	23

3.4 Kullanılan Yöntemler	24
3.4.1 Dönüşümlü Voltametri	24
3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX)	27
3.4.3 X ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	29
3.4.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	29
3.4.5 Gerilim Kontrollü Kulometri.....	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. VOSO ₄ 'ın H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçerisindeki Dönüşümlü Voltametik Davranışı	32
4.1.1. VOSO ₄ 'ın Sb ³⁺ içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametik Davranışı.....	35
4.1.2. VOSO ₄ 'ın Cu ²⁺ içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametik Davranışı	38
4.1.3. VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametik Davranışı	41
4.1.4. VOSO ₄ 'ın Sn ²⁺ içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametik Davranışı.....	44
4.1.5. VOSO ₄ 'ın İki Farklı Metal İyonu İçeren Çözeltideki Elektrokimyasal Davranışı....	48
4.1.6. VOSO ₄ 'ın Üçlü Farklı Metal İyonu İçeren Çözeltideki Elektrokimyasal Davranışı	50
4.1.7. VOSO ₄ 'ın Dört Farklı Metal İyonu İçeren Çözeltideki Elektrokimyasal Davranışı.	52
4.2. Grafit ve metal biriktirilmiş Grafit Elektrotların Taramalı Elektron Mikroskopi ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDX) ile Karakterizasyonu	55
4.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	71
4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Deneysel Sonuçları.....	74
4.4.1 VOSO ₄ 'ın Tekli (Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺) İyonları Varlığında EES Davranışı.....	74
4.4.2 VOSO ₄ 'ın İkili (Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺) İyonları Varlığında EES Davranışı.....	82
4.4.3 VOSO ₄ 'ın Üçlü (Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺) İyonları Varlığında EES Davranışı.....	90
4.4.4 VOSO ₄ 'ın Dörtlü (Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺) İyonları Varlığında EES Davranışı.....	98
5. YORUM	107
6. KAYNAKLAR.....	110
7.EKLER	117
EK 1 – Tekli Metal İyonu H ₂ SO ₄ Çözeltilerinin 0.4 V ile -1.0 V Aralığında.....	117
Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları	117
EK 2 – XPS Analizleriyle Hesaplanan Element Yüzdeleri.....	119
EK 3 – Etik Kurul İzin Formu	121

EK 4 – Tezden Türetilmiş Yayınlar	122
EK 5- Tezden Türetilmiş Bildiriler	123
EK 6- Tez Çalışması Orjinallik Raporu	124
ÖZGEÇMİŞ.....	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lityum-iyon pilinin genel gösterimi	4
Şekil 2.2. Kurşun- asit bataryasının genel gösterimi	5
Şekil 2.3. Na-S bataryasının genel şeması	7
Şekil 2.4. Çeşitli redoks çiftlerinin standart gerilimi	10
Şekil 2.5. Şarj/Deşarj Anında Vanadyum Redoks Akış Batarya Sisteminin Genel Görünümü ve Elektrolit Çözeltilerinin Renkleri	15
Şekil 3.1. Dönüşümlü bir voltametrik deneyde gerilim zaman uyarma sinyali	24
Şekil 3.2. Tersinir bir redoks tepkimesi için tipik dönüşümlü voltamogram üzerinde ileri tarama, geri tarama, katodik pik gerilimi (E_{pk}), anodik pik gerilimi, katodik pik akımı (i_{pk}), anodik pik akımı (i_{pa}) gösterimi	25
Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) cihazının genel bileşenleri	28
Şekil 3.4. Elektrokimyasal Empedans spektroskopisinde kullanılan eşdeğer devre modeli ve ideal bir Nyquist eğrisi	30
Şekil 3.5. Elektrokimyasal Empedans spektroskopisinde kullanılan ve ideal bir Bode eğrisi	31
Şekil 4.1 (a) H_2SO_4 boş çözeltisinin ve (b) $VOSO_4$ 'ın H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($C_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$).....	32
Şekil 4.2. $VOSO_4$ 'ın H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) genişletilmiş akım skalasında $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($C_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$).....	33
Şekil 4.3 $VOSO_4$ 'ın H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme ve geri döngüde yükseltgenme pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($C_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$ ve $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$)	34
Şekil 4.4. $VOSO_4$ 'ın Sb^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($C_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $C_{VOSO_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $C_{Sb^{3+}} = 0.005 \text{ M}$).....	35
Şekil 4.5. $VOSO_4$ 'ın Sb^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+}	

indirgenme ve geri döngüde yükseltgenme pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$ ve $c_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{Sb^{3+}} = 0.005 \text{ M}$)	36
Şekil 4.6. $VOSO_4$ 'ın Cu^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{Cu^{2+}} = 0.005 \text{ M}$).....	39
Şekil 4.7. $VOSO_4$ 'ın Cu^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme ve geri döngüde yükseltgenme pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{Cu^{2+}} = 0.005 \text{ M}$).....	40
Şekil 4.8. $VOSO_4$ 'ın Bi^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{Bi^{3+}} = 0.005 \text{ M}$)	42
Şekil 4.9. $VOSO_4$ 'ın Bi^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme ve geri döngüde yükseltgenme pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{Bi^{3+}} = 0.005 \text{ M}$).....	43
Şekil 4.10. $VOSO_4$ 'ın Sn^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{Sn^{2+}} = 0.005 \text{ M}$).....	45
Şekil 4.11. $VOSO_4$ 'ın Sn^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme ve geri döngüde yükseltgenme pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{Sn^{2+}} = 0.005 \text{ M}$).....	46
Şekil 4.12. $VOSO_4$ 'ın iki farklı M^{n+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltilerinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{M^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)	48
Şekil 4.13. $VOSO_4$ 'ın üçlü M^{n+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltilerinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{M^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)	51

Şekil 4.14. VOSO ₄ 'ın dörtlü M ⁿ⁺ iyonu içeren H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.50 M ve C _{Mⁿ⁺} = 0.005 M)	53
Şekil 4.15. a) Çıplak grafit elektrot b) 5 mM Bi ³⁺ çözeltisinde 600 s süreyle Bi biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü (15.000 büyütme; 2.0 µm skala) c) Aynı SEM görüntüsünde alınmış EDX Bi haritalama.....	55
Şekil 4.16. 600 s süreyle elektrokimyasal olarak Bi biriktirilmiş grafit yüzeyinde EDX analiz noktaları	56
Şekil 4.17. 600 s elektrokimyasal Bi biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumu a) Spektrum 27 b) Spektrum 28 c) Spektrum 29 d) Spektrum 30.....	57
Şekil 4.18. 5 mM Bi ³⁺ çözeltisinde 1200 s süreyle Bi biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 µm skala b) 15.000 büyütme; 2 µm skala c) SEM görüntüsünde alınmış EDX Bi haritalama.....	58
Şekil 4.19. 1200 s elektrokimyasal Bi biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 3 b) Spektrum 4.....	60
Şekil 4.20. 5 mM Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 µm skala b) 15.000 büyütme; 2 µm skala c) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sb haritalama d) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sn haritalama	61
Şekil 4.21. 1200 s süreyle elektrokimyasal olarak Sb ve Sn biriktirilmiş grafit yüzeyinde EDX analiz noktaları	62
Şekil.4.22. 1200 s elektrokimyasal Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 6 b) Spektrum 10	63
Şekil 4.23. 5 mM Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 µm skala b) 15.000 büyütme; 2 µm skala	63
Şekil 4.24. 5 mM Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun c) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sb haritalama d) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sn haritalama e) SEM görüntüsünde alınmış EDX Cu haritalama	64
Şekil 4.25. 1200 s elektrokimyasal Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan EDX analiz noktaları	65

Şekil 4.26. 1200 s süreyle elektrokimyasal Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 12 b) Spektrum 14	66
Şekil 4.27 5 mM Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 µm skala b) 15.000 büyütme; 2 µm skala	65
Şekil 4.28. 5 mM Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun c) SEM görüntüsünde alınmış EDX Bi haritalama d) SEM görüntüsünde alınmış EDX Cu haritalama e) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sb haritalama f) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sn haritalama	66
Şekil 4.29. 1200 s elektrokimyasal Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan EDX analiz noktaları	69
Şekil 4.30. 1200 s elektrokimyasal Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 21 b) Spektrum 24	72
Şekil 4.31 Grafit levha ve grafit levha üzerine biriktirilmiş Bi, Cu, Sb, Sn metallerine ait a) düşük b) yüksek ayırmalı X-ışınları Fotoelektron Spektrumu (XPS)	73
Şekil 4.32. VOSO ₄ 'ın farklı metal iyonu içeren çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q))	74
Şekil 4.33. VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP - gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{M_{n+}} = 0.005 M)	75
Şekil 4.34 VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarını içeren iyonlarını içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP - gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{M_{n+}} = 0.005 M)	75
Şekil 4.35. VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{M_{n+}} = 0.005 M)	79
Şekil 4.36. VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{M_{n+}} = 0.005 M)	79
Şekil 4.37. VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{M_{n+}} = 0.005 M)	79

Şekil 4.38. VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.50 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	80
Şekil 4.39. VOSO ₄ 'ın tekli Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.50 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	81
Şekil 4.40. VOSO ₄ 'ın İkili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	82
Şekil 4.41. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Bode eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	83
Şekil 4.42. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	84
Şekil 4.43. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	85
Şekil 4.44. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	88
Şekil 4.45. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	90
Şekil 4.46. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	88
Şekil 4.47. VOSO ₄ 'ın ikili Bi ³⁺ -Cu ²⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sn ²⁺ , Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Cu ²⁺ -Sn ²⁺ ve Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	89
Şekil 4.48. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, C _{VOSO₄} = 0.5 M ve C _{Mn+} = 0.005 M)	91

Şekil 4.49. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	91
Şekil 4.50 VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	92
Şekil 4.51. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	93
Şekil 4.52. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	97
Şekil 4.53. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	95
Şekil 4.54. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	99
Şekil 4.55. VOSO ₄ 'ın üçlü Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ , Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ , Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ ve Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	97
Şekil 4.56. VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M)	99
Şekil 4.57. VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Bode eğrileri	99
Şekil 4.58. VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{Mⁿ⁺} = 0.005M) 100	100
Şekil 4.59. VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{Mⁿ⁺} = 0.005M) ...	101
Şekil 4.60. VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.5 M ve c _{M_n⁺} = 0.005 M).102	102

- Şekil 4.61.** VO_2^+ 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)..102
- Şekil 4.62.** VO_2^+ 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)104
- Şekil 4.63.** VO_2^+ 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)...105
- Şekil 4.64.** VO_2^+ 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$) 110
- Şekil 7.1.** Sb^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$ ve $c_{\text{Sb}^{3+}} = 0.005 \text{ M}$)..... 117
- Şekil 7.2.** Cu^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$ ve $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$) 117
- Şekil 7.3.** Bi^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$ ve $c_{\text{Bi}^{3+}} = 0.005 \text{ M}$)..... 118
- Şekil 7.4.** Sn^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$ ve $c_{\text{Sn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)..... 118

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 2.1.** Basit inorganik iyon redoks türlerinin bir özeti. SHE, standart hidrojen elektrodu; SCE, doymuş kalomel elektrot 13
- Çizelge 4.1.** VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk}, ΔE_p değerleri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M) 37
- Çizelge 4.2.** VOSO₄'ın Sb³⁺ iyonu iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk}, ΔE_p değerleri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.50 M ve c_{Sb³⁺} = 0.005 M) 40
- Çizelge 4.3.** VOSO₄'ın Cu²⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk}, ΔE_p değerleri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.50 M ve c_{Cu²⁺} = 0.005 M) 43
- Çizelge 4.4.** VOSO₄'ın Bi³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk}, ΔE_p değerleri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.50 M ve c_{Sb³⁺} = 0.005 M) 46
- Çizelge 4.5** VOSO₄'ın Sn²⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk}, ΔE_p değerleri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.50 M ve c_{Sn²⁺} = 0.005 M) 49

Çizelge 4.6 VOSO ₄ 'ın Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonu içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V ³⁺ /V ²⁺ indirgenme (i _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i _{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E _{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i _{pa} /i _{pk} , ΔE _p değerleri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{Sn²⁺} = 0.005 M)	50
Çizelge 4.7. VOSO ₄ 'ın iki farklı metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V ³⁺ /V ²⁺ indirgenme (i _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i _{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E _{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i _{pa} /i _{pk} , ΔE _p değerleri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{Mⁿ⁺} = 0.005 M)	52
Çizelge 4.8. VOSO ₄ 'ın üç farklı metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V ³⁺ /V ²⁺ indirgenme (i _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i _{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E _{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i _{pa} /i _{pk} , ΔE _p değerleri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{Mⁿ⁺} = 0.005 M)	55
Çizelge 4.9. VOSO ₄ 'ın dört farklı metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ çözeltisinin içerisindeki 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V ³⁺ /V ²⁺ indirgenme (i _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i _{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E _{pa}) pik gerilimleri ve i _{pa} /i _{pk} , ΔE _p değerleri (c _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{VOSO₄} = 0.50 M ve c _{Mⁿ⁺} = 0.005 M).....	57
Çizelge 4.10. VOSO ₄ 'ın tekli metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	79
Çizelge 4.11. VOSO ₄ 'ın tekli metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	81
Çizelge 4.12. VOSO ₄ 'ın tekli metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	83
Çizelge 4.13. VOSO ₄ 'ın tekli metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	85

Çizelge 4.14. VOSO ₄ 'ın ikili metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	87
Çizelge 4.15. VOSO ₄ 'ın ikili metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	89
Çizelge 4.16. VOSO ₄ 'ın ikili metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	91
Çizelge 4.17. VOSO ₄ 'ın ikili metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	93
Çizelge 4.18. VOSO ₄ 'ın üçlü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	96
Çizelge 4.19. VOSO ₄ 'ın üçlü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	97
Çizelge 4.20. VOSO ₄ 'ın üçlü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	100
Çizelge 4.21. VOSO ₄ 'ın üçlü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	102
Çizelge 4.22. VOSO ₄ 'ın dördü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri	104
Çizelge 4.23. VOSO ₄ 'ın dördü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	106

Çizelge 4.24. VOSO ₄ 'ın dörtlü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin - 0.4 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	108
Çizelge 4.25. VOSO ₄ 'ın dörtlü metal iyonu çifti içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin - 0.6 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R _s (C(R _{ct} Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri.....	110
Çizelge 4.26. VOSO ₄ 'ın tekli, ikili, üçlü ve dörtlü metal iyonu içeren H ₂ SO ₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP, -0.2 V, -0.4 V, -0.6 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen R _{ct} değerleri.....	111
Çizelge 7.1. Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ ve Sn ²⁺ iyonlarının H ₂ SO ₄ çözeltisinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki , indirgenme (E _{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (sıyırma) (E _{pa}) pik gerilimleri (C _{H₂SO₄} = 3.7 M, c _{Mⁿ⁺} = 0.005 M)	119
Çizelge 7.2. XPS spektrumlarından elde edilen element yüzey analizi	119

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Amper
c	Derişim
C	Kapasitans
cm	Santimetrte
E	Gerilim
E°	Standart Elektrot Gerilim
E _p	Pik Gerilimi
E _{pa}	Anodik Pik Gerilimi
E _{pk}	Katodik Pik Gerilimi
ΔE _p	Pik Gerilim Farkı
eV	Elektron Volt
i _p	Pik Akımı
i _{pa}	Anodik Pik Akımı
i _{pk}	Katodik Pik Akımı
J	Akım Yoğunluğu
M	molar
mA	Miliamper
mM	Milimolar
mV	Milivolt
nm	Nanometre
Q	Sabit Faz Elemanı
R	Direnç
R _s	Çözelti Direnci

R_{ct}	Yük Transfer Direnci
R_t	Toplam Direnç
R^2	Korelasyon Katsayısı
s	Saniye
V	Gerilim
v	Tarama Hızı
W	Watt
kWh	kiloWatt saat
TWh	teraWatt saat
χ^2	Ki Kare
Z	Empedans
Z'	Gerçek Empedans
Z''	Sanal Empedans

Kısaltmalar

AC	Alternatif Akım
CO ₂	Karbon Dioksit
CV	Dönüşümlü Voltametri
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
EES	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
HCl	Hidroklorik Asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
Li	Lityum
LIB	Lityum İyon Batarya
M	Metal
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NASA	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
OCP	Açık Devre Gerilimi
RAB	Redoks Akış Bataryası
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperdin-1-ol-oksil
VOSO ₄	Vanadil Sülfat
VRAB	Vanadyum Redoks Akış Bataryası
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışınları Kırınım Difraktometrisi

1. GİRİŞ

Artan insan nüfusundan dolayı enerji ihtiyacını karşılamak için mevcut enerji üretiminin 2050 yılına kadar iki katına ulaşacaktır. Günümüz toplumu sürdürülebilirlik probleminin çok daha da farkındadır. Küresel iklim değişikliği ve Dünya’da kısıtlı miktarda fosil kaynaklardan dolayı, enerji ihtiyacındaki artışı ani karbon dioksit (CO₂) emisyonu olmaksızın karşılanması gerekmektedir. Bu hedef doğrultusunda, yenilenebilir enerji kaynakları geçen on yıllarda popüler hale gelmiştir (Lewis 2007; Echeverría and Gass 2014).

Rüzgâr, güneş ve gelgit gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının tümü genellikle dağınık ve doğal olarak kesintilidir. Yenilenebilir enerjinin değişken doğasından dolayı, bu yenilenebilir enerji kaynaklarından en iyi biçimde faydalanmak için gelişmiş büyük ölçekli enerji depolama cihazları gerekmektedir. Mevcut enerji depolama kapasitesi dünya çapında tüketilen enerjinin sadece %1’ini depolayabilir. Dahası mevcut eğilim, yenilenebilir enerjinin yaygınlığını artırmak için şebeke ölçeğinde daha fazla enerji depolama cihazı gerekmektedir (Larcher et al. 2015).

Şarj edilebilen bataryalar, enerji depolamak için önemli sistemler olduğu keşfedilmiştir. Uygun batarya sistemleri lityum-iyon, nikel-metal hidrür, kurşun asit bataryası, akış bataryası ve sodyum-sülfür bataryası gibi sistemleri içermektedir. Bu sistemler içinde, redoks akış bataryasının (RAB) etkin biçimde kullanımının umut verici bir enerji depolama sistemi olarak görülmektedir. Çünkü, sabit sistemli uygulamalarda; modüler tasarım, esnek çalışma ve kolay muhafaza koşullarına sahiptir. RAB lar; depolama tankı, akış sistemi ve yığın hücresinden oluşan eşsiz bir yapısı bulunmaktadır. Enerjinin elektrot katmanlarıyla depolanan lityum iyon bataryalarının konfigasyonundan farklı olarak, RAB lar, elektrotlardan ayrılmış olan tankların içinde depolanan elektrolitin içerisinde çözülmüş aktif türler ile çalışmaktadır (Thaller 1976). Redoks akış batarya çalışırken, redoks aktif tür içeren sıvılar (anolit ve katolit) pompa ile gönderilir ve hücrelerin yarı kısımlarının her biri boyunca dolaştırılır. Elektrolitlerin elektrot boyunca akarken, kimyasal enerji ile elektrik enerjisi arasındaki dönüşüm oluşmaktadır (Skylas-Kazacos et al. 2011).

Redoks akış batarya son yıllarda büyük ölçekte uygulamalar için geliştirildi. Redoks akış batarya sistemleri megavat (MW) ölçüsünde enerji üretmişlerdir. Fakat, bu sistemlerden

hiçbiri yaygın biçimde ticarileşmemiştir. Redoks akış batarya için en ciddi problem, ünite enerji depolaması için yüksek maliyete sebep olan düşük enerji yoğunluğudur. Dahası, 1990'lardan beri enerji yoğunluğu %8-9 arasında artırılabilen lityum-iyon bataryalarla kıyaslandığında, redoks akış batarya alanındaki büyük sistemler yirmi yıldan fazla bir süredir neredeyse aynı enerji yoğunluğu sahiptir (Chiang 2010; Wang et al. 2013; Alotto et al. 2014).

Redoks aktif türler, redoks akış bataryalarda tüm performansa etki eden en önemli bileşendir. Enerji yoğunluğu açısından en önemli özellikleri, redoks gerilimi ve çözünürlüktür. Hücre gerilim, katodik ve anodik yarı hücrelerdeki aktif türlerin denge gerilimleri ile belirlenirken; kapasite, redoks reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısı ile artırılan çözünürlükle yani etkin derişimle saptanmaktadır. Geleneksel sulu çözelti içeren redoks akışbatarya sistemlerinde, redoks türleri çoğunlukla geçiş metali iyonları ve halojen iyonlarından oluşmaktadır. Geçtiğimiz yıllarda, sulu çözelti içermeyen redoks akış batarya sistemleri popüler bir hale geldi. Çünkü çeşitli redoks aktif türler ile geniş elektrokimyasal hücre gerilim penceresi elde edilmektedir (Liu and Zou 2018).

Bu çalışmada antimon, bakır, bizmut ve kalay metal iyonlarının tekli, ikili, üçlü ve dördü kombinasyonlarını içeren çözeltilerde elektrokimyasal yolla alaşım elektrokatalizörlerin eldesi amaçlanmıştır. Elektrokatalizörler için optimum koşullar belirlenmiş ve elde edilen elektrokatalizörlerin karakterizasyonu, Dönüşümlü Voltametri (CV), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) ve X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

İki yüz yıldan fazla bir süredir, sanayi toplumunun hızlı gelişimi düşük maliyete sahip olan fosil yakıt kaynaklarıyla sürdürülmektedir. Yüz milyonlarca yıl boyunca oluşan kaynaklar, kısa sürede önemli çevresel etkiler ile tüketilmektedir. Günümüzde, elektrik enerjisine duyulan ihtiyaç ise yıllık 20×10^3 TWh/yıl değerine ulaşmış ve bu oran her yıl 3 artmaktadır. Elektrik enerjisi genel olarak büyük oranda fosil yakıtlardan ve hidroelektrik ve nükleer enerji santrallerinden elde edilmektedir. Uzun süre boyunca bu enerji elde etme yöntemlerinin sürdürülebilir olmadığı gözükmemektedir. Özellikle sanayileşmiş ülkelerinde ihtiyaç duyduğu elektrik enerjisinin artışı sadece enerji boyutu ile kalmamakta aynı zamanda ise çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu yüzden, şuan elektrik enerjisi elde edilen yöntemler özellikle fosil yakıtların kullanımının çevreci yenilenebilir enerji elde etme yöntemleriyle yer değiştirmesi gerekmektedir (Alotto et al. 2014).

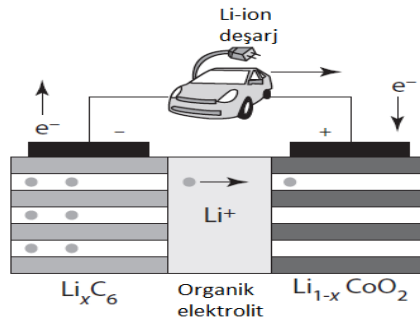
Geleneksel enerji santralleri haricinde; rüzgar, güneş ve diğer yenilenebilir enerji kaynakları sürekli değildir. Yani elektrik üretimi, zaman ve kaynakların iklimsel uygunluğa bağlıdır. Birincil enerji kaynaklarının farklı özelliklerle entegrasyonu, elektrik şebekesinin tasarımı, kontrolü ve yönetiminde daha fazla dikkat gerektirmektedir. Bu hedeflere ulaşmak için tasarlanmış olan geleneksel şebekeler genelde yeterli performansı sunamaz ve son araştırmalar bu kaynaklardan üretilen gücün %20'sini aşması durumunda şebekenin kararsız hale geldiği iddia edilmektedir (Alotto et al. 2014).

Şarj edilebilir bataryalar veya ikincil bataryalar, malzemelerden tekrar tekrar temiz enerji üretebilen ve elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren en başarılı teknolojidir. Elektrokimyasal redoks çiftlerinin yüzlercesi şarj edilebilir bataryalar oluşturmak için önerilmiştir. Günümüzde en yaygın şarj edilebilir bataryalar olarak lityum iyon, nikel metal hidrür, kurşun asit batarya, redoks akış batarya ve sodyum-sülfür batarya sistemlerinden oluşmaktadır. Farklı voltaj ve kapasite sergileyen bu pillerde yer alan temel elektrot reaksiyonlarını göstermektedir. Şarj edilebilir pillerin özellikleri, hem katot ve anotta bulunan aktif malzemelerin performansına hem de pil bileşenlerinin entegrasyon teknolojilerine bağlı olarak değişmektedir. Farklı tasarım konfigürasyonlarına sahip şarj edilebilir bataryalar (madeni para, silindirik veya prizmatik şekil, yığın vb.), temel olarak iki kategoride sınıflandırılabilen çok çeşitli uygulamalara güç sağlamak için geliştirilmiştir (Cheng et al. 2010).

2.1. Lityum İyon Bataryası

Şarj edilebilen lityum iyon bataryalar (LIB) çeşitli uygulamalarından dolayı en umut verici enerji depolama sistemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Lityum iyon bataryalar şu an Dünya’da cep telefonu, diz üstü bilgisayar ve dijital kameralar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Bugünkü pazar değeri on milyar dolarları aşmış haldedir. Geleceğin elektrikli araçları, hibrit elektrikli araçları ve ortaya çıkan akıllı şebekeler için önemli bir güç kaynağıdır. Şarj edilebilen lityum iyon bataryalar nikel-metal oksit, nikel-kadmiyum ve kurşun asit pillerden 2-3 kat daha fazla enerji yoğunluğuna ve 5-6 kat daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalar; uzun çevrim ömrü, düşük kendi kendine deşarj, yüksek çalışma gerilimi, geniş sıcaklık aralığı gibi birçok başka avantaja sahiptir. Günümüzde, yeniden şarj edilebilir lityum iyon bataryalar, farklı elektrot malzemeleri kullanılarak çeşitli şekillerde (örneğin, silindirik, bozuk para veya prizmatik şekiller) oluşturulabilirler.

Lityum iyon bataryalar, şarj/deşarj mekanizması, sallanan sandalye konseptine dayanmaktadır. Tipik bir lityum iyon batarya, lityum iyonu transferine izin veren ancak elektrotların doğrudan temasını önleyen elektrolit dolu bir ayırıcı ile bir katot ve bir anottan oluşmaktadır.



Şekil 2.1. Lityum-iyon pilinin genel gösterimi (Zhang et al.2018)

Batarya şarj olurken lityum katottan ayrışır ve anoda biriktirilir. Tersine durumda, lityum deşarj sırasında elektrolit yoluyla katoda eklenmektedir. Lityum iyonları şarj/deşarj sırasında anot ile katot arasında akarak kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini ve elektrokimyasal enerjinin pil içinde depolanması sağlanmaktadır.

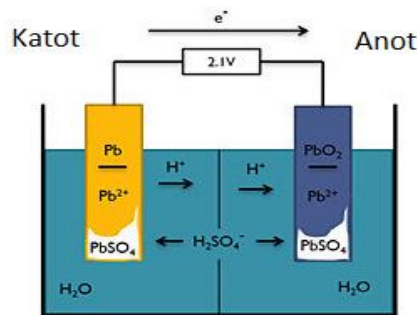
Şarj edilebilir lityum iyon batarya performansı, elektrotlarda lityum depolaması için kullanılan aktif malzemelere bağlıdır. Aktif malzemeler için temel gereksinimler yüksek tersinir kapasite, yapısal esneklik, kararlılık, hızlı lityum iyonu difüzyonu, uzun çevrim

ömrü, gelişmiş güvenlik, düşük maliyet ve çevreye zarar vermeyen materyal içermektedir. Ticari lityum iyon bataryalarda, katot olarak lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve son zamanlarda lityum demir posfat (LiFePO_4) gibi yüksek pozitif redoks gerilimine sahip lityum iyon konak malzemelerden yapılmaktadır. Grafit, düşük ve sabit çalışma gerilimi, uzun çevrim ömrü ve düşük maliyeti nedeniyle lityum iyon bataryalar için en çok tercih edilen ticari anot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Ji et al. 2011).

2.2. Kurşun Asit Bataryası

Kurşun asit bataryası, kurşun oksit (PbO_2) ve gözenekli kurşun sırasıyla katot ve anot malzemesi olarak kullanılır. Battery Council International tarafından hazırlanan bir rapora göre, %90'dan fazla geri dönüştürülebilen fakat çevreci olmayan kurşun kullanılmasına rağmen, kurşun asit bataryası en çevreci akü sistemidir (Battery Recycling). Hücre deşarj olduğunda, hem negatif hem de pozitif aktif malzemeler asit elektrolit ile reaksiyona girerek kurşun sülfat oluşturur. Hücre tam şarja yaklaştığında, hücre gerilimi yükselir ve su kaybına neden olabilecek hidrojen ve oksijen oluşumunun aşırı şarj reaksiyonları başlar. Elektrot işlemleri, alkalın piller ve Li-iyon pillerdeki katı hal iyonik taşıma mekanizmasından farklı bir çözünme/çökeltme mekanizmasına sahiptir.

Aktif materyaller yüzeyde yalıtkan kurşun sülfata dönüştükçe, elektrotta hacim genişlemesi ve direnç artışı gözlenmektedir. Elektrotun iç kısmındaki iletken olmayan kaplama ve sülfürik asitin düşük kütle transferi aktif malzemenin düşük kullanım verimliliğiyle sonuçlanır; bu, bir kurşun-asit bataryanın yüksek bir spesifik enerji elde edememesinin ana nedenlerinden birisidir (Cheng et al. 2010).



Şekil 2.2. Kurşun- asit bataryasının genel gösterimi (Huang et al. 2015)

Kurşun oksitin aktif malzemelerdeki performansı, saflık, polimorfizm, reaktivite, yoğunluk, stabilite ve yüzey alanı dahil olmak üzere fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır (Mayer et al. 1996). Bazı eser elementler gaz oluşumuna neden olduğu için saflık önemlidir. Polimorfizme gelince, α - ve β -PbO₂ fazlarının nispi oranı, döngü sırasında elektrot karakteristikleri üzerinde önemli bir etki edebilen farklı bazik kurşun sülfat fazlarının verimini azaltır. Malzemelerin reaktivitesi ve yüzey alanı sülfürik asidin emilme yeteneğini değiştirir. Aktif malzemelerin kullanım verimliliğini artırmak için farklı metotlar araştırılmıştır. Bunun bir yolu, partikül boyutunu azaltmaktır. Sülfürik asidin dönüşümlü voltametri ölçümleri, daha küçük partiküllerin indirgeme ve yükseltgenme piklerinin akımlarını artırdığını ve kurşun dioksit oluşumu için yükseltgenme gerilimini azalttığını göstermiştir (Karimi et al. 2008).

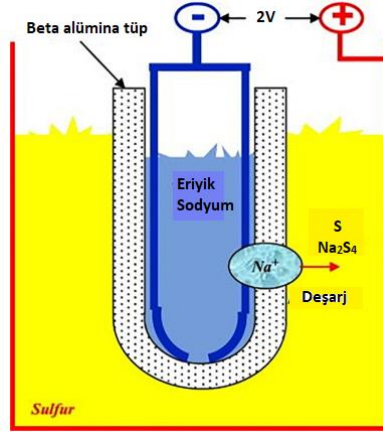
Elektrot macununun gözenekliliğinin artırılması ve aktif malzemelere iletkenliği artırıcı katkı maddelerinin eklenmesi de kurşun-asit bataryasının maruz kaldığı polarizasyon problemini en aza indirmek için etkili yollar olarak ortaya çıkmıştır (Prengaman 2005).

Gözenekli yapı (yani köpük), sülfürik asit elektrolitinin taşmasına ve difüzyonundan faydalanır, dolayısıyla redoks reaksiyonları sırasında daha aktif alanlar sağlar. Ek avantajlar, sürekli gözenekli ağı, yeterli elektrik temasını korurken ve aktif malzemelerin dökülmesini önlerken boşaltma sırasında önemli bir hacim artışına izin vermesi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Aktif malzemeye katkı, elektriksel iletkenliği artırır veya oksijen ve hidrojen gazının oluşumunu engeller (Cheng et al.2010).

2.3. Sodyum-Sülfür bataryası

Sodyum-sülfür (Na-S) bataryalarında, sodyum ve sülfürü sırasıyla anot ve katot materyali olarak kullanılır. Sodyum ve sülfür gibi hafif elementlerinden kullanımı, sodyum-sülfür batarya sistemine hem yüksek kapasite hemde yüksek enerji yoğunluğu kazandırır. Bu özelliklerde dolayı, sodyum-sülfür batarya sistemine enerji depolama bataryası olarak uygundur. sodyum-sülfür bataryası, yüksek reaktif aktivitesine sahip sıvı halde bulunan sodyum, sülfür ve reaksiyon ürünü olarak bulunan sodyum polisülfür'ün 300-350 °C'de çalışmasıyla oluşmaktadır. Pozitif elektrotta polisülfür oluşur ve polisülfürün kompozisyonu, şarj durumundaki Na₂S_x seri bileşiklerinin faz diyagramına bağlı olarak değişir (Sudwrth and Tilley 1985). Yüksek şarj bir durumda, katot hem S hem de Na₂S₅'in birlikte var olduğu fazlarından oluşmaktadır. Hücre deşarj oldukça, sodyum ve sülfür reaksiyona girerek Na₂S_x (x:2-5 arası) oluşturur. Katodun daha fazla deşarj olması yüksek

kaynama noktalı Na_2S_2 oluşumuna yol açar. Bu durumda, katotta artan direnç daha fazla deşarjın azalmasına neden olur (Cheng et al. 2010)



Şekil 2.3. Na-S bataryasının genel şeması (Kumar et al. 2017)

β - Al_2O_3 , sodyum-sülfür batarya sistemi için önemlidir. Çünkü β - Al_2O_3 hem ayırıcı hemde elektrolit olarak davranır. Stokiyometrik olmayan β - Al_2O_3 , Na_2O bileşimi ile karakterize edilir (Pratik sodyum-sülfür hücresinde, hem elektrolit hemde ayırıcı olarak, β - Al_2O_3 genellikle tübüler formda tasarımı yapılır. Alüminyum tüpün gereken karakteristik özellikleri yüksek sodyum iyonu iletkenliği, düşük elektronik iletkenlik, yüksek yoğunluk, yeterli mekanik kararlılık ve korozyona karşı uzun süre dayanımıdır (Wen et al. 2008; Wen et al. 2008a). β - Al_2O_3 tüpünün iyonik iletkenliği esas olarak yığın direnci, sınır direnci ve kristal oryantasyonu ile belirlenir. Yığın direnci esas olarak kimyasal bileşime bağlıken, sınır direnci ise sınır sayısı ve tane boyutu dağılımı tarafından etkilenir. Bu nedenle, alümina tüpün dokusu ve mikro yapısı, partikül boyutu ve tane düzeninin optimal bir kombinasyonu dikkate alınarak rasyonelleştirilmelidir.

Sodyum ve sülfürün doğada bol miktarda bulunması ve hafifliği nedeniyle, sodyum-sülfür bataryası, diğer bataryalardan daha iyi performans gösterir ve daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlayabilir. Diğer göze çarpan üstünlükleri, aktif malzemelerin kolay geri dönüştürülmesine ek olarak yüksek kulombik verimlilik ve düşük maliyete sahip olmasıdır. Bu üstünlüklerine karşın, sodyum-sülfür bataryasının toplam enerji etkinliğini etkileyen ısı yönetim, sodyum metalinin su ile kolayca tepkime verebilmesi ve izolatörlerin zorlu kimyasal ortamda korozyona uğraması, istenmeyen elektronik iletkenliğe ve kendi kendini

deşarja neden olabilir. Dahası, dendritik sodyum büyümeside problem olabilir (Sudwort and Tilley 1985; Okuyama et al. 1999; Oshima et al. 2004).

Sodyum-sülfür bataryaların geniş çapta ticarileştirilmesi; daha fazla performans, güvenlik özelliklerinin iyileştirmesi ve maliyeti azaltacak yeni işlevsel malzemeler ile yeni hücre tasarımına bağlıdır. Çalışma sıcaklığını düşürmek, gelişmiş malzeme dayanıklılığı, daha uygun maliyetli hücre montajı ve daha kolay termal yönetim sağlayan bir çözüm olabilir. Bu amaçla, mevcut alümina bazlı elektrolitlerin optimizasyonunu veya alternatif sodyum iyon iletkenlerinin kullanılmasını gerektirir. Poli (etilen oksit) ve poliviniliden florür gibi çeşitli polimer türleri, düşük sıcaklıkta, sodyum iyon iletkenliğine sahip olarak keşfedilmiştir. Bununla birlikte, polimer elektrolit bazlı sodyum-sülfür bataryasının, döngü sırasında hızlı kapasite kaybı nedeniyle pratik kullanım sorunları göstermiştir. Geleneksel bir boru şeklindeki hücre tasarımından düzlemsel bir forma geçiş, artan enerji ve güç yoğunluklarına yol açarak üretimi kolaylaştırabilir, ancak bu etkili sızdırmazlık teknolojileri ve uyumlu bileşenler veya malzemeler gerektirir (Cheng et al.2010).

2.4. Redoks Akış Bataryası

Redoks akış batarya (RAB), elektrolitin bulunduğu dış tanklar ve elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği batarya yığınlarından oluşmaktadır. Batarya yığını, iki elektrot arasında bir membranın arasına sıkıştırılmış akım toplayıcı ve iki kutuplu levhadan oluşmaktadır. Membranlar, yük taşıyıcı iletken olarak fonksiyona sahip iken elektrolitlerin (anolit ve katolit) birbirine karışmasını engellemektedir.

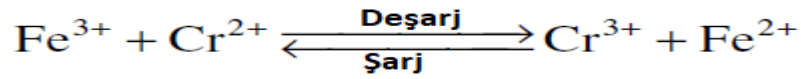
İlk Redoks Akış Batarya tasarımı (RAB) 19. yüzyılda ortaya çıkan çinko halojen batarya sistemine dayanmaktadır. RAB sisteminin ilk modern tasarımı, 1970'lerde Ulusal Havacılık ve Uzak dairesi (NASA) tarafından ortaya konulmuştur. NASA'nın Redoks akış batarya sistemde, pozitif kısımda Fe^{3+}/Fe^{2+} ve negatif kısmında Cr^{3+}/Cr^{2+} redoks çiftleri çalıştırılmaktadır. Ancak, prototipte redoks aktif türünün değişimine izin vermektedir. Bundan dolayı, kapasite azalmaktadır. Kapasite sorununu ortadan kaldırmak için hem pozitif hemde negatif elektrolit (anolit ve katolit) karışımındaki redoks çiftleri ve çözelti karışımlarının geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sorunu gidermenin bir başka yöntemi ise ilk kez 1947 yılında hem pozitif hemde negatif elektrolit çözeltisinde farklı oksidasyon basamağına sahip aynı elementin kullanılmasıdır.

RAB sistemlerindeki gelişimle birlikte, çeşitli redoks akış bataryaları için bileşikler geliştirilmiştir. Bu bileşikler, elektrolit içeriği açısından dört başlıkta toplanabilir. Bunlar su içeren metal bazlı akış batarya kimyasalları, su içeren organik akış batarya kimyasalları,

su içermeyen organometalik redoks akış kimyasalları ve susuz organik redoks akış kimyasıdır (Zhang et al.2018).

2.4.1 Demir/Krom akış bataryası

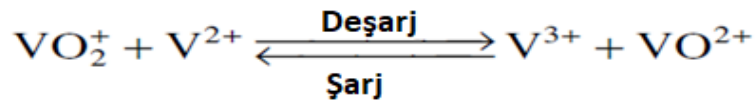
Başarılı ilk redoks akış batarya protatifi Ulusal Uzay ve Havacılık Dairesi (NASA) tarafından geliştirilmiş demir/krom akış batarya sistemidir. Batarya, demir ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ve krom ($\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$) iyonlarının redoks reaksiyonlarından faydalanarak çalışmaktadır. İki redoks çifti arasında 1.18 V'luk gerilim farkı oluşmaktadır.



İlk protatif olmasına rağmen, demir/krom akış bataryasının gelişimi en sonunda gerçek problemlerden dolayı durma noktasına gelmiştir. Kontaminasyon probleminin yanı sıra, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 'den kaynaklanan iki problem vardır. İlk problem, batarya şarj olurken, düşük redoks geriliminden dolayı kolombik etkinliği azaltan ve şarj yoğunluğunu sınırlayan hidrojen gazı oluşumudur. Diğeri ise, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 'nin yavaş kinetik basamağına sahip olmasıdır. Sonuç olarak, batarya performansının artırılması için hem yüksek sıcaklığa hemde katalizör yüklemesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ise maliyeti yükseltmektedir. (Wang et al. 2013).

2.4.2 Tüm-Vanadyum akış bataryası

İyi tasarlanmış umut verici redoks akış batarya sistemi olarak, Vanadyum Redoks Akış Batarya (VRAB) sistemi 4 farklı yükseltgenme basamağına sahip vanadyum iyonları içeren çözeltiler kullanılır. Gerçekleşen reaksiyon sonucunda VRAB sistemi 1.26 V standart hücre gerilimine sahiptir.

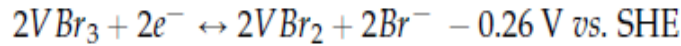
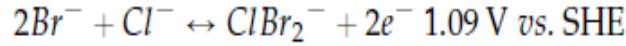


Sistemde aynı element kullanılmasına rağmen, aktif metal geçişi yani kontaminasyon hala bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum kapasiteyi azaltabilmektedir. Çünkü membranlardan geçen vanadyum türler iki elektrolit tankı arasında hacimide değiştirebilmektedir. Ancak, böylesine kapasite düşüşleri tekrar karıştırmak ve hidrolik basınç ayarlama gibi iyileştirme yöntemleriyle giderilebilir. Bir diğeri problem ise yüksek gerilimde anot ve katotta sırasıyla oksijen ve hidrojen gazı oluşabilir. Vanadyum redoks

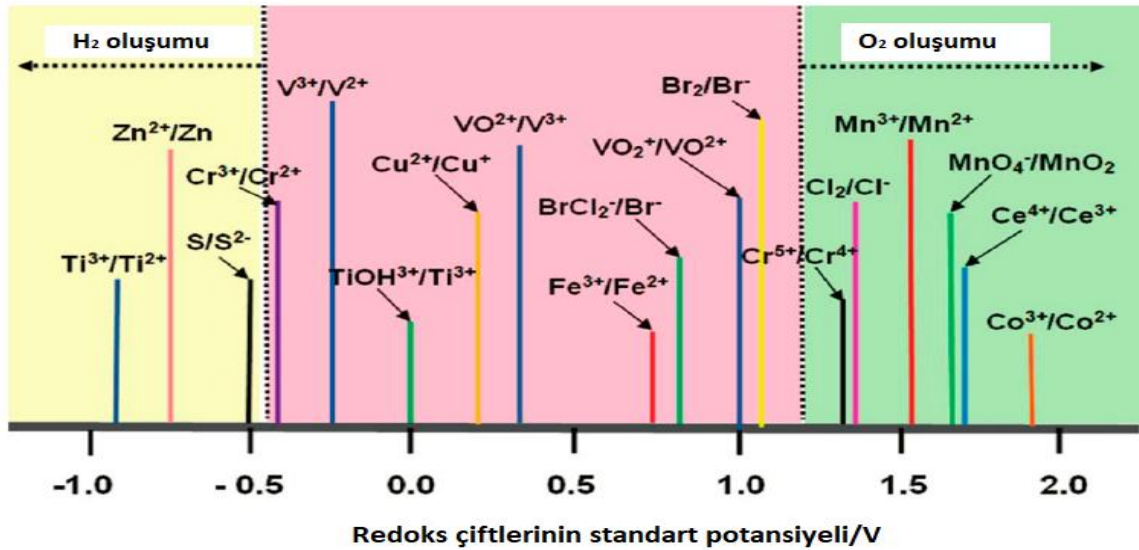
akış batarya için diğer engeller ise yüksek maliyete sahip olan Nafion membranlar ve vanadyum türlerinin yanı sıra VO_2^+ ile derişik asitlerin aşındırıcı olmasıdır (Kim et al. 2010; Li et al. 2013; Luo et al. 2013).

2.4.3 Vanadyum/Brom akış bataryası

Vanadyum/Brom bataryasında, VBr_3/VBr_2 ve $Br^-/ClBr^-$ sırasıyla anolit ve katolitte kullanılırken, HBr ve HCl ise destek elektrolit olarak kullanılmaktadır.



Vanadil sülfattan daha yüksek çözünürlüğe sahip olan vanadyum bromürün (1.0-3.0 M) enerji yoğunluğunu artırmaktadır. Vanadyum/Brom bataryasının dezavantajı ise brom gaz emisyonudur (Skylas-Kazacos et al. 2009).



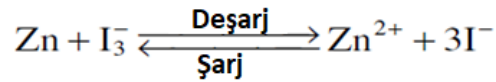
Şekil 2.4. Çeşitli redoks çiftlerinin standart gerilimi (Pan and Wang 2015)

2.4.4 Metalik anotlar ile hibrit akış bataryaları

Önceden de belirtildiği üzere, geleneksel redoks akış bataryalar hem iki elektrolit kısmında çözünebilir aktif türler kullanılmakta hemde dış tankların içerisinde tutulmaktadır. Fakat, bu tanımlama yakıt hücreleri ve katı-durum bataryaları gibi diğer enerji depolama sistemlerini içeren yeni akış batarya sistemlerini de ortaya çıkmaktadır. Tüm demir, bakır ve çinko/halojen gibi akış bataryalarında anot olarak metal kullanılan sistemler arasında yer almaktadır (Park et al. 2016).

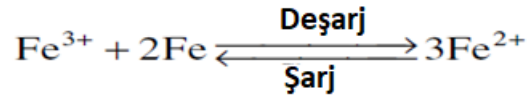
En çok bilinen çinko/halojen redoks akış batarya sistemi ise, geniş ölçekte (50-500 kWh) ortaya konulmuş çinko/brom akış batarya sistemidir. Çinko/brom batarya sistemi çinko ve brom arasındaki reaksiyonlardan faydalanılmaktadır ve 1.85 V gibi yüksek teorik gerilimine sahiptirler (Ravikumar et al. 2017).

Ancak, çinko batarya sisteminin gelişimi, hidrojen gazı oluşumu ve dendrit çinko oluşumu ile bromun toksik yapısı ve korozif oluşundan dolayı engellenmektedir. Bromun belirtilen dezavantajlarını ortadan kaldırmak için brom yerine iyodür (I_3^-) iyonunun kullanımı önerilmiştir.



Çinko/iyodür bataryası, çinko iyodatın (7.0 M) yüksek çözünürlüğünden dolayı teorik gerilimi 1.30 V'dur ve yaklaşık 332 Wh/L gibi yüksek teorik enerji yoğunluğu elde edilebilir. Aslında, bu batarya sisteminin deşarj enerji yoğunluğu 166.7 Wh/L'dir ve bu değer LiFePO₄ bazlı lityum iyon bataryalarının sahip olduğu deşarj enerji yoğunluğuna neredeyse eşittir (Li et al. 2014).

Önemli diğer metal bazlı çinko sistemi demir akış bataryasıdır. Vanadyum redoks akış bataryasına benzer şekilde, demir akış bataryaları enerji dönüşümleri için demir atomunun üç oksidasyon basamağını kullanır ve teorik olarak 1.2 V gerilime sahiptirler.



Demir akış bataryalarının en önemli avantajı demir türlerinin maliyeti düşüktür. Fakat, demir akış bataryasının önündeki en büyük engel ise elektrolit tasarımıdır. Demir akış batarya sında önemli bir nokta ise elektrolitin hazırlanacağı pH aralığıdır.

Çizelge 2.1: Basit inorganik iyon redoks türlerinin bir özeti. SHE, standart hidrojen elektrodu; SCE, doymuş kalomel elektrot (Pan and Wang 2015)

Redoks çiftleri	Derişim (mol/L ⁻¹)	Redoks gerilimi/V
VCl ₃ /VCl ₂	1.0	-0.58 vs SCE
Br ⁻ /ClBr ₂ ⁻	1.0	0.80 vs SCE
Cl ₂ /Cl ⁻	1.0	-1.36 vs SCE
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	2.0	0.77 vs SHE
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	1.0	-0.41 vs SHE
Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺	1.1	0.04 vs SHE
V ³⁺ /V ²⁺	2.0	-0.26 vs SHE (2.00 M H ₂ SO ₄)
VO ²⁺ /VO ₂ ⁺	2.0	1.00 vs SHE (2.00 M H ₂ SO ₄)
Zn/Zn ²⁺		-0.76 vs SHE
Br ₂ /Br ⁻	2.0	1.09 vs SHE
Ce ³⁺ /Ce ²⁺	0.5	1.67 vs SHE
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	0.3	1.51 vs SHE
I ³⁻ /I ⁻	5.0	0.54 vs SHE
VBr ₃ /VBr ₂	3.0	0.54 vs SHE

Eğer pH<3 ise anotta elektrot korozyonu ve hidrojen oluşumuna yol açar. pH>3 ise katotta, Fe³⁺ iyonu hidroliz olur. Sonuç olarak kompleksleştirici reaktiflerin eklenmesine genellikle ihtiyaç duyulur. Metalik demir anotlarına dayanan demir akış bataryaların yanı sıra, tüm çözünen demir akış batarya sistemleri için ayrıca iki kısımda da farklı kompleksleştirici ligandlar geliştirilmiştir (Howthorne et al. 2014; Tucker et al. 2015; Gong et al. 2016; Manohar et al. 2016).

2.4.5. Sulu organik elektrolitler içeren organik akış batarya

Sulu organik elektrolitler içeren redoks akış bataryalar son zamanlarda büyük ilgi çekmiştir. Bu sınıfta kinon bazlı akış bataryası, (2,2,6,6-Tetrametilpiperdin-1-ol) oksil (TEMPO) bazlı akış bataryalarından oluşmaktadır.

Kinon türevleri iki elektronlu transfer prosesine normal biçimde uğrayabilir ve redoks akış bataryalarda redoks aktif moleküller olarak araştırılmıştır. Moleküler modifikasyon boyunca, sülfonik ve hidroksil grupları ile kinon türevlerinin çözünlüğü ve redoks akış bataryalar sistemlerinin enerji yoğunluğu artırılmaya çalışılmıştır. Örneğin, Harvard

üniversitesi'nden Aziz grup tarafından iki sistem önerilmiştir. İlk kısımda, asidik çözelti içinde brom ile 9,10 antrakınon-2.7 disülfonik asit ile ikinci kısımda bazik çözelti içinde 2,6 dihidroksiantrakınon ve potasyum ferrosiyanyür kullanılmıştır. Her iki sistem, iyi kapasite koruma ve yüksek çıkış gücü göstermiştir. (Er et al. 2014; Huskinson et al. 2014; Lin et al. 2015; Yang et al. 2016).

Kinon türevlerinden farklı olarak, (2,2,6,6-Tetrametilpiperdin-1-ol) oksil (TEMPO) stabil bir radikal ve tek elektronlu dönüşümlü transfer prosesine sahiptir. Sulu çözeltide TEMPO molekülünün düşük çözünürlüğünden dolayı, 4-hidroksi TEMPO (TEMPOL) gibi, TEMPO türevleri redoks akış bataryasında kullanılmıştır (Liu et al. 2016).

2.4.6 Sulu çözelti içermeyen organometalik akış bataryası

Su, görece daha düşük gerilim penceresine sahiptir. Bundan dolayı, sulu çözelti içermeyen organometalik akış bataryası daha yüksek batarya gerilimlerine ulaşmak için geliştirilmiştir. Organometalik kompleksler akış bataryasında büyük bir sınıfını oluşturmaktadır. Birçok organometalik kompleks kullanılmak üzere araştırıldı ve metal merkezi (vanadyum, mangan ve demir gibi) ve liganda (bipiridin ve asetilasetonat) göre iki başlıkta sınıflandırılabilirler (Gong et al. 2015).

Bazı ilginç ligandlarda kullanılmak üzere oluşturulmuştur. Buna örnek olarak saf olmayan ligandlar aktif materyal olarak redoks akış bataryasında her iki kısımda da kullanılabilir (Cappillino et al. 2013; Cabrera et al. 2015). Metal içeren iyonik sıvılarda ayrıca sentezlenmiştir ve RAB sisteminde redoks aktif materyali olarak önerilmiştir (Pratt et al. 2011). Tüm bakır akış bataryasında iyonik sıvılar içeren bakır ile çalıştırılmaktadır (Schaltin et al. 2015). Örneğin, susuz membran ve ferrosen içeren hibrit redoks akış batarya bazlı sistem lityum anot metalle oluşturulmuştur. İyonik modifikasyonla birlikte, ferrisin pozitif olarak tetra alkil amonyum ve TFSI⁻ karşıt iyonuyla fonksiyonlaştırılmıştır (Wei et al. 2015). Bunun sonucunda, çözünürlük 20 kat artmıştır ve sisteme lityum-grafit anot ile birleştirildiğinde, oluşan sistem 3.49 V hücre gerilimi ve 50 Wh/L dolayında enerji yoğunluğu elde edilmiştir.

TEMPO ve 2-fenil-4,4,5,5 tetrametilimidazolin 1-oksil 3 oksit (PTIO) gibi nitroksit radikal komponentleri aktif metal olarak belirlenmiştir. Sulu çözeltilere göre yüksek çözünürlüğe sahip olan organik çözücülerle, TEMPO katolit materyali olarak kullanılmıştır. Ayrıca, TEMPO ile N-metil fital amid ile birleştirildi ve 1.60 V gibi makul bir hücre gerilimine ulaşılmıştır (Li et al. 2011a). PTIO hem anot hemde katotta simetrik RAB sistemini oluşumuna yol açar ve 1.73 V hücre gerilimi elde edilir (Duan et al. 2016).

Susuz metal-organik hibrit redoks akış bataryalarında kullanılan öncü bileşikten birisi kinondur. Antrakinon omurgasının üstüne eter zincirleri eklenerek, yüksek çözünürlüğe sahip 1,5 bis(2-(2-(2 metoksietoksi)etoksi)etoksi)antrasen 9,10 dion elde edilmiştir. Bu bileşik lityum metali ile birleştirildiğinde, iki elektron transfer prosesi gözlenmiştir. Dahası, batarya ise yaklaşık 25 Wh/L spesifik deşarj enerji yoğunluğuna ulaşmıştır (Wang et al. 2012).

Dialkoksibenzen türevleri susuz redoks akış batarya sisteminde yaygın biçimde kullanılmaktadır ve ilk örnek 2,5-di-tert-bütül-1,4 bis (2-metoksietoksi) benzen ile 2,3,6 trimetilkinolin ile birleştirilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen yapının hem çözünürlüğünün artırılması hemde elde edilen türev bileşiklerin moleküler ağırlığının azaltılması için çalışılmaktadır (Huang et al. 2014; Huang et al. 2015). Bu türev bileşikler daha sonra anolit molekülleri veya lityum metaliyle birleştirilerek yeni susuz redoks akış bataryalar sistemleri oluşturulabilmektedir (Wei et al. 2015; Wei et al. 2016; Huang et al. 2016).

Önceki kısımlarda akış bataryaları ile ilgili ifade edilen tüm gelişmelere rağmen, susuz redoks akış bataryaları çoğu teknik engellerle birlikte daha başlangıç düzeyindedir. Susuz redoks akış bataryalar için engellerden birisi doğal olarak susuz çözelti içerisinde yavaş iyon hareketinden dolayı sınırlı güç kapasitesidir. Diğer bir engel ise, uygun membran olmayışından dolayı dönüşümsüz kapasite azalmasına neden olan karşı kontaminasyondur. Bu problemin çözümü olarak ise küçük moleküller yerine kolloidal formlar veya polimer içerisinde aktif maddelerin kullanımı önerilmektedir (Burges et al. 2016).

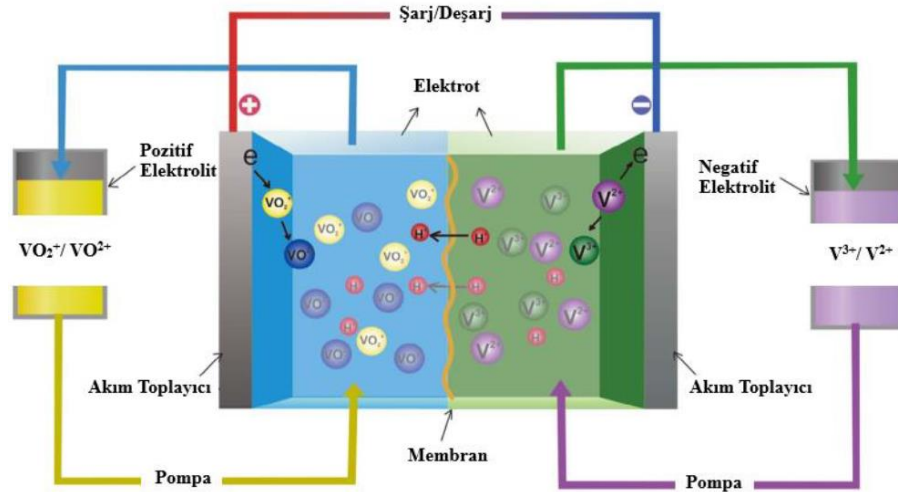
2.5 Vanadyum redoks akış bataryası

Vanadyum redoks akış bataryası (VRAB), vanadyum metalinin dört farklı yükseltgenme basamağından faydalanılır. Böylelikle, kimyasal enerji vasıtasıyla elektrik enerji formunda elde edilmiş olur. Vanadyum, sembolü V, atom numarası 23, sert ve gümüş gri renge sahip atomdur. Elektronik konfigürasyonu, [Ar] 3d³ 4s² şeklindedir. Vanadyum metali iyonik çözeltide ise VO₂⁺(sarı), VO²⁺(mavi), V³⁺(yeşil) ve V²⁺(mor) gibi dört farklı yükseltgenme basamağına sahiptir.

VRAB sisteminin ilk denendiği yer University Of New South Wales'dir. Skyllas-Kazacos ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Sistem temel olarak elektrolit, elektrolit tankı, pompa ve dönüştürücüden oluşmaktadır.

VRAB sisteminin avantajları aşağıda belirtilmiştir.

- Yenilenebilir enerji kaynaklarında kullanılabilirler
- Şarj-desarj verimleri yüksektir
- Şarj ve deşarj işlemleri yüksek hızda gerçekleşmektedir
- Alev alma, yanma ve patlama gibi riskler içerememektedir
- Bakım ihtiyacı azdır ve bu servis maliyetini minimuma indirir
- Atık sorunu olmadığından çevreci bir sistemdir
- VRAB sistemi watt ile megawatt aralığında tasarlanabilirler (Liu and Zou 2018).



Şekil 2.5. Şarj/Deşarj Anında Vanadyum Redoks Akış Batarya Sisteminin Genel Görünümü ve Elektrolit Çözeltilerinin Renkleri (Xiangrong et al. 2018)

2.5.1 Elektrolit

Vanadyum redoks akış bataryasında elektrolit, enerji depolamak için bir ortam sunar, oysaki bataryanın enerjisi elektrolitin hacmi ve derişimine bağılıdır. Vanadyum redoks akış bataryasında, elektrolit aktif tür ve destek elektrolitlerinden oluşmaktadır. Aktif türler ise farklı valans basamağına sahip vanadyum iyonlarından oluşmaktadır. Destek elektroliti sülfirik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit, metan klorik asit veya bu asitlerin karışımdan veya organik elektrolitlerden oluşmaktadır. Sülfirik ise en çok tercih edilen asit türüdür. V^{2+}/V^{3+} redoks çifti anolit olarak kullanılırken, VO^{2+}/VO_2^+ ise katolit olarak kullanılmaktadır. Elektrik enerjisi ve kimyasal enerji arasındaki dönüşümler; elektrolitler tanklardan bir hücre yığındaki akış elektrotlarına pompalandığında, elektrot reaksiyonları yoluyla vanadyum valans değerliliğindeki değişiklikler vasıtasıyla oluşmaktadır.

Geleneksel vanadyum redoks akış batarya elektroliti sülfirik asit temellidir. Sülfirik asit ise vanadyum iyonlarını çözmektedir. Elektrolitin asitlik derecesi, düşük pH'ya sahip olan kuşun-asit bataryasının elektrolitinin asitlik derecesiyle yaklaşık olarak aynıdır. Sülfirik

asidin destek elektrolit olarak kullanılmasının iki nedeni vardır. Birinci neden, sülfürik asit kullanılarak elektrolitin iyonik iletkenliğinin artırılmasıdır. İkincisi ise, pozitif elektrotta gerçekleşen reaksiyon için hidrojen iyonları sağlamasıdır.

Vanadyum redoks akış bataryasında, batarya kapasitesini etkileyen iki parametre vardır. Bu parametreler, vanadyum derişimi ve elektrolit hacmidir. Elektrolitin vanadyum derişimindeki artış, bataryanın enerji yoğunluğunu artırır. Ancak sülfürik asit temelli vanadyum redoks akış batarya sistemi, sadece düşük enerji yoğunluğuyla ($< 25 \text{ Wh L}^{-1}$) değil aynı zamanda dar çalışma sıcaklığı aralığına ulaşılması elektrolit çözeltileri içinde vanadyum iyon çözünürlüğü ve kararlılığı tarafından önemli miktarda sınırlandırılmaktadır (Vijayakumar et al. 2011; Yang et al. 2011).

2.5.2 Membran bileşeni

Bir redoks akış bataryasındaki membran veya ayırıcı, katot ile anodu ve bunların bölmelerini ayırırken, devreyi tamamlayan iyonların taşınmasını sağlamaktadır. Membranın birincil özelliği yüksek iyonik iletkenlik, kimyasal kararlılık, mekanik kararlılık ve redoks akış bataryasında enerji ve kapasiteyi düşüren türlerin geçişini önlenmesi için yüksek seçiciliğe sahip olmalıdırlar (Wang et al. 2013). İyonik iletkenlik ve seçicilik birbiriyle ters orantılı davranış sergilerler. Birisi artarken diğeri azalmaktadır. Yani, redoks akış batarya sistemine bağlı olarak özellikler belirli bir dengeye ulaşması gerekir. Ayrıca, membranın geliştirilirken, hem ucuz hemde ticari olarak geliştirilmesi gerekmektedir (Schwenzer et al. 2011).

Bilinildiği üzere, redoks akış batarya ve vanadyum redoks akış bataryalarının çoğu güçlü asidik elektrolitlere ve yüksek oksidatif iyonlara dayanabilen perflorlu membran olan Nafion kullanılır. Ancak, redoks akış bataryalarının yığın maliyetinin %40'ını membranlar oluştururlar (Kamath et al. 2007). Bu yüzden, demir/krom gibi daha az korozif özellik gösteren ve hidrokarbon temeli membranların kullanılabilceği sistemlerin geliştirilmesi maliyetin azalmasına sebep olurlar. Öte yandan, Nafion membranlar düşük iyonik seçicilik ve yüksek maliyete sahip olduğu için sülfolanmış poli-eter-eter-eton (SPEEK) membranların kullanımı hız kazanmıştır. Bu polimerler Nafion'a göre daha yüksek seçiciliğe ve daha düşük maliyete sahip oldukları için redoks akış bataryalarında kullanımı için uygun bir hale gelmiştir (Kamath et al. 2007; Li et al. 2011b; Schwenzer et al. 2011).

Vanadyum iyonlarının Nafion membranları boyunca difüzyon katsayısı, $V^{2+} > VO^{2+} > VO_2^{+} > V^{3+}$ şeklinde belirlenmiştir. Nafion'daki bu difüzyon, hidratlanmış gözeneklerin kümelenmiş ağ yapısının, dört vanadyum iyonunun ve bunların hidrasyon kabuklarının

taşınmasına izin verecek yeterli boyutta olması yol açmaktadır. Son zamanlarda, çeşitli kalınlıklara sahip presleniş ticari Nafion membran serisi vanadyum redoks akış bataryasında kapsamlı biçimde incelenmiştir. İnceleme sonucunda, membranın kalınlığı, akımın büyüklüğü ve vanadyum iyonunun geçirgenliği daha düşük oluyorken, deşarj kapasitesinin azalma hızı ve elektrolit hacmi değişikliğinin ters orantı sergilediği saptanmıştır (Sun et al. 2010).

2.5.3 Elektrot bileşeni

Katı hal pilleri ile karşılaştırıldığında, bir redoks akış bataryasında elektrotun rolü; seçilen bir elektrolitin redoks reaksiyonu için elektrokimyasal olarak aktif bir yüzey sağlamakla kısıtlıdır. Bu yüzden, katı hal pilleri elektrot reaksiyonları genellikle faz dönüşümü, kristalografik yapı değişikliği ve morfolojik değişim gibi kötü sonuçlar içermektedir. Fakat redoks akış batarya sisteminde elektrot genellikle tekrar eden mekanik ve yapısal gerilimlerden etkilenmemektedir. Bu nedenden ötürü redoks akış batarya sistemi uzun ömüre sahiptir. redoks akış batarya sisteminin gücünü elektrot boyutu, çalışma akım yoğunluğu ve hücre sayısı (yığın) tarafından edilir. Hücre geriliminin verimliliği, genel olarak redoks reaksiyonuna katalitik etki eden elektrot malzemesiyle değişir. Bu reaksiyon, döngü sırasında elektrotta herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişikliği içerebilir ve katalitik etki optimize edilirse, belirli bir elektrot alanı için güç üretimi önemli ölçüde artıracaktır (León et al. 2006).

Elektrotun, elektrolit akışını artırması için üç boyutlu ve gözenekli bir yapısının olması gerekir (Tokudo et al. 2000). Ayrıca, ideal bir elektrot olması için düşük elektronik direnç, yüksek yüzey alanı ve redoks reaksiyonlarına karşı yüksek elektrokimyasal aktivite gibi özellikler taşınması gerekir. Elektrot malzeme çeşitliliği yaygın bir biçimde grafit veya karbon bazlı keçe, kağıt, toz veya karbon siyahı ile kısıtlıdır (Wang et al. 2013).

Vanadyum redoks akış bataryalarında, düzlemsel grafit veya karbon bazlı malzemeler kinetik tersinirlik ve elektrokimyasal aktiviteleri çok düşüktür; bu nedenle bazen elektrot malzemesinin fonksiyonlandırılması gerekmektedir. Karbon veya grafit elektrot malzemelerinin performansını artırmak için kimyasal işlem, ısıl işlem, elektrokimyasal oksidasyon ve metal katalizörlerle katılanması gibi yöntemlerden faydalanılır (Sun and Skyllas-Kazacos 1991; Sun and Skyllas-Kazacos 1992a; Sun and Skyllas-Kazacos 1992b; Pittman et al. 1999).

2.6 Katalizör ve Elektrot Materyalleri

Katalizör reaksiyon hızının ortama eklenen ve reaksiyon sonunda değişmeden kalarak hızlandıran materyallere denir. Katalizör terimi bazen de redoks akış batarya sistemindeki elektrot materyalinin kimyasal degradasyonunu tartışılırken de kullanılır. Gerçekte, elektrolit çözelti bileşenleri bu istenmeyen reaksiyonlarda katalizör görevi görebilir; yine de bu prosesler burada ele alınmamaktadır. İşlenmemiş elektrot malzemesi açıkça referans noktasıdır. Buna göre, işlenmemiş malzeme ile elde edilen hem istenen hem de istenmeyen reaksiyonların hızının katalize olmadığı düşünülür. Bu düşünce hem homojen hemde heterojen reaksiyonlar için uygundur.

Redoks akış bataryasında, negatif elektrotta hidrojen oluşumu gibi yan reaksiyonları engellemek ve bunun yanı sıra negatif elektrottaki reaksiyonu hızlandırmak için kataliz daha çok kullanılır. Pozitif elektrotta dioksijen veya karbon dioksit çıkışı, elektrot malzemesinin yükseltgenmesi gibi bir problem olmaktadır. Yani elektrot üzerinde istenmeyen reaksiyonlar oluşmaktadır.

İncelen tüm redoks akış batarya ve vanadyum redoks akış batarya sistemlerinde, yüksek oksidasyon durumunda aşırı oksitlenebilmesinden dolayı karbon bazlı (grafitik vb) malzemeler tercih edilir. Ek olarak, seryum içeren sistemler istisna olmuştur. Grafit ve benzeri karbon bazlı malzemelerin tercih edilmesinin sebepleri vardır. Bu sebepler aşağıda liste halinde verilmiştir.

- Ucuz ve bolca elde edilebilir
- Kolayca istenen şekil ve formda elde edilebilir
- RAB’ında kullanılan çoğu çözeltiye karşı kimyasal kararlılığa sahiptir
- Çalışma esnasında mekanik kararlılığa sahiptir
- İşlem görmemiş halinde birçok redoks reaksiyonu için makul elektrokatalitik aktiviteye sahiptir (Wu and Holze 2018).

2.6.1 Modifiye edilmiş karbon ve grafit malzemeler

Redoks Akış Batarya (RAB) sisteminde kullanılan karbon bazlı elektrokataliz malzemeleri dört başlıkta toplanabilir.

- Karbonun yapısal modifikasyonu
- Mekanik, termal veya kimyasal yüzey işleme (grafit keçeğe azot katkılama)
- Yabancı metal biriktirme
- Metal oksit biriktirme

Çoğu katı materyaller ya üretildiği yapıda ya da üretildiği katının polimere bağlı biçimde kullanılabilir. Proses parametrelerine bağlı olarak elde edilen malzemeler ya gözenekli ya da gözeneksiz olarak elde edilebilir. Gözenekli materyaller, elektrot veya örneğin tamamının elektrolit çözeltisine maruz bırakılan elektroliz haricinde oldukça uygun ve tercih edilir değildir (Wu and Holze 2018).

Aktifleşmiş karbon; yüksek yüzey alanı, elektriksel iletkenliği ve asidik ortamda stabil olduğu için sıfır boyutlu karbon bazlı elektrokataliz olarak kullanılmaktadır. Aktifleşmiş karbon, yüksek yüzey alanının yanı sıra gözenekli yapısından dolayı reaktantlara eşsiz bir kataliz materyalidir. Yüksek yüzey alanı ve mezo gözenekli bu karbon türü, hindistan cevizi kabuklarının pirolizi ile vanadyum redoks iyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesini geliştirmek için hazırlanmıştır. Elde edilen karbon yapısıyla gerçekleştirilen vanadyum redoks reaksiyonu sonucu %85 enerji etkinliği elde edilmiştir (Radford et al. 2008; Ulaganathan et al. 2015).

Elektron transferinin difüzyon ile gerçekleştiren karbon nanoparçacıkların aksine, bir boyutlu nanoyapılar, sürekli ağ yapılar boyunca etkili yük transferine yol açmaktadır. Böylelikle, azaltılmış kontak direnciyle birlikte daha iyi elektron transfer kinetiğine ulaşılmış olur. Yan ve arkadaşları yoğun biçimde modifiye tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) gibi çeşitli karbon nanotüp bazlı elektrokatalizleri incelemiştir (Li et al. 2011c; Li et al. 2012; Wei et al. 2012; Li et al. 2013). Tek duvarlı karbon nanotüp, hem pozitif hemde negatif redoks çifti olarak elektrokimyasal aktivitesi incelenmiştir. Öncelikle, tek duvarlı karbon nanotüp; sülfürik asit ve nitrik asit karışımı içinde hem kirlilikleri gidermek hemde yüzey aktif siteler oluşturmak için refluksa tabi tutulmuştur. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi ile tek duvarlı karbon nanotüpün yapısına karboksil ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar kazandırıldığı ispatlanmıştır. Artan spesifik yüzey alanı ve oksijen fonksiyonlaşmasından dolayı, VO^{2+}/VO_2^+ redoks çiftinin redoks akım yoğunluğu V^{3+}/V^{2+} redoks çiftinin redoks akım yoğunluğu göre daha kolay artmaktadır. Dahası, pozitif redoks reaksiyonun negatif redoks reaksiyonuna göre daha hassas gerçekleştiği önerilmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpün yanı sıra, aynı grup tarafından hidroksil ve karboksil gruplarıyla fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpün vanadyum redoks çiftleri için katalitik aktivitesi incelenmiştir (Li et al. 2012).

Hidroksil ve karboksil ile fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpün sırasıyla % 10.3 hidroksil (C-OH) ve %9.6 karboksil (COOH) fonksiyonel grubu içerdiği belirlenmiştir. Özellikle, karboksil fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp, VO^{2+}/VO_2^+ karşın mükemmel elektrokimyasal aktivite sergilemiştir. Karboksilik asit fonksiyonel grup içeren çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş karbon keçenin 70 mA cm^{-2} 'de statik hücre testinde kolombik, voltaj ve enerji etkinliği sırasıyla %98,6, % 76.1 ve %75.0 olarak ölçülmüştür. Elektrokimyasal aktivitedeki iyileşmeye çok duvarlı karbon nanotüp daha geniş yüzey alanı ve çok duvarlı karbon nanotüpün yapısındaki artan oksijen içeriği neden olmuştur. Burada, her oksijen içeren fonksiyonel grubun vanadyum redoks reaksiyonunu katalizleyemediği belirlenmiş fakat en iyi kataliz görevini karboksil fonksiyonel sunduğu saptanmıştır (Li et al. 2012).

2.6.2 Basit metal biriktirme

Elektrokimyasal reaksiyonlarda yüksek oranda etkili elektrokatalizler gibi davranan metal biriktirme gerilimsiz metal biriktirme metodunun keşfinin ardından büyük ilgi çekmektedir. Bu durumun büyükçe kısmı modifiye yüzeyin gelişmiş elektrokatalitik aktiviteyle bağlı olduğu belirlenmiş ve bu duruma örnek olarak ise yakıt hücreleri elektrotlarında alkollerin elektrooksidasyonu verilebilir. Basit metal birikiminin, yani kristalleşmenin ötesinde bariz güçlü etkileşimler içeren hesaplanmış Nernst gerilimlerine pozitif olan elektrot gerilimlerinde metalik substratlar üzerinde yabancı metal birikintilerinin oluşturulması uzun bir tartışma konusu olmuştur fakat açık biçimde etkinin, metal elektrotlarında sınırlı olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, karbon bazlı elektrotların kullanıldığı sistemlerde (örneğin, dikloroasetik asidin elektroindirgenmesinde) elektrolit çözeltilerine eser metal iyonları eklendiğinde büyük katalitik etkiler de gözlemlenmiştir. PTFE-bağlı karbon / grafit karışımının kobalt ve mangan modifikasyonu ile V^{4+}/V^{5+} -redoks reaksiyonunun hızlandırılması, yetersiz deneysel detaylarla ve kesin sonuçlar olmadan rapor edilmiştir. Sonraki çalışmalarda çeşitli katı grafit bazlı malzemeler üzerinde metal birikimi ve katalitik aktivite daha sistematik olarak araştırılmıştır.

Ag^+ (opd), Bi^{3+} (opd), Cd^{2+} (upd), Co^{2+} (upd), Cu^{2+} (upd), Ni^{2+} (upd), Pb^{2+} (opd), Pd^{2+} (opd), Pt^{2+} (opd), Sn^{2+} (upd), Tl^{2+} (upd) ve Zn^{2+} (upd) gibi metallerde upd, Nernst gerilimi altında biriktirme ve opd, Nernst geriliminde ve daha negatif elektrot gerilimlerinde metal birikimini ifade etmektedir.

Grafit üzerindeki elektrodepozit bizmut, negatif elektrot reaksiyonu için elektrot olarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan ölçümlerde elektrokatalitik aktivitede bir miktar iyileşme gözlenmiştir. Bizmut hidrürün ilk oluşumunu içeren ve sonuçta V^{3+} iyonunu indirgeyen bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizma istenmeyen hidrojen oluşumunu engellemeye yardımcı olur. Bizmut, yüksek sıcaklıkta bir hidrojen indirgeme yöntemi kullanılarak karbon ve grafit keçe üzerine biriktirildi. Karbon keçenin daha yüksek aktivitesine, hidroksil ve kuaterner azot gruplarının neden olduğu belirtilmiştir. Bizmut nanoparçacıkları, negatif elektrodun elektroaktivitesini geliştirdiği belirtilmiştir. Karbon keçe ile bulunan daha yüksek ohmik polarizasyonu nedeniyle hücre performansı gelişmemiştir.

Metalik malzemelerin elektrodepozisyonuna ek olarak, başka biriktirme prosedürleri ve elektrot sistemleri de ortaya konmuştur. Gonzalez ve arkadaşları 0.01 M HCl içerisinde doymuş bizmut oksit hazırlayarak bu çözeltinin içerisine işlem görmemiş grafit keçe daldırılarak absorpsiyonu sağlanmıştır. Ardından, işlenmiş keçe hava atmosferinde 450 °C'ye ısıtılarak %1.04 oranında 35-50 nm boyutunda bizmut nanoparçacıkları elde edilmiştir. BET yüzey alanı hem işlem görmemiş hemde işlem görmüş grafit keçe için hesaplanmış ve sırasıyla 0.92 m².g⁻¹ ve 3.36 m².g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bizmut nano parçacık yüklenmiş grafit keçenin dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise akımda önemli bir artış gözlenirken, pik ayırımında azalma gözlenmiştir. Metalik bizmut nanopartikülleri, bir elektrolit çözeltisine az miktarda (10 mM) BiCl₃ ilave edilerek bir vanadyum redoks bataryasında negatif elektrot olan grafit keçe üstüne biriktirildi (Wu and Holze 2018).

2.6.3 Metal oksit biriktirme

İridium oksit (IrO₂), mangan oksit (Mn₃O₄), tungsten oksit (WO₃), kurşun oksit (PbO₂) ve rutenyum oksit (RuO₂) gibi bazı geçiş metal oksit bazlı elektrokatalizler vanadyum redoks çiftlerinin katalitik aktivitelerini geliştirirler. Ayrıca, bu metal oksitler düşük maliyet ve doğada bol miktarda bulunmalarıda bir avantajdır. Titanyum elektrot üstünde iridiyum oksit tarafından Skyllas-Kazacos grubu tarafından 1987 yılında ilk kez uygulanmıştır. IrO₂ vanadyum redoks hücresinde aşırı gerilim oluşmuştur.

Mn₃O₄ kataliz kaplanmış karbon keçe elektrot, mangan asetat çözeltisinin 200 °C'de 12 saat boyunca hidrotermal reaksiyon ile elde edilmiştir. Elde edilen tetragonal yapıda Mn₃O₄ tozu X-ışını Kırınım Difraktometri (XRD) ile analiz edilmiş ve Mn₃O₄'ün tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Modifiye edilmiş karbon keçenin yüzeyi ise SEM

analiziyle araştırılmış ve Mn_3O_4 nanoparçacıkların yüzeye iyi dağıtıldığı belirlenmiştir. Dahası, yapılan gözlemlerde hem V^{2+}/V^{3+} hemde VO^{2+}/VO_2^+ redoks reaksiyonlarında gelişmiş redoks pik akımlarının ve pik gerilim ayırımı gerçekleşmiştir.

WO_3 modifiye grafit keçe, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 'nun $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca hidrotermal reaksiyon ile elde edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar kristal yapısı için XRD ile analiz edilmiş ve WO_3 'in hegzagonal yapıda olduğu saptanmıştır. Yüzeye WO_3 tutturulduktan sonra dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen sonuçlardan pik akım yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir fakat pik gerilim ayırımında düşüş gözlenmemiştir.

Puls biriktirme metoduyla PbO_2 biriktirilmiş grafit keçe elektrot elde edilmiştir. PbO_2 ' in kristal yapısı incelendiğinde, alfa ve beta kristalografik fazların karışımından oluştuğu belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri deneylerinde pozitif elektrot olarak kullanılmış ve normal grafit keçeyle kıyaslandığında, PbO_2 biriktirilmiş grafit keçenin VO^{2+}/VO_2^+ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, yapılan EES ölçümünde ise PbO_2 biriktirilmiş grafit keçenin yük transfer direnci %20 azalmıştır.

Karbon kâğıt üzerine MoO_3 biriktirilmiş ve bu elektrotun aktivitesi VO^{2+}/VO_2^+ ve V^{2+}/V^{3+} reaksiyonları için aktivitelerini incelenmiştir. Bunun alternatif metot olması için elektrolit çözeltisine eklenen MoO_4^{2-} 'nin etkisi incelenmiştir. Bunun sonucunda, daha küçük gerilim ayırımı olduğu saptanmıştır. Katolit çözeltisinde yer alan kimyasal daha etkin iken, anolit tarafında ise ince yapraksı yapılar daha iyi indirgenmelere neden olmuştur (Park et al. 2015; Wu and Holze 2018).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Vanadil Sülfat (VOSO_4 , BDH), Sülfirik asit (H_2SO_4 , Sigma), Antimon trioksit (Sb_2O_3 , Merck), Bakır sülfat (CuSO_4 , Merck), Bizmut sülfat ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, BDH) ve Kalay sülfat (SnSO_4 , Merck) bileşikleri analitik saflıkta kristallendirilmeden kullanıldı.

3.2 Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar

Dönüşümlü Voltametri yönteminde, deneyler beş girişe sahip rodajlı hücrede hem inert atmosfer sağlamak hemde ortamdaki oksijen gazını uzaklaştırmak amacıyla azot gazı altında gerçekleştirildi. Bu girişlerin üç tanesi elektrotlara (çalışma, karşıt ve referans elektrot) ait olup, diğer iki tanesi ise gaz giriş ve gaz çıkışının sağlanması için kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak 2.0 mm çapında Grafit Disk Elektrot (0.0314 cm^2) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Spektroskopik Grafit (Grafit S) Elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak Doygun Kalomel Elektrot (SCE) kullanıldı.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yönteminde, çalışma elektrodu olarak 4.0 mm çapında Grafit Disk Elektrot (0.1257 cm^2) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt Tel Elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak Doygun Kalomel Elektrot (SCE) kullanıldı. Empedans ölçümleri 0.1 Hz ile 10^4 Hz aralığında yapıldı. AC genliği 7 mV olarak belirlendi. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yönteminde deneyler -0.2 V, -0.4 V ve -0.6 V gibi negatif aşırı gerilimler uygulanarak gerçekleştirildi. Ayrıca her bir çözeltinin OCP değerindeki empedans ölçümleri de başlangıçta gerçekleştirildi.

Tüm çalışmalarda grafit disk elektrotların yüzeyleri her deney öncesinde sırasıyla 1200, 2000 ve 4000 nolu SiC zımpara kullanılarak temizlendi. Deneyler başlamadan önce kullanılacak tüm elektrokimyasal hücreler sırasıyla $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'lı yıkama suyu çözeltisi ve saf su ile yıkandı.

3.3 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Dönüşümlü Voltametri deneylerinde CH Instrument 700B cihazı kullanıldı. Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile yapılan deneyler için cihaz olarak CH Instrument 6011D modeli kullanıldı.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) deneyleri için Specs-Flex X-ray Foto elektron spektroskopisi cihazı kullanıldı.

ZSim yazılım programında, Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile yapılan deneyler sonucu elde edilen verilere uygun eşdeğer devre modeli ($R(C(R_{ct}Q))$) olarak belirlendi.

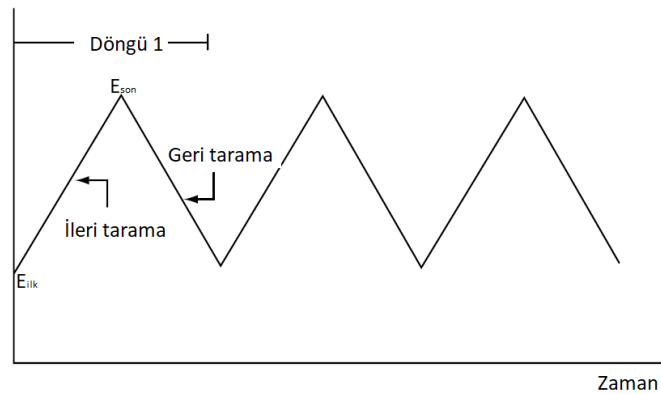
SEM ve EDX analizi için Tescan GAIA 3 cihazı kullanıldı.

3.4 Kullanılan Yöntemler

3.4.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi elde etmek için en yaygın kullanılan tekniklerin başında yer alır. Dönüşümlü voltametrimin avantajı, gerçekleşen redoks proseslerinin ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve birleşik kimyasal reaksiyonları ile adsorpsiyon prosesleri hakkında hızlı bir şekilde önemli bilgiler sağlaması olarak ifade edilebilir. Elektrokimyasal çalışmalarda genel olarak bir elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde edebilmek için dönüşümlü voltametri kullanılır.

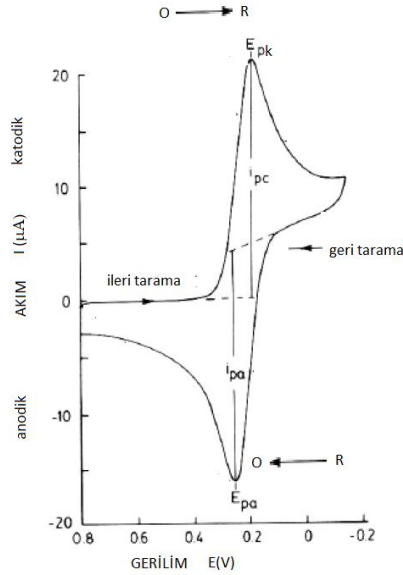
Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltide üçgen bir gerilim dalga formu kullanılarak sabit bir çalışma elektrodunun geriliminin doğrusal olarak taranmasından elde edilir (Şekil 3.1). Elde edilmek istenen bilgi türüne göre tekli veya çoklu döngüler kullanılabilir. Potansiyostat, gerilim ilerleme işlemi boyunca uygulanan gerilimden kaynaklanan akımı ölçer. Elde edilen akım-gerilim grafiği, dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametri, birçok zamana bağlı karmaşık fiziksel ve kimyasal parametrelerde gerçekleştirilir (Wang 2006).



Şekil 3.1. Dönüşümlü bir voltametrik deneyde gerilim zaman uyarma sinyali (Wang 2006)

Şekil 3.2, tek bir döngü boyunca tersinir bir redoks çiftinin beklenen davranışını göstermektedir. Başlangıçta sadece yükseltgenmiş O türünün olduğu kabul edilir. Negatif gerilim taraması, herhangi bir indirgenme reaksiyonunun meydana gelmediği bir değerden başlayan ilk yarı döngü seçilir. Uygulanan gerilim redoks prosesi için karakteristik standart

gerilim (E°) değerine yaklaştıkça, katodik akım tepe noktasına ulaşana kadar artmaya başlar. İndirgenme prosesinin meydana geldiği gerilim bölgesi geçildikten sonra, gerilim taramanın yönü tersine döner. Geri döngü sırasında, R türü anodik bir pik oluşumuna yol açan O türüne tekrar yükseltgenir (Wang 2006).



Şekil 3.2. Tersinir bir redoks tepkimesi için tipik dönüşümlü voltamogram üzerinde ileri tarama, geri tarama, katodik pik gerilimi (E_{pk}), anodik pik gerilimi (E_{pa}), katodik pik akımı (i_{pk}), anodik pik akımı (i_{pa}) gösterimi (Skoog 2008)

Tersinir Sistem

25°C’da tersinir bir redoks çifti için pik akımı Randles-Sevcik denklemiyle verilir. Bu denklem; $\dot{I}_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$

\dot{I}_p : Pik akım değeri, A

n: Alınan verilen elektron sayısı

A: Elektrodun alanı, cm^2

D: Difüzyon katsayısı, $cm^2 \cdot s^{-1}$

C: Aktif türün derişimi, M

v: Tarama hızı, $V \cdot s^{-1}$

Dönüşümlü voltametri metodu kullanılarak elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmadığı belirlenebilir. Bunun için meydana gelen elektrokimyasal tepkimenin taşınması gereken bazı şartlar vardır. Bu şartlardan ilki, $v^{1/2}$ ’ye karşı i_p grafiği

çizildiğinde, grafiğin orijinden geçmesi ve doğrusal olması gerekir. E_p değeri $58/n$ mV olmalıdır. E_p değeri tarama hızı değişimine karşı sabit kalmalıdır. i_{pa}/i_{pk} oranı bire eşit olmalı ve sabit kalmalıdır. E_p değerinden daha negatif gerilim değerlerine gidildikçe, akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Tersinmez Sistem

Tersinmez tepkimelerde elektron aktarım hızı elektrokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için yeterince büyük bir değere ulaşmadığı için elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar Nerst eşitliği ile uyum göstermemektedir. Tersinmez reaksiyonlarda tarama hızı düşük bir değere sahipken, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olur ve tersinir bir sistem gibi davranış gözlemlenir. Tarama hızındaki artış, elektron aktarım hızı ile kütle aktarım hızını birbirine yaklaştırır. Böylelikle tarama hızında gözlemlenen artış ile anodik ve katodik gerilimleri gittikçe birbirinden uzaklaşır. Tersinmez reaksiyon hız sabitleri, tersinir reaksiyon hız sabitleriyle karşılaştırıldığında, daha düşük değerlere sahiptirler.

Tersinmez sistemlerde anodik pik gözlemlenmeyebilir. Fakat her anodik pikin gözlenmemesi, meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun tersinmez olduğu sonucuna varılamaz. Bazı durumlarda, elektron aktarımının ardından hızlı gerçekleşen reaksiyonların oluşturduğu ürün, ikinci kez gerçekleşen yüksek hızda diğer bir türe dönüşümü sonucunda anodik pik gözlemlenemez.

Tersinir olmayan bir sistem yukarıda açıklanan özelliklere ek olarak iki özellik daha göstermesi gerekir. Birinci özellik, i_{pa} ile $v^{1/2}$ doğru orantılı olarak değişmelidir. İkincisi ise tarama hızınının 10 kat artışı ile E_{pa} kayması $30/\alpha n \alpha$ değeri kadar olmalıdır.

Yarı tersinir Sistem

Yarı tersinir reaksiyonların sahip olduğu akım değeri, elektron aktarım ve difüzyon hızları ile kontrol edilmektedir. Yarı tersinir reaksiyonlarda sistemin bazı özelliklere sahip olması beklenir. i_p , $v^{1/2}$ ile artmalı ancak doğrusal olmamalıdır. E_{pk} , tarama hızı ile değişmeli ancak buradaki değişim tarama hızınının artması sonucu negatif değerlere gitme yönünde olmalıdır. i_{pa}/i_{pk} oranı bire eşit olmalı ($\alpha = 0.5$ ise). E_p düşük tarama hızlarında $58/n$ değerine yaklaşmalıdır (Greff et al. 1990).

3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX)

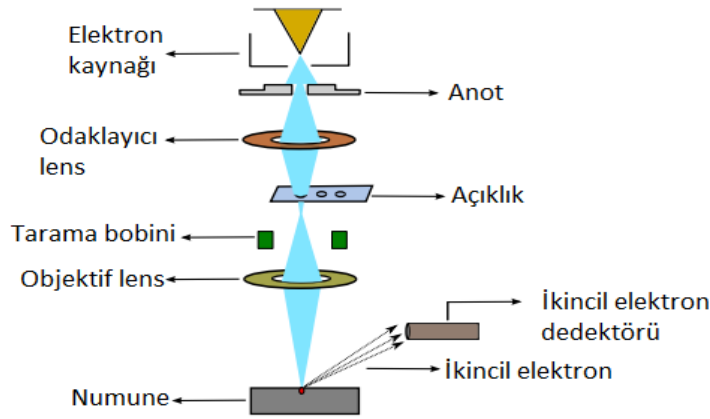
İnsan gözü 200 μm 'den küçük nesnelere ayırt edemezken, ışık mikroskobu ise 0.2 μm 'ye kadar olan nesnelere birbirinden ayırt edebilir. Işık mikroskobu görüntüleri insan gözüne göre 1000 kat daha büyütebilir. Çözünürlük sınırı ise iki nesneyi ayıran en küçük ayırt edilebilir mesafe olarak tanımlanabilir. 0.2 μm 'den daha düşük nesnelere birbirinden ayırmak için ise ışık mikroskobu yerine daha yüksek güçlü mikroskoplara ihtiyaç vardır. Bu boyuttaki nesnelere görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır (Ul- Hamid 2018).

Taramalı elektron mikroskobundaki görüntü oluşumu, elektron demetinden ve numune etkileşimlerinden üretilen sinyallerin alınmasına bağlıdır. Bu etkileşimler, elastik etkileşimler ve esnek olmayan etkileşimler olarak iki ana kategoriye ayrılabilir. Elastik saçılma, gelen elektronun numune atom çekirdeği veya benzer enerjiye sahip dış kabuk elektronları tarafından saptırılmasından kaynaklanır. Bu tür bir etkileşim, çarpışma sırasında ihmal edilebilir enerji kaybı ve saçılan elektronun geniş açılı bir yön değişikliği ile karakterize edilir.

90°'den fazla bir açıyla elastik olarak saçılan olay elektronları, geri saçılmış elektronlar olarak adlandırılır ve numuneyi görüntülemek için bir sinyal oluşturur. Esnek olmayan saçılma, gelen elektronlar ile numunenin elektronları ve atomları arasındaki çeşitli etkileşimler yoluyla meydana gelir ve birincil ışın elektronunun bu atoma önemli miktarda enerji aktarmasıyla sonuçlanır. Enerji kaybı miktarı, numune elektronlarının tek başına veya toplu olarak uyarılmasına ve elektronun atoma bağlanma enerjisine bağlıdır. Sonuç olarak, numune atomlarının iyonizasyonu sırasında numune elektronlarının uyarılması, geleneksel olarak 50 eV'den daha düşük enerjilere sahip olarak tanımlanan ve numuneyi görüntülemek veya analiz etmek için kullanılabilen ikincil elektronların oluşumuna yol açar. Bir görüntü oluşturmak için kullanılan sinyallere ek olarak, bir elektron ışını bir örneğe çarptığında, karakteristik X-ışınlarının, Auger elektronlarının ve katolüminesansın emisyonu da dahil olmak üzere bir dizi başka sinyal üretilir (Ul- Hamid 2018).

Elektronunun numune yüzeyine çarptığı çoğu durumda, enerjik elektronlar örnek içerisindeki atomlarla karşılaşır ve çarpışır. Birincil elektron ışını, çeşitli sinyallerin oluşturulduğu birincil uyarılma bölgesi meydana gelir. Bu bölgenin boyutu ve şekli büyük ölçüde ışın elektron enerjisine ve atom numarasına ve dolayısıyla numunenin yoğunluğuna

bağlıdır. Elektronun numuneye doğru ilerlerken hava gibi etmenlerle etkileşip enerji kaybetmemesi için düşük basınç altında görüntüleme yapılır. Bu basınç değeri ise $0.1-10^{-4}$ Pa'dır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntüleme, elektron demetinin bir noktaya odaklanarak örneğe gönderilmesiyle elde edilir. Numunenin her bir konumunda emisyon elde edilebilir ve dedektör yardımıyla ölçülür. Dedektör sinyali, örnek üzerindeki ışın demetlerinin konumuyla birlikte hareket ettirilir ve sinyal şiddeti ayarlanarak görüntü çözünürlüğü ayarlanır. Yüzey analizinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisi taramalı elektron mikroskobudur. Şekil 3.4.'de de gösterildiği gibi; taramalı elektron mikroskobunda cihazı genellikle elektron tabancası, elektromanyetik lens, vakum ünitesi ve dedektörden meydana gelir (Ingson 2016).



Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazının genel bileşenleri (Martudi 2015)

Elektron tabancasının görevi elektronları belirli bir gerilim uygulayarak hızlandırmaktır. Görüntüleme için ortalama 15-30 keV elektronlar seçilebilirken bazen bu değer 1-5 keV'a düşürülerek yüksek çözünürlüğe sahip görüntüleme yapılabilmektedir. Görüntü alınacak numune uçucu ise vakum değeri düşürülebilir. Taramalı elektron mikroskobu ile numunenin üç ekseninde bilgisayar kontrolünde hareket ettirilir. Farklı malzemelere bağlı olarak çeşitli örnek tutucuların olmasının yanı sıra analiz edilecek numune iletken olmalı veya iletken hale getirilebilmelidir. Elektromanyetik lensler, elektronları demet halinde numuneye doğru odaklanmasını sağlar ve demet odak kaymasının değiştirilmesini sağlar. Elektron demeti, örnek üzerinde hareket ettirilerek taranır ve görüntüleme yapılır (Ingson 2016). Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), çok küçük bir malzeme örneğindeki (mikrometre boyutunda) temel bileşimleri tanımlamak ve ölçmek için standart bir yöntemdir. Uygun şekilde donatılmış bir taramalı elektron mikroskobunda, yüzeydeki

atomlar elektron ışını tarafından uyarılır ve elementlerin atomik yapısının karakteristiği olan belirli X-ışınları dalga boylarını yayar. Enerji dağıtıcı bir detektör (X ışını enerjilerini ayırt eden katı hal cihazı) bu X ışını emisyonlarını analiz edebilir. Numune yüzeyindeki atomların bileşimini uygun elementlerle belirlenir. Bu prosedür, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) olarak adlandırılır ve bir numunenin yüzeyinin bileşimini analiz etmek için yararlıdır (Ebnesajjad and Ebnesajjad 2014).

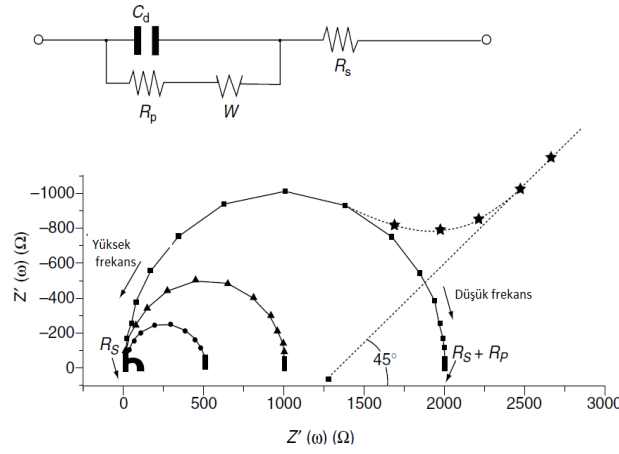
3.4.3 X ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS analizi, bir numunenin yüzeyi genellikle karakteristik enerjiye sahip (Al veya Mg K α ışınları) X ışını fotonları ile uyarılarak yapılır. Bu fotonlar, numunenin içerdiği atomların iç kabuk elektronları ile doğrudan etkileştirilir. Sonuç olarak, iyonlar oluşturulur ve fotoelektronun foton enerjisi ve bağlanma enerjisi arasındaki yaklaşık fark fırlatılan elektronun kinetik enerjisinden ölçülür. Bu nedenle, ölçülen fotoelektron spektrumu farklı atomik elektron seviyelerinin bağlanma enerjisi doğrudan gösterir ve genelde bağlanma enerjisinde doğrudan kalibre edilebilir. Kinetik enerji ne kadar düşükse, bağlanma enerjisi o kadar yüksek olur. Genellikle kinetik enerji sağa doğru artan enerji ile x ekseninde işaretlendiği için bağlanma enerjisi sağdan sola artar. Fotoelektronların esnek olmayan ortalama serbest yolu, bir enerji kaybına uğrama olasılığı ile belirlenir ve söndürme uzunluğu (esnek olmayan ve elastik saçılma hesaba katılarak) elektron enerji analizörü tarafından alınma olasılığı ile belirlenir. Her iki durumda da kinetik enerji ve matris, bilgi elde edilen nanometre derinlik bölgesi ile belirlenir ve sınırlar. Bu durum, X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizini yüzeye özgü kılar ve birincil elektron yoktur; bu nedenle, arka plan genellikle çok daha küçük olup, tepe noktaları doğrudan spektrumda kolaylıkla ölçülebilir (Ertl et al.2013).

3.4.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Empedans spektroskopisi, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların özelliklerini belirlemek ve elektrokimyasal reaksiyon hızlarını anlamak için kullanılan etkili bir tekniktir. Empedans; bir akımın direnç, kapasitör veya indüktörün bir araya gelmesiyle oluşan devreden geçerken, tamamen karşılaşılan dirençtir. Elektrot-çözücü ara yüzünde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans spektrumlarına karşılık gelen elektronik eşdeğer devre bileşenleri kullanılarak modellenenir. Özellikle, arayüzde meydana gelen olayları modellemek için Randles ve Ershler elektronik eşdeğer modeli

kullanılabilir. Bu devre, çifte tabaka kapasitansı (C_d), elektrolit çözeltisinin ohmik direncini (R_s), yük aktarım direnci (R_{ct}) ve iyonların çözelti elektrot yüzeyinde difüzyonundan kaynaklanan Warburg empedansından (W) oluşur (Wang 2006).



Şekil 3.4. Elektrokimyasal Empedans spektroskopisinde kullanılan eşdeğer devre modeli ve ideal bir Nyquist eğrisi (Wang 2006)

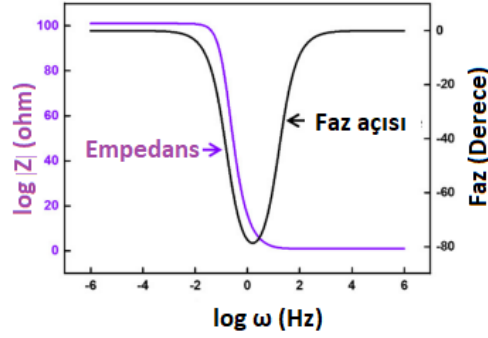
Ohm yasasının uygulanması ile elde edilen arayüzün empedansı, gerçekte Z' ve sanal sayıdan (Z'') oluşmaktadır:

$$Z(\omega) = R_s + R_{ct} (1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2) - j\omega R_{ct}^2 C_d (1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2) = Z' + jZ'' \quad (j = \sqrt{-1} \text{ iken}).$$

Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal hücreye sinüzoidal gerilim (AC) sinyalinin (ω frekansta) küçük genlikli bozucu bir şekilde uygulanması ve akım yanıtının ölçülmesinden oluşur. Nyquist grafiği olarak bilinen faradaik empedans spektrumu, sanal sayının gerçekte sayıya bağımlılığına denk gelir ve elektrikli arayüz ve elektron transfer reaksiyonu hakkında kapsamlı bilgi içerir. Nyquist eğrileri genellikle eksen üzerinde uzanan yarı daire bir bölge ve ardından düz bir çizgiden oluşur. Yüksek frekanslarda gözlemlenen yarı daire kısmı elektron transferiyle sınırlı prosesi temsil ederken, düşük frekans aralığında görülen düz çizgi ise difüzyonla sınırlı prosese karşılık gelir. Bu tür spektrumlar, elektron transfer kinetiğini ve difüzyon özelliklerini çıkarmak için kullanılabilir. Çok hızlı elektron transfer prosesi durumunda, empedans spektrumu sadece doğrusal kısmı içerirken, çok yavaş elektron transfer prosesi büyük bir yarı daire biçimli bölge ile belirlenir. Yarı dairenin çapı yük transfer direncine karşılık gelir (Wang 2006).

Empedansla frekansın değişimi farklı şekillerle gösterilebilir. Genellikle kullanılan Nyquist ve Bode grafikleri olmak üzere iki tane grafik türü bulunur. Nyquist eğrileri yukarı

anlatıldığı gibi Z'' 'ye karşılık Z' grafiği çizilerek elde edilir. Bode eğrileri ise $\log z$ (empedans) veya faz açısına (θ) \log frekansa (ω) karşı grafiği çizilerek Şekil 3.6'da gösterildiği gibi elde edilir (Bard et al. 1990, Choi et al. 2020).



Şekil 3.5. Elektrokimyasal Empedans spektroskopisinde ideal bir Bode eğrisi (Choi et al. 2020)

3.4.5 Gerilim Kontrollü Kulometri

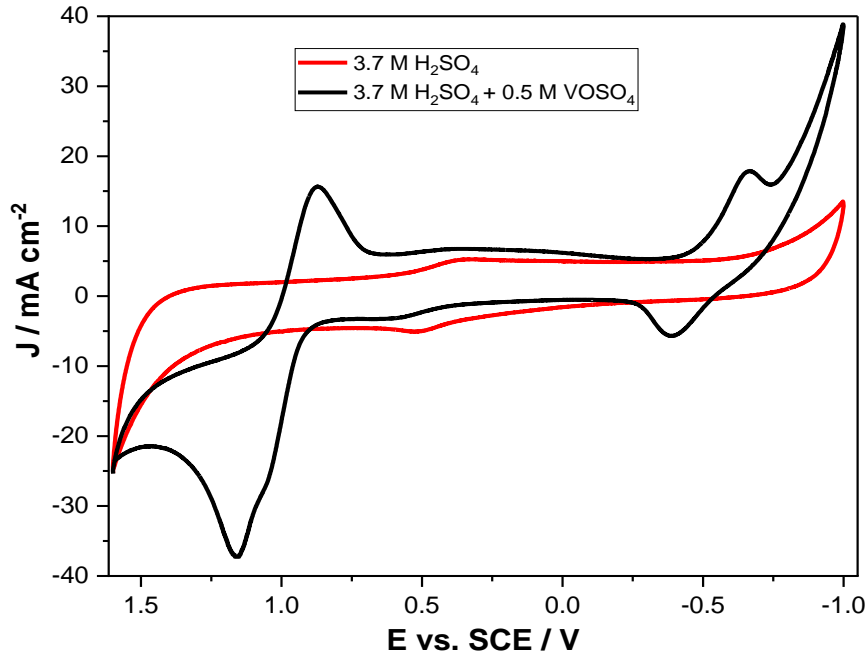
Çalışma elektrodunun, sabit uygulanan gerilim ile elektroliz işleminin gerçekleştiği yönteme verilen addır. Sabit gerilim altında seçicilikle elektroliz gerçekleşirken, mümkün olan en geçiş aralıkta elektroliz akımı da oluşturur. Çalışma elektrodunun gerilimi, referans elektrot ile o elektrot arasında elektromotor kuvveti olarak adlandırılır. Oluşan gerilim farkını sabit tutmak için referans elektrot ile çalışma elektrodunun gerilimi değiştirilir. Çünkü, elektrot gerilimindeki değişimlerin giderilmesi, aşırı gerilimin oluşmaması ve elektroliz boyunca oluşacak IR direç değerindeki farklılığın kontrolünü sağlar.

Herhangi bir anda oluşan elektrokiz akımı, $i_t = nF(dM/dt)$ formülüyle hesaplanır. n , elektroaktif türün 1 molünü indirgemek veya yükseltmek için gereken elektron sayısıdır. F , Faraday sabitidir ve M ise elektroaktif türün mol sayısıdır. Gerilim kontrollü kulometride, elektroliz sırasında türün derişimindeki değişimle ortaya çıkan elektrik akımı ilişkilidir. Bu durum, gerilim kontrollü kulometrinin diğer yöntemlere karşı bir avantajıdır. Elektrot üzerinde 1 mol redoks dönüşümü gerçekleşmesi için 96500 Culomb yük kullanılır (Rechnitz1963).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. VOSO₄'ın H₂SO₄ Çözeltisi İçerisindeki Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

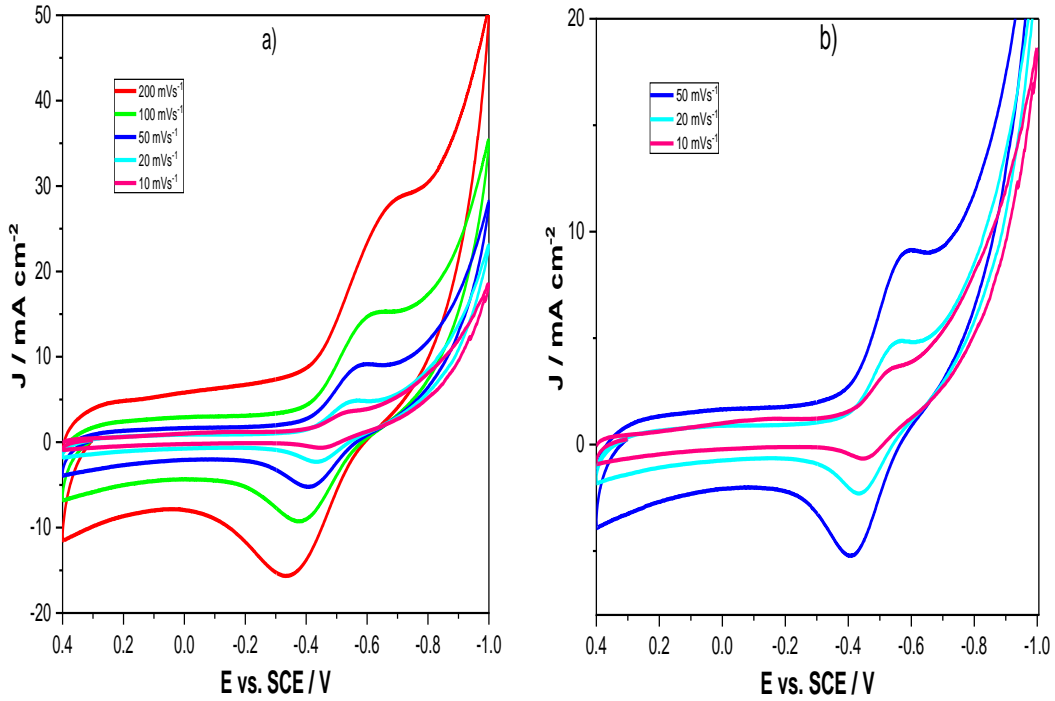
Şekil 4.1'de (a) H₂SO₄ boş çözeltisinin (b) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Boş çözeltide elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda katodik bölgede -0.8 V ile -1.0 V arasında suyun indirgenmesinden dolayı hidrojen oluşumuna ait akımdaki artış açık bir şekilde görülmektedir. Ek olarak, anodik bölgede yaklaşık 1.5 V'da grafitin yükseltgenmesine ve grafit interkalasyon ürünü oluşumuna ait akım artışı gözlemlenmektedir (Şekil 4.1.a). Bu verilere göre, H₂SO₄ çözeltisinde grafit için çalışma gerilimi aralığı -1.0 V ile 1.5 V olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1). Grafit elektrota ait H₂SO₄ içerisinde çalışma sınırları Şekil 4.1.a'da verilen boş çözelti voltamogramında görülmektedir. VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında ise VO²⁺ iyonunun VO₂⁺ iyonuna 1.04 V'da yükseltgenmesine ait pik gözlemlenirken, geri döngüde ise oluşan VO₂⁺ iyonunun VO²⁺ iyonuna 0.88 V'da indirgenmeye ait pik gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1 (a) H₂SO₄ boş çözeltisinin ve (b) VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$)

VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında ileri döngüde -0.62 V gerilimdeki indirgenme piki V³⁺ iyonunun V²⁺ iyonuna indirgenmesine ve geri döngüdeki -0.38 V gerilimdeki yükseltgenme piki ise oluşan V²⁺ iyonunun V³⁺ iyonuna yükseltgenmesine aittir.

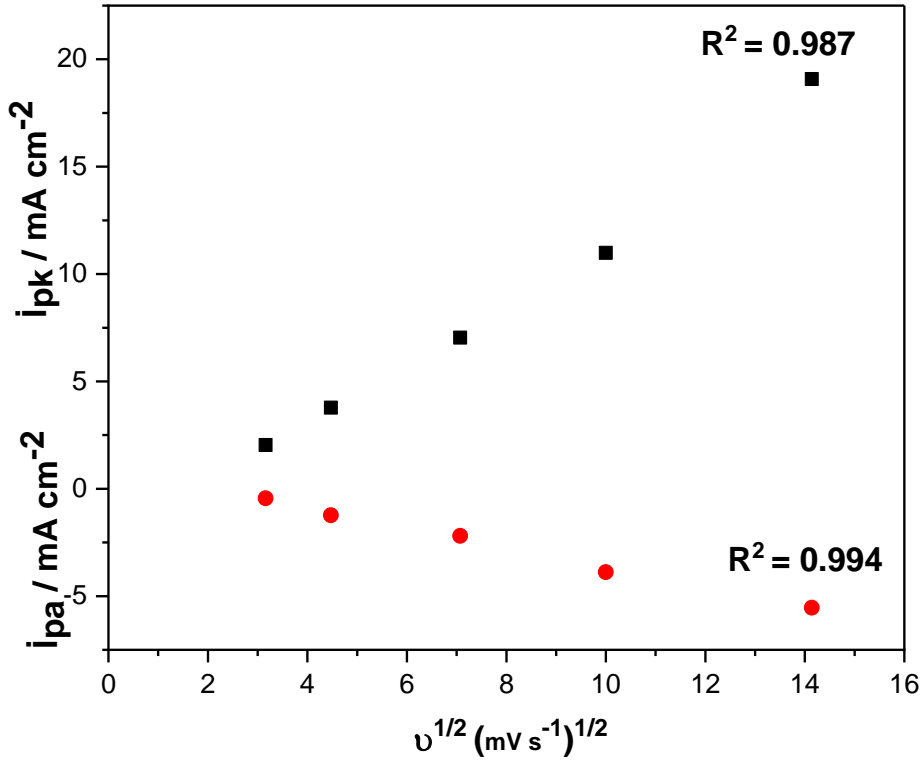
Şekil 4.2'de ise VOSO₄'ın H₂SO₄ çözeltisi içerisinde grafit disk elektrot ile 10, 20, 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ tarama hızlarındaki katodik bölgede 0.4 V ile -1.0 V gerilim aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlar gösterilmiştir.



Şekil 4.2. VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) genişletilmiş akım skalasında $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ (CH₂SO₄ = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M).

VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V gerilim aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlarda görüldüğü gibi tarama hızının artışıyla birlikte gözlenen akım yoğunlukları tarama hızının karekökü ile ($\nu^{1/2}$) doğru orantılı olarak değişmektedir.

Bu değişim, grafiksel olarak Şekil 4.3'de ileri döngüde -0.62 V gerilimdeki V³⁺ iyonunun indirgenme pik akımları (i_{pk}) ve geri döngüde -0.38 V gerilimdeki V²⁺ ürününün pik akımları (i_{pa}) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrolü ile gerçekleştiğini göstermektedir.



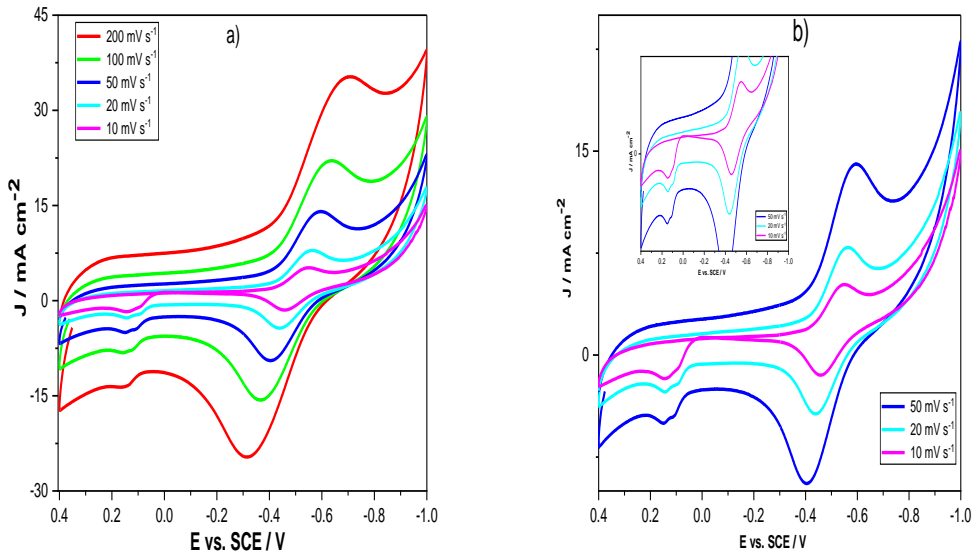
Şekil 4.3 VOSO_4 'ın H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (■) ve geri döngüde yükseltgenme (●) pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.7 \text{ M}$ ve $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$)

Çizelge 4.1'de VOSO_4 'ın H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile 10, 20, 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında Şekil 4.2'de katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramların üzerindeki ölçümlerden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. i_{pa}/i_{pk} oranının düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.22 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 10 mV tarama hızında 101 mV gibi bir gerilim değeri elde edilmesi ve artan tarama hızıyla birlikte artarak 200 mV tarama hızında 365 mV değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

Çizelge 4.1. VOSO₄'ın H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (ν) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($c_{H_2SO_4} = 3.7$ M, $c_{VOSO_4} = 0.5$ M)

ν (mV s ⁻¹)	$\nu^{1/2}$ (mV s ⁻¹)	i_{pk} (mA cm ⁻²)	i_{pa} (mA cm ⁻²)	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
10	3.15	2.0	-0.4	0.22	-550	-449	101
20	4.47	3.8	-1.2	0.33	-573	-435	138
50	7.07	7.0	-2.2	0.31	-594	-410	184
100	10.0	11.0	-3.9	0.35	-621	-381	240
200	14.14	19.1	-5.5	0.29	-698	-342	356

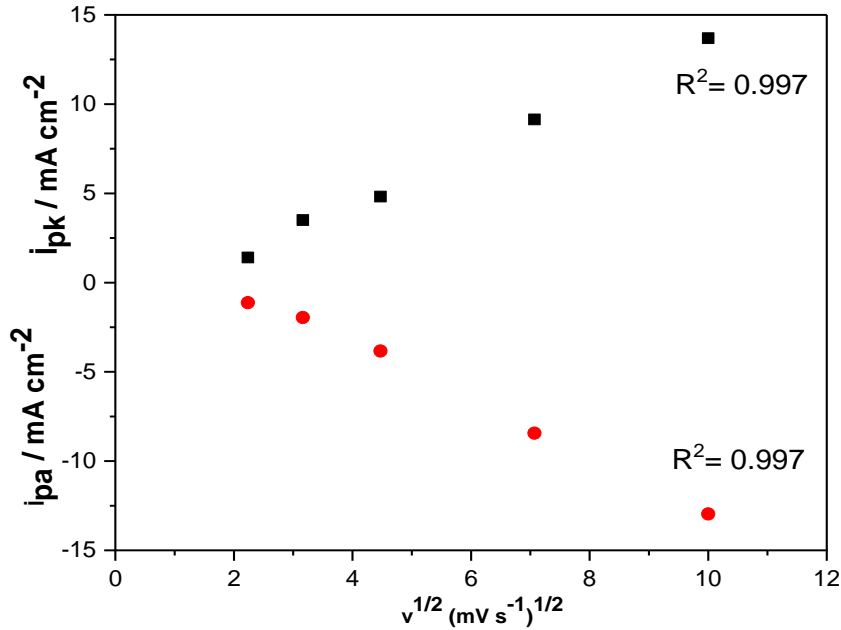
4.1.1. VOSO₄'ın Sb³⁺ içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametrik Davranışı



Şekil 4.4. VOSO₄'ın Sb³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200$ mV s⁻¹ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50$ mV s⁻¹ ($c_{H_2SO_4} = 3.7$ M, $c_{VOSO_4} = 0.5$ M ve $c_{Mn^{2+}} = 0.005$ M)

Şekil 4.4'de Sb^{3+} iyonları içeren VOSO_4 çözeltisinin içinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 10, 20, 50, 100, 200 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Sb^{3+} çözeltisi 0.5 M VOSO_4 , 3.7 M H_2SO_4 çözeltisine Sb_2O_3 eklenerek ve birgün süreyle karıştırılarak elde edilmiştir.

Başlangıçta bütün elektrokatalitik etki gösteren metal iyonlarının (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+}) sırasıyla 2 mM, 5 mM ve 10 mM derişimlerdeki çözeltileri hazırlanmış ve elektrokataliz deneylerinde kullanılmıştır. Sb^{3+} iyonu çalışma çözeltisinde ancak 5 mM olarak çözünmekte ve bu derişimin üstünde doygunluğa ulaşmaktadır. Bu yüzden diğer çalışılan iyonlardan Bi^{3+} , Cu^{2+} ve Sn^{2+} derişimide 5 mM olarak tutulmuştur. Sb^{3+} iyonları içeren VOSO_4 çözeltisinin dönüşümlü voltamogramlarda $\text{V}^{+3}/\text{V}^{2+}$ indirgenme ve geri yükseltgenme piklerinin yanında geri döngüde +0.15 V civarında metalik Sb sıyrılmasına ait yükseltgenme piki de ayrıca gözlemlenmiştir (Şekil 4.4b ve iç grafikte ve duyarlı akım skalasında gösterilmiştir).



Şekil 4.5. VOSO_4 'ın Sb^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (■) ve geri döngüde yükseltgenme (●) pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.5’de VOSO_4 ’ın Sb^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V gerilim aralığında tarama hızının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızının karekökü ile ($v^{1/2}$) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.4’de ileri döngüde -0.65 V gerilimdeki V^{3+} iyonunun yükseltgenme pik akımları (i_{pa}) ve geri döngüdeki -0.39 V gerilimdeki V^{2+} ürününün indirgenme pik akımları (i_{pk}) kullanılarak gösterilmiştir.

Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Sb^{3+} ’ün VOSO_4 ’ın H_2SO_4 çözeltisine ilave edilmesiyle vanadyum iyonlarının elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2’de VOSO_4 ’ın Sb^{3+} iyonları içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile 5, 10, 20, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında Şekil 4.2’de katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramların üzerindeki ölçümlerden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. VOSO_4 ’ın Sb^{3+} iyonu içeren VOSO_4 çözeltisinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için VOSO_4 çözeltisi ile Sb^{3+} iyonu içeren VOSO_4 çözeltisinin ile i_{pk} , i_{pa}/i_{pk} ve ΔE_p değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VOSO_4 çözeltisinin 10 mVs^{-1} tarama hızında i_{pk} değeri ise 11.0 mA cm^{-2} iken, Sb^{3+} iyonu içeren VOSO_4 çözeltisinin 100 mVs^{-1} tarama hızında i_{pk} değeri ise 13.8 mA cm^{-2} ’ye yükselmiştir ve akım yoğunluğunda yaklaşık bir buçuk kat bir artış söz konusudur. Ayrıca, katalitik etkiyi gösteren bir diğer parametre ise i_{pa}/i_{pk} oranıdır. VOSO_4 çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Sb^{3+} iyonu içeren VOSO_4 çözeltisinde $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme/geri yükseltgenmesinin i_{pa}/i_{pk} oranları sırasıyla 0.35’den 0.95 değerine yükselmiştir. Hem i_{pk} hemde i_{pa}/i_{pk} oranlarındaki artış, Sb^{3+} iyonu varlığında $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ iyonuna indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak katalizlendiğini göstermektedir. Bu çözeltide negatif gerilimlerde, Sb^{3+} ’ün indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde oluşturulan Sb nano ve mikro partikülleri elektrokatalitik etki göstermektedir.

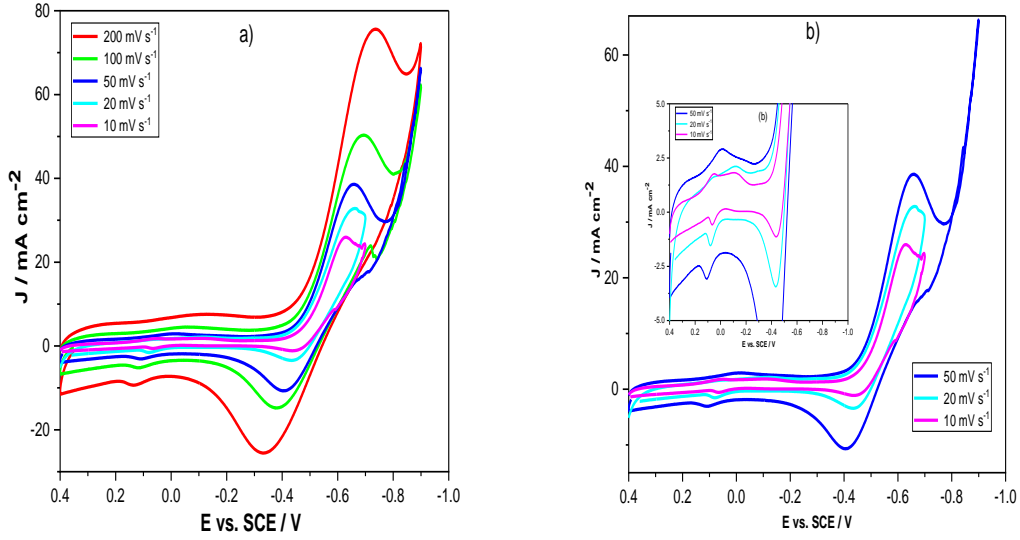
Çizelge 4.2. VOSO₄'ın Sb³⁺ iyonu iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (ν) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($c_{H_2SO_4} = 3.7$ M, $c_{VOSO_4} = 0.50$ M ve $c_{Sb^{3+}} = 0.005$ M)

ν (mV s ⁻¹)	$\nu^{1/2}$ (mV s ⁻¹)	i_{pk} (mA cm ⁻²)	i_{pa} (mA cm ⁻²)	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
10	3.16	3.5	-1.9	0.56	-548	-460	88
20	4.47	4.8	-3.9	0.80	-560	-442	118
50	7.07	9.2	-8.5	0.92	-598	-407	191
100	10.00	13.8	-13.0	0.95	-638	-365	273

Sb³⁺ iyonları içeren VOSO₄ çözeltisinde i_{pa}/i_{pk} oranının 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0.95 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 mV tarama hızında 273 mV gibi bir gerilim değerine ulaşması; V³⁺ iyonunun V²⁺ iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

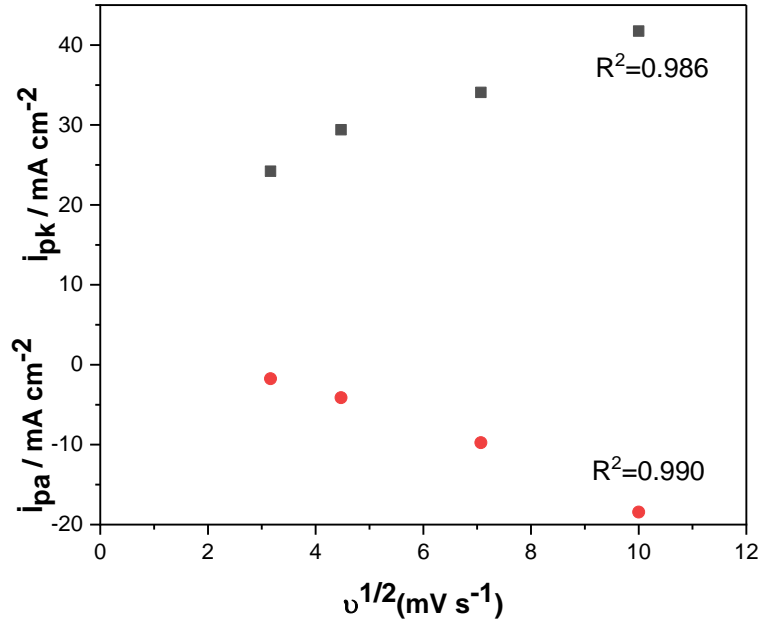
4.1.2. VOSO₄'ın Cu²⁺ içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

Şekil 4.6'de Cu²⁺ iyonları içeren VOSO₄ çözeltisinin içinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 10, 20, 50, 100, 200 mV s⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Cu²⁺ çözeltisi 0.5 M VOSO₄, 3.7 M H₂SO₄ çözeltisine CuSO₄ eklenerek ve bir saat süreyle karıştırılarak elde edilmiştir. Cu²⁺ iyonları içeren VOSO₄ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramlarda V⁺³/V²⁺ indirgenme ve geri yükseltgenme piklerinin yanında geri döngüde +0.10 V civarında metalik Cu sıyrılmasına ait yükseltgenme piki de ayrıca gözlemlenmiştir (Şekil 4.6b ve iç grafikte ve duyarlı akım skalasında gösterilmiştir). Hidrojen aşırı geriliminin düşmesinden dolayı 10 mV tarama hızındaki negatif gerilim sınırı - 0.70 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6. VOSO_4 'ın Cu^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.7'de VOSO_4 'ın Cu^{2+} iyonları içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.4 V ile -1.0 V gerilim aralığında tarama hızının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızının karekökü ile ($\nu^{1/2}$) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.6'da ileri döngüde -0.73 V gerilimdeki V^{3+} iyonunun yükseltgenme pik akımları (i_{pa}) ve geri döngüdeki -0.40 V gerilimdeki V^{2+} ürününün indirgenme pik akımları (i_{pk}) kullanılarak gösterilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Cu^{2+} 'nin VOSO_4 'ın H_2SO_4 çözeltisine ilave edilince vanadyum iyonlarının elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. VOSO₄'ın Cu²⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (■) ve geri döngüde yükseltgenme (●) pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mn⁺} = 0.005 M)

Çizelge 4.3'de Cu²⁺ içeren VOSO₄ çözeltisi içerisinde grafit disk elektrot ile 10, 20, 50, 100 mV/s tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.6 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. VOSO₄'ın Cu²⁺ içerisindeki H₂SO₄ çözeltisinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için Cu²⁺ ilave edilen elektrolit ile VOSO₄ çözeltisinin i_{pk} , i_{pa}/i_{pk} ve ΔE_p değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VOSO₄ çözeltisinin 100 mVs⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri ise 11.0 mA cm⁻² iken, Cu²⁺ ilave edilen elektrolitin 100 mVs⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri 41.8 mA cm⁻² değerine yükselmiştir ve akım yoğunluğunda yaklaşık dört kat artış söz konusudur. Ayrıca, katalitik etkiyi gösteren bir diğer parametre ise i_{pa}/i_{pk} oranıdır. VOSO₄ çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Sb³⁺ iyonu içeren VOSO₄ çözeltisinde V³⁺/V²⁺ indirgenme/geri yükseltgenmesinin i_{pa}/i_{pk} oranları sırasıyla 0.35'den 0.44 değerine yükselmiştir. Hem i_{pk} hemde i_{pa}/i_{pk} oranlarındaki artışın sebebi Cu²⁺ iyonu varlığında V³⁺/V²⁺ iyonuna indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak

katalizlediğini göstermektedir. Negatif gerilimlerde, Cu^{2+} 'nin indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde oluşturulan Cu nano ve mikro partikülleri elektrokatalitik etki göstermektedir.

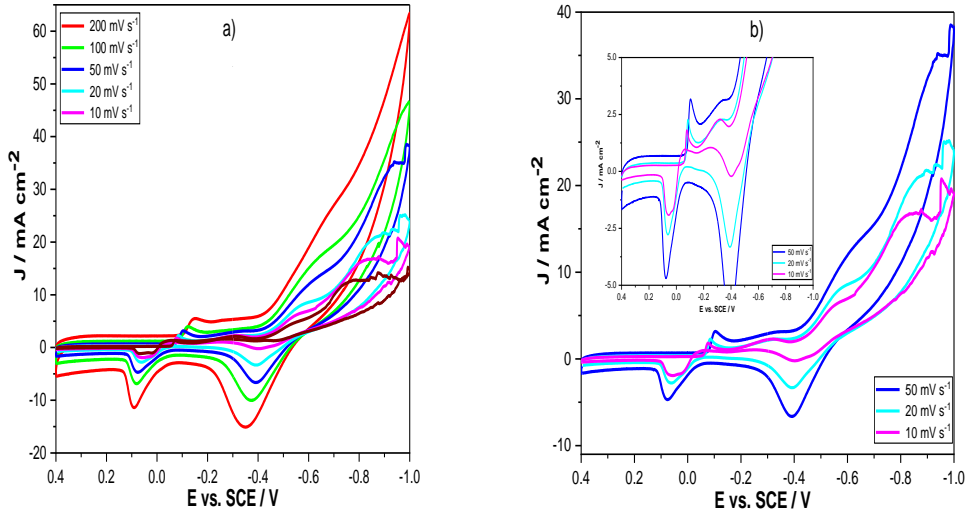
Cu^{2+} iyonları içeren VOSO_4 çözeltisinde i_{pa}/i_{pk} oranının 100 mV s^{-1} tarama hızında 0.44 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 mV s^{-1} tarama hızında 313 mV gibi bir gerilim değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

Çizelge 4.3. VOSO_4 'ın Cu^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (ν) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

ν (mV s^{-1})	$\nu^{1/2}$ (mV s^{-1})	i_{pk} (mA cm^{-2})	i_{pa} (mA cm^{-2})	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
10	3.16	24.2	-9.2	0.38	-628	-443	185
20	4.47	29.4	-4.1	0.14	-659	-437	222
50	7.07	34.1	-12.6	0.37	-659	-403	256
100	10.00	41.8	-18.4	0.44	-692	-379	313

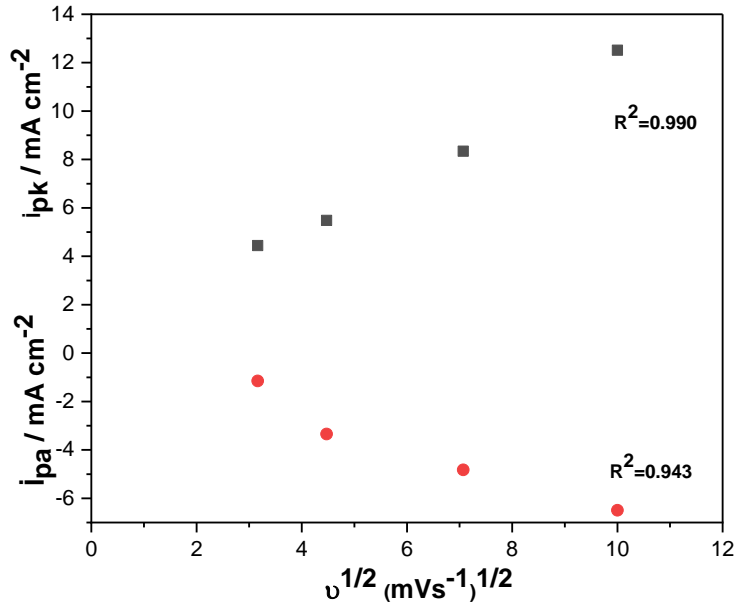
4.1.3. VOSO_4 'ın Bi^{3+} içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

Şekil 4.8'de Bi^{3+} iyonları içeren VOSO_4 çözeltisinin içinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 10, 20, 50, 100, 200 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme ve yükseltgenme piklerinin yanında +0.10 V civarında metalik Bi sıyrılmasına ait yükseltgenme piki de ayrıca gözlemlenmiştir (Şekil 4.8b ve iç grafikte ve duyarlı akım skalasında gösterilmiştir).



Şekil 4.8. VOSO_4 'ın Bi^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.9'da VOSO_4 'ın Bi^{3+} iyonları içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V gerilim aralığında tarama hızının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızının karekökü ile ($\nu^{1/2}$) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.8'de ileri döngüde -0.58 V gerilimdeki V^{3+} iyonunun yükseltgenme pik akımları (i_{pa}) ve geri döngüdeki -0.41 V gerilimdeki V^{2+} ürününün indirgenme pik akımları (i_{pk}) kullanılarak gösterilmiştir.



Şekil 4.9. VOSO₄'ın Bi³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (■) ve geri döngüde yükseltgenme (●) pik akım yoğunluğudeğerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi (c_{H2SO4} = 3.7 M, c_{VOSO4} = 0.5 M ve c_{Mn+} = 0.005 M)

Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Bi³⁺'ün VOSO₄'ın H₂SO₄ çözeltisine ilave edilince vanadyum iyonlarının elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4'de Bi³⁺ içeren VOSO₄ çözeltisi içerisinde grafit disk elektrot ile 10, 20, 50, 100 mV/s tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.8 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. VOSO₄'ın Bi³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltisinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için Bi³⁺ ilave edilen çözelti ile VOSO₄ çözeltisinin i_{pk} , i_{pa}/i_{pk} ve ΔE_p değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VOSO₄ çözeltisinin 100 mVs⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri ise 11.0 mA cm⁻² iken, Bi³⁺ ilave edilen çözeltisinin 100 mVs⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri elektokatalitik etki nedeniyle 12.5 mA cm⁻² değerine yükselmiştir ve akım yoğunluğunda %13.8'lik bir artış söz konusudur. Ayrıca, katalitik etkiyi gösteren bir diğer parametre ise i_{pa}/i_{pk} oranıdır. VOSO₄ çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Sb³⁺ iyonu içeren VOSO₄ çözeltisinde V³⁺/V²⁺ indirgenme/geri yükseltgenmesinin i_{pa}/i_{pk} oranları sırasıyla 0.35'den 0.52 değerine yükselmiştir. Hem i_{pk} hemde i_{pa}/i_{pk} oranlarındaki artışın sebebi Bi³⁺ iyonu

varlığında V^{3+}/V^{2+} iyonuna indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak katalizlediğini göstermektedir. Negatif gerilimlerde, Bi^{3+} 'ün indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde oluşturulan Bi nano ve mikro partikülleri elektrokatalitik etki göstermektedir.

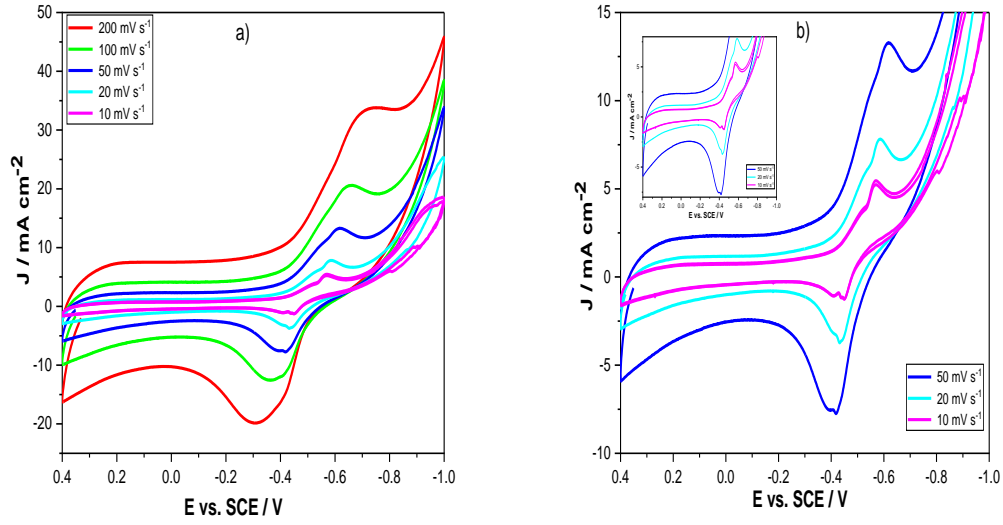
Çizelge 4.4. $VOSO_4$ 'ın Bi^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (ν) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($C_{H_2SO_4} = 3.7$ M, $C_{VOSO_4} = 0.5$ M ve $C_{Mn^{2+}} = 0.005$ M)

ν ($mV s^{-1}$)	$\nu^{1/2}$ ($mV s^{-1}$)	i_{pk} ($mA cm^{-2}$)	i_{pa} ($mA cm^{-2}$)	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
10	3.16	4.4	-1.2	0.25	-537	-398	139
20	4.47	5.5	-3.9	0.72	-580	-393	187
50	7.07	8.3	-4.8	0.58	-614	-393	221
100	10.00	12.5	-6.5	0.52	-622	-372	250

Bi^{3+} iyonları içeren $VOSO_4$ çözeltisinde i_{pa}/i_{pk} oranının 100 $mV s^{-1}$ tarama hızında 0.52 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 $mV s^{-1}$ tarama hızında 250 mV gibi bir gerilim değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

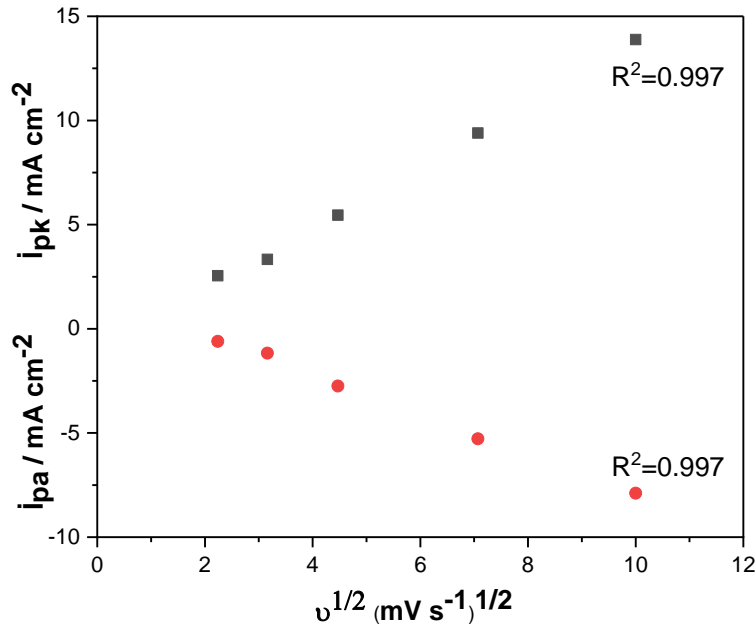
4.1.4. $VOSO_4$ 'ın Sn^{2+} içeren Çözeltideki Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

Şekil 4.10'de Sn^{2+} iyonları içeren $VOSO_4$ çözeltisinin içinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 10, 20, 50, 100, 200 $mV s^{-1}$ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda V^{3+}/V^{2+} indirgenme ve yükseltgenme piklerinin yanında -0.40 V civarında metalik Sn sıyrılmasına ait yükseltgenme piki de ayrıca gözlemlenmiştir (Şekil 4.10b ve iç grafikte ve duyarlı akım skalasında gösterilmiştir).



Şekil 4.10. VOSO_4 'ın Sn^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları a) $\nu = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ b) daha duyarlı akım skalasında ve iç grafikte $\nu = 10, 20, 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.11'de VOSO_4 'ın Sn^{2+} iyonları içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V gerilim aralığında tarama hızının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızının karekökü ile ($\nu^{1/2}$) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.8'de ileri döngüde -0.63 V gerilimdeki V^{3+} iyonunun yükseltgenme pik akımları (i_{pa}) ve geri döngüdeki -0.38 V gerilimdeki V^{2+} ürününün indirgenme pik akımları (i_{pk}) kullanılarak gösterilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Sn^{2+} 'nin VOSO_4 'ın H_2SO_4 çözeltisine ilave edilince vanadyum iyonlarının elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. VO_2^+ 'ın Sn^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (■) ve geri döngüde yükseltgenme (●) pik akım yoğunluğu değerlerinin tarama hızının kareköküne göre değişimi ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Çizelge 4.5'de Sn^{2+} iyonu içeren VO_2^+ çözeltisi içerisinde grafit disk elektrot ile 10, 20, 50, 100 mV/s tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.10 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$, E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. VO_2^+ 'ın Sn^{2+} içerisindeki H_2SO_4 çözeltisinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için Sn^{2+} ilave edilen elektrolit ile VO_2^+ çözeltisinin i_{pk} , $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ ve ΔE_p değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VO_2^+ çözeltisinin 100 mV s⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri ise 11.0 mA cm⁻² iken, Sn^{2+} ilave edilen elektrolitin 100 mV s⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri 13.9 mA cm⁻² değerine yükselmiştir ve akım yoğunluğunda %26.2'lik bir artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, katalitik etkiyi gösteren bir diğer parametre ise $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ oranıdır. VO_2^+ çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Sb^{3+} iyonu içeren VO_2^+ çözeltisinde $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme/geri yükseltgenmesinin $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ oranları sırasıyla 0.35'den 0.39 değerine yükselmiştir. Hem i_{pk} hemde $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ oranlarındaki artışın sebebi Sn^{2+} iyonu varlığında $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ iyonuna indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak katalizlediğini göstermektedir. Negatif gerilimlerde, Sn^{2+} 'ün indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde oluşturulan Sn nano ve mikro partikülleri elektrokatalitik etki göstermektedir.

Sn^{2+} iyonları içeren VOSO_4 çözeltisinde i_{pa}/i_{pk} oranının 100 mV s^{-1} tarama hızında 0.39 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 mV s^{-1} tarama hızında 279 mV gibi bir gerilim değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

Çizelge 4.5. VOSO_4 'ın Sn^{2+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

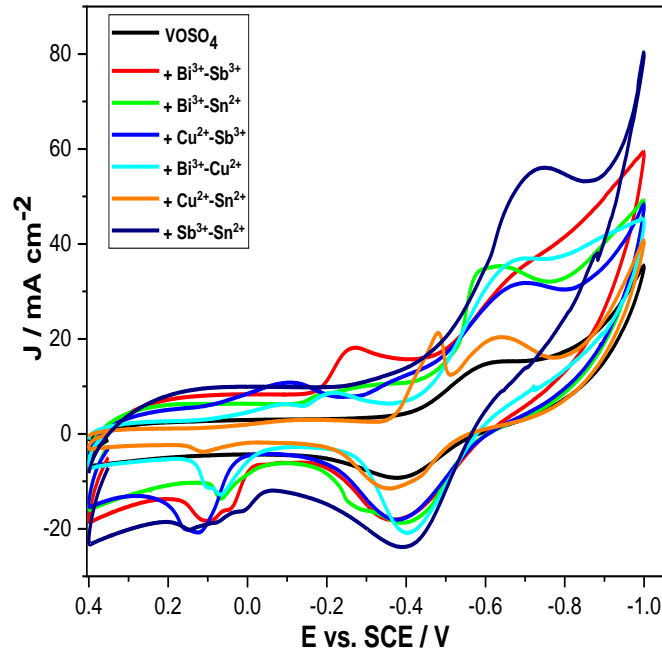
v (mV s^{-1})	$v^{1/2}$ (mV s^{-1})	i_{pk} (mA cm^{-2})	i_{pa} (mA cm^{-2})	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} (mV)	E_{pa} (mV)	ΔE_p (mV)
10	3.16	3.3	-1.2	0.35	-569	-446	123
20	4.47	5.4	-2.7	0.51	-581	-440	141
50	7.07	9.4	-5.2	0.56	-611	-414	197
100	10.00	13.9	-5.4	0.39	-649	-370	279

100 mV s^{-1} tarama hızında i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri karşılaştırma amacıyla Çizelge 4.6'da verilmiştir. VOSO_4 'ın H_2SO_4 çözeltisinde, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (i_{pk}) pik akım yoğunluğu değerleri çözeltiye Bi^{3+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının eklenmesiyle %13 ile %25 arasında artarken Cu^{2+} iyonunun eklenmesiyle yaklaşık 3.5 katlık en yüksek artışı göstermiş, buna karşılık Şekil 4.6'da görüldüğü gibi hidrojen oluşumu düşürülmüş ve hidrojen oluşum akımı artmıştır. Buna göre, Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının eklenmesiyle $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin katalizlendiği görülmektedir. Çizelge 4.6'da verilen i_{pa}/i_{pk} oranları VOSO_4 çözeltisinin Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları eklenmesiyle daha büyük değerlere ulaştığı ve elektrokatalitik etkinin ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. VOSO₄'ın Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonu içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V³⁺/V²⁺ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk}, ΔE_p değerleri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.50 M ve c_{Sn²⁺} = 0.005 M)

Elektrokatalizör	i _{pk} (mA cm ⁻²)	i _{pa} (mA cm ⁻²)	i _{pa} /i _{pk}	E _{pk} mV	E _{pa} mV	ΔE mV
VOSO ₄	11.0	-3.9	0.35	-621	-381	240
Bi ³⁺	12.5	-6.5	0.52	-622	-372	250
Cu ²⁺	41.7	-18.4	0.44	-692	-379	313
Sb ³⁺	13.8	-13.0	0.95	-638	-365	273
Sn ²⁺	13.9	-5.4	0.39	-649	-370	279

4.1.5. VOSO₄'ın İki Farklı Metal İyonu İçeren Çözeltideki Elektrokimyasal Davranışı



Şekil 4.12. VOSO₄'ın iki farklı Mⁿ⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltilerinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları v = 100 mV s⁻¹ (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mⁿ⁺} = 0.005 M)

Şekil 4.12’de Bi^{3+} Cu^{2+} Sb^{3+} ve Sn^{2+} ’nin iki farklı metal iyonunun (M^{n+}) ikili karışımı (Bi^{3+} - Cu^{2+} , Bi^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} , Cu^{2+} - Sb^{3+} , Cu^{2+} - Sn^{2+} ve Sb^{3+} - Sn^{2+}) halinde bulunduğu VOSO_4 çözeltisinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda görüldüğü gibi ikili farklı metal iyonu çifti içeren çözeltilerde metal iyonlarının indirgenme pikleri alaşım oluşumu nedeniyle metal iyonlarının tek başına bulunduğu çözeltilere göre farklı gerilimlere kaymıştır.

Özellikle, Cu^{2+} ve Sn^{2+} iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltide alaşım oluşumu nedeniyle Sn^{2+} indirgenmesi daha düşük gerilime çekilmiştir. Sonuç olarak, geri döngüde alaşımlardan metallerin sıyrılması sırasında yükseltgenme pikleri de daha karmaşık hale gelmiştir.

Çizelge 4.7’de VOSO_4 ’ın Bi^{3+} - Cu^{2+} , Bi^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} , Cu^{2+} - Sb^{3+} , Cu^{2+} - Sn^{2+} ve Sb^{3+} - Sn^{2+} ikili iyonlarını içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile 100 mV/s tarama hızında Şekil 4.12’de katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramların üzerindeki ölçümlerden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. VOSO_4 ’ın iki farklı metal iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltilerinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için VOSO_4 çözeltisi ile VOSO_4 içerisinde iki farklı metal iyonu içeren çözeltilerinin i_{pk} , i_{pa}/i_{pk} ve ΔE_p değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VOSO_4 çözeltisinin 100 mVs^{-1} tarama hızında akım yoğunluğu (i_{pk}) değeri ise 11.0 mA cm^{-2} iken, Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltisinin 100 mVs^{-1} tarama hızında akım yoğunluğu (i_{pk}) değeri ise 44.0 mA cm^{-2} ’dir ve akım yoğunluğunda yaklaşık dört katlık bir artış söz konusudur. Ayrıca, katalitik etkiyi gösteren bir diğer parametre ise i_{pa}/i_{pk} oranları. VOSO_4 çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltisinin i_{pa}/i_{pk} oranları sırasıyla 0.35’den 0.53 değerine yükselmiştir. Hem i_{pk} hemde i_{pa}/i_{pk} oranlarının artışı, Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının varlığında $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ iyonuna indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak katalizlendiğini göstermektedir. Bu çözeltide negatif gerilimlerde, Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde oluşturulan Sb ve Sn nano ile mikro partikülleri elektrokatalitik etki göstermektedir.

Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltisinde i_{pa}/i_{pk} oranının 100 mV tarama hızında 0.53 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 mV tarama hızında 336 mV gibi bir

gerilim değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

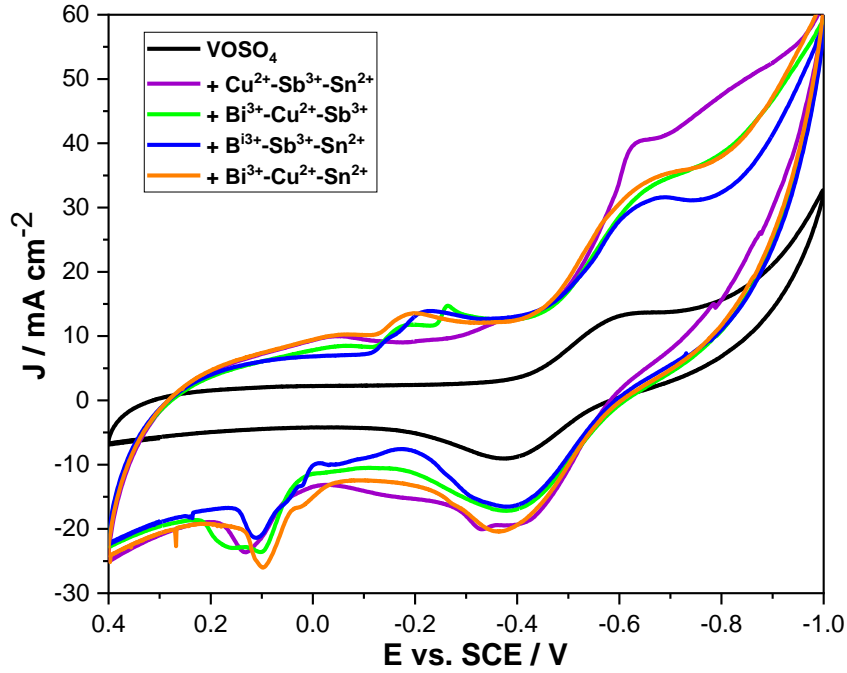
Çizelge 4.7. $VOSO_4$ 'ın iki farklı metal iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($c_{H_2SO_4} = 3.7$ M, $c_{VOSO_4} = 0.5$ M ve $c_{M^{n+}} = 0.005$ M)

Elektrokatalizör	i_{pk} (mA cm ⁻²)	i_{pa} (mA cm ⁻²)	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
VOSO₄	11.0	-3.9	0.35	-621	-381	240
Bi³⁺-Sb³⁺	30.1	-18.5	0.73	-709	-372	337
Bi³⁺-Sn²⁺	30.0	-23.6	0.78	-621	-388	233
Bi³⁺-Cu²⁺	33.3	-21.2	0.64	-679	-409	270
Cu²⁺-Sb³⁺	26.6	-18.3	0.69	-692	-380	312
Cu²⁺-Sn²⁺	17.8	-12.4	0.71	-638	-359	279
Sb³⁺-Sn²⁺	44.0	-13.8	0.53	-735	-399	336

4.1.6 VOSO₄'ın Üçlü Farklı Metal İyonu İçeren Çözeltideki Elektrokimyasal Davranışı

Şekil 4.13'de Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} 'nin üç farklı metal iyonunun (M^{n+}) üçlü karışımı ($CuSbSn$, $BiCuSb$, $BiSbSn$ ve $BiCuSn$) halinde bulunduğu $VOSO_4$ çözeltisinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.

Dönüşümlü voltamogramlarda görüldüğü gibi üç farklı metal iyonunu birlikte içeren çözeltilerde de ikili metal iyonları karşılımlarında olduğu gibi metal iyonlarının indirgenme pikleri alaşım oluşumu nedeniyle metal iyonlarının tek başına bulunduğu çözeltilere göre farklı gerilimlere kaymıştır. Özellikle, Sn^{2+} iyonu içeren üçlü karışımlarda alaşım oluşumu nedeniyle indirgenme pikleri belirgin bir şekilde kaymış, aynı karışımlarda anodik sıyırma piklerine göre Sn^{2+} 'nin sıyırma pikinin daha anodik gerilime kaydığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13. VOSO_4 'ın üçlü M^{n+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltilerinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)

Çizelge 4.8'de VOSO_4 'ın Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonlarını içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile 100 mV/s tarama hızında Şekil 4.13'de katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramların üzerindeki ölçümlerden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$, E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_{p} değerleri verilmiştir. VOSO_4 'ın üç farklı metal iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltilerinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için VOSO_4 çözeltisi ile VOSO_4 'ın üç farklı metal iyonu içeren VOSO_4 çözeltilerinin i_{pk} , $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ ve ΔE_{p} değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VOSO_4 çözeltisinin 100 mVs^{-1} tarama hızında i_{pk} değeri ise 11.0 mA cm^{-2} iken, Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltisinin 100 mVs^{-1} tarama hızında i_{pk} değeri ise 26.7 mA cm^{-2} değerine yükselmiştir ve akım yoğunluğunda yaklaşık iki buçuk katlık bir artış söz konusudur. Ayrıca, katalitik etkiyi gösteren bir diğer parametre ise $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ oranıdır. VOSO_4 çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren VOSO_4 çözeltisinin $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ oranları sırasıyla 0.35'den 0.44 değerine yükselmiştir. Hem i_{pk} değeri hemde $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}}$ oranlarındaki artış, Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren VOSO_4 varlığında $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ iyonuna indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak katalizlendiğini

göstermektedir. Bu katalitik etki Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının aynı anda indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde biriken Cu, Sb ve Sn nano ve mikro alaşım parçacıklarının oluşumu nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

VOSO_4 'ın Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin i_{pa}/i_{pk} oranının 100 mV tarama hızında 0.44 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 mV tarama hızında 245 mV gibi bir gerilim değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

Çizelge 4.8. VOSO_4 'ın üç farklı metal iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve hesaplanan i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.50 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)

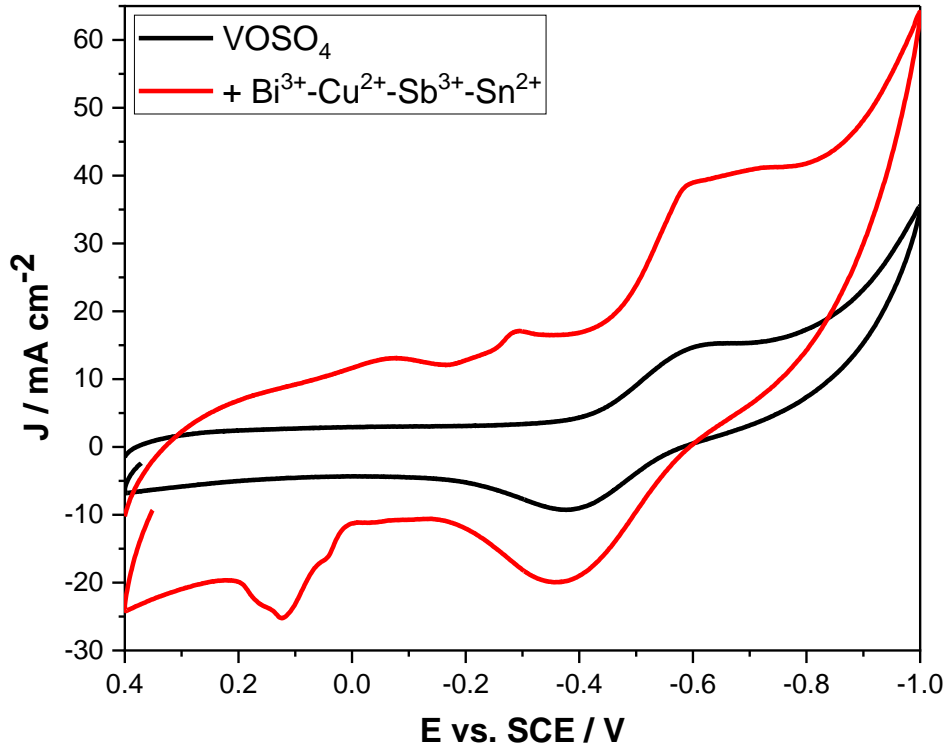
Elektrokatalizör	i_{pk} (mA cm^{-2})	i_{pa} (mA cm^{-2})	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
VOSO_4	11.0	-3.9	0.35	-621	-381	240
$\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$	26.7	-11.9	0.44	-631	-386	245
$\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$	19.7	-14.5	0.73	-650	-379	271
$\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$	18.1	-14.7	0.81	-674	-380	294
$\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$	20.5	-18.6	0.91	-643	-377	266

4.1.7. VOSO_4 'ın Dört Farklı Metal İyonu İçeren Çözeltideki Elektrokimyasal Davranışı

Şekil 4.14'de VOSO_4 'ın Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} 'nin dört farklı metal iyonunun (M^{n+}) dörtlü karışımı (BiCuSbSn) halinde VOSO_4 çözeltisinin içinde grafit disk elektrot ile 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.

Dönüşümlü voltamogramlarda görüldüğü gibi dört farklı metal iyonunu birlikte içeren çözeltilerde de üçlü metal iyonu karışımlarında olduğu gibi metal iyonlarının indirgenme pikleri alaşım oluşumu nedeniyle metal iyonlarının tek başına bulunduğu çözeltilere göre farklı gerilimlere kaymıştır. Ayrıca Sn^{2+} iyonunun indirgenmesi V^{3+} iyonunun

indirgenmesiyle aynı gerilimde gerçekleştiği için dönüşümlü voltamogramda indirgenme piki görünümünde bozulma gözlenmektedir.



Şekil 4.14. VOSO₄'ın dörtlü Mⁿ⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltilerinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{M}^{n+}} = 0.005 \text{ M}$)

Çizelge 4.9'da VOSO₄'ın Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile 100 mV/s tarama hızında Şekil 4.14'de katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramların üzerindeki ölçümlerden elde edilen i_{pk} , i_{pa} , i_{pa}/i_{pk} , E_{pa} , E_{pk} ve ΔE_p değerleri verilmiştir. VOSO₄'ın iki farklı metal iyonlarını içeren VOSO₄ çözeltilerinin katalitik etki gösterip göstermediğini anlamak için VOSO₄ çözeltisi ile VOSO₄'ın üç farklı metal iyonlarını içeren VOSO₄ çözeltilerinin i_{pk} , i_{pa}/i_{pk} ve ΔE_p değerlerinin karşılaştırılması gerekir. VOSO₄ çözeltisinin 100 mVs⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri ise 11.0 mA cm⁻² iken, Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren VOSO₄ çözeltisinin 100 mVs⁻¹ tarama hızında i_{pk} değeri ise 22.6 mA cm⁻²'dir ve akım yoğunluğunda yaklaşık iki kat artış söz konusudur. Ayrıca, metal iyonu içeren çözeltilerdeki sonuçlar; VOSO₄ çözeltisi ile karşılaştırıldığında, Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren VOSO₄

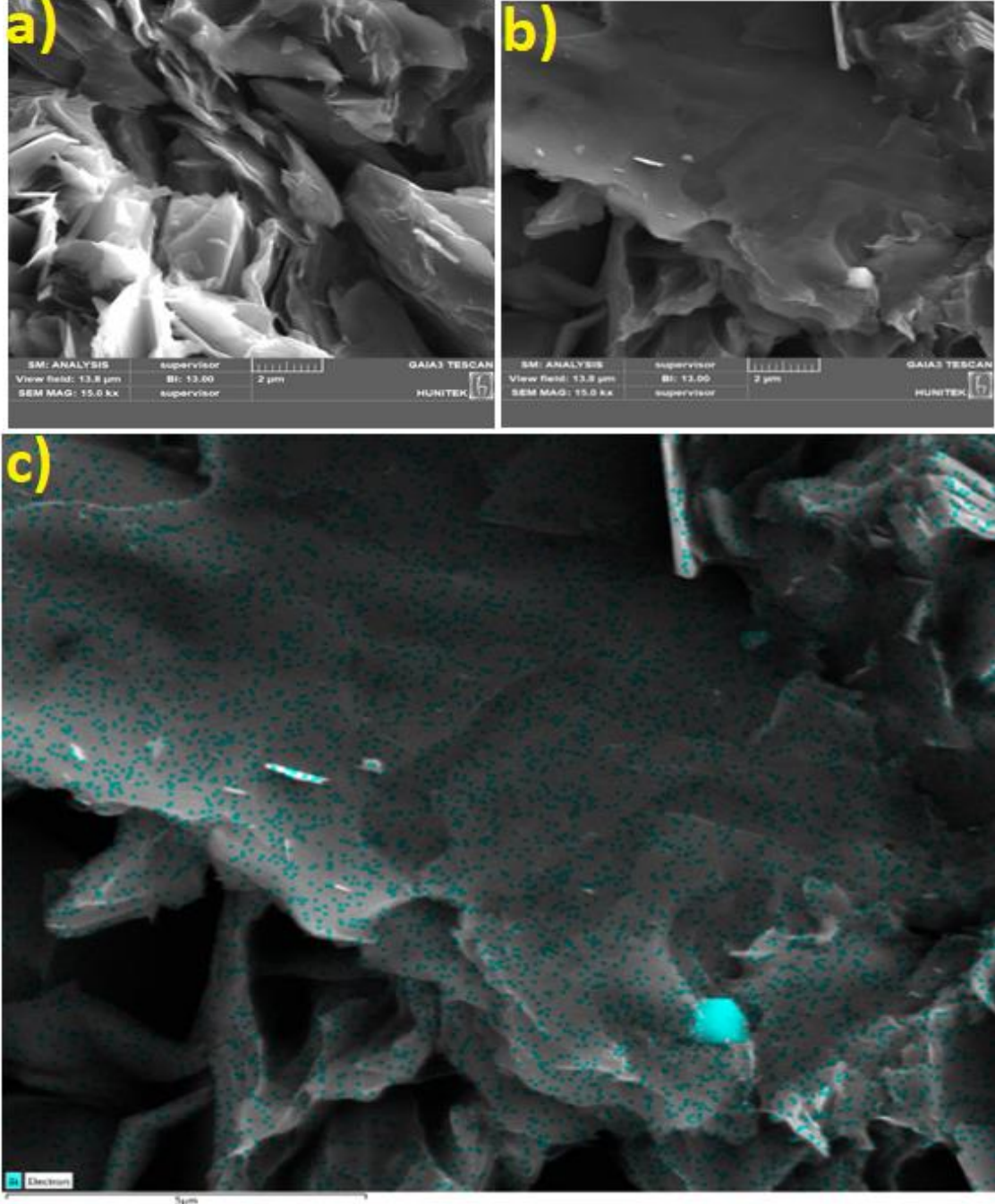
çözeltisinin i_{pa}/i_{pk} oranlarının sırasıyla 0.35'den 0.92 'ye yükseldiği gözlenmiştir. Hem indirgenme pik akım yoğunluklarındaki (i_{pk}) hemde i_{pa}/i_{pk} oranlarındaki artış, Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları varlığında V^{3+}/V^{2+} indirgenmesinin grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak katalizlendiğini göstermektedir. Bu katalitik etki, Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının aynı anda indirgenmesi yoluyla grafit yüzeyinde biriken Bi, Cu, Sb ve Sn nano ve mikro alaşım parçacıklarının oluşumu nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

$VOSO_4$ 'ın Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin i_{pa}/i_{pk} oranının 100 mV tarama hızında 0.92 değerine yaklaşması ve ΔE_p değerinin 100 mV tarama hızında 220 mV gibi bir gerilim değerine ulaşması; V^{3+} iyonunun V^{2+} iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal tepkime ile gerçekleştiğini gösterir.

Çizelge 4.9. $VOSO_4$ 'ın dört farklı metal iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinin içerisindeki 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında (v) alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki V^{3+}/V^{2+} indirgenme (i_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (i_{pa}) pik akım yoğunlukları, indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (E_{pa}) pik gerilimleri ve i_{pa}/i_{pk} , ΔE_p değerleri ($C_{H_2SO_4} = 3.7$ M, $C_{VOSO_4} = 0.50$ M ve $C_{M^{n+}} = 0.005$ M)

Elektrokatalizör	i_{pk} (mA cm ⁻²)	i_{pa} (mA cm ⁻²)	i_{pa}/i_{pk}	E_{pk} mV	E_{pa} mV	ΔE_p mV
$VOSO_4$	11.0	-3.9	0.35	-621	-381	240
$Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$	22.5	-20.7	0.92	-587	-367	220

4.2. Grafit ve metal biriktirilmiş Grafit Elektrotların Taramalı Elektron Mikroskopi ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDX) ile Karakterizasyonu

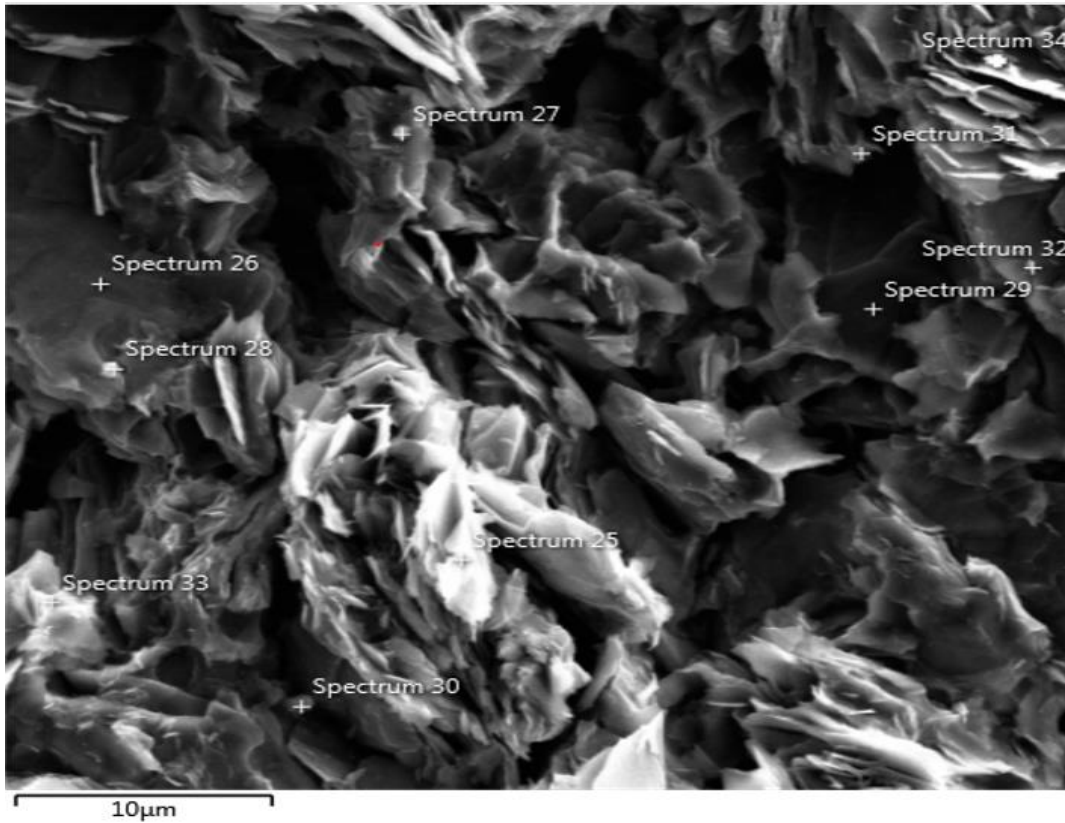


Şekil 4.15. a) Çıplak grafit elektrot b) 5 mM Bi^{3+} çözeltisinde 600 s süreyle Bi biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü (15.000 büyütme; 2.0 µm skala) c) Aynı SEM görüntüsünde alınmış EDX Bi haritalama (■)

VOSO₄'ın Bi³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 600 s süreyle -0.8 V'da metalik Bi biriktirilmiş grafit elektrotun yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.15). Bizmut nano parçacıkların boyutu ortalama 50-100 nm'dir. Bununla birlikte 750 nm boyutunda mikro parçacıklarda gözlemlenmektedir.

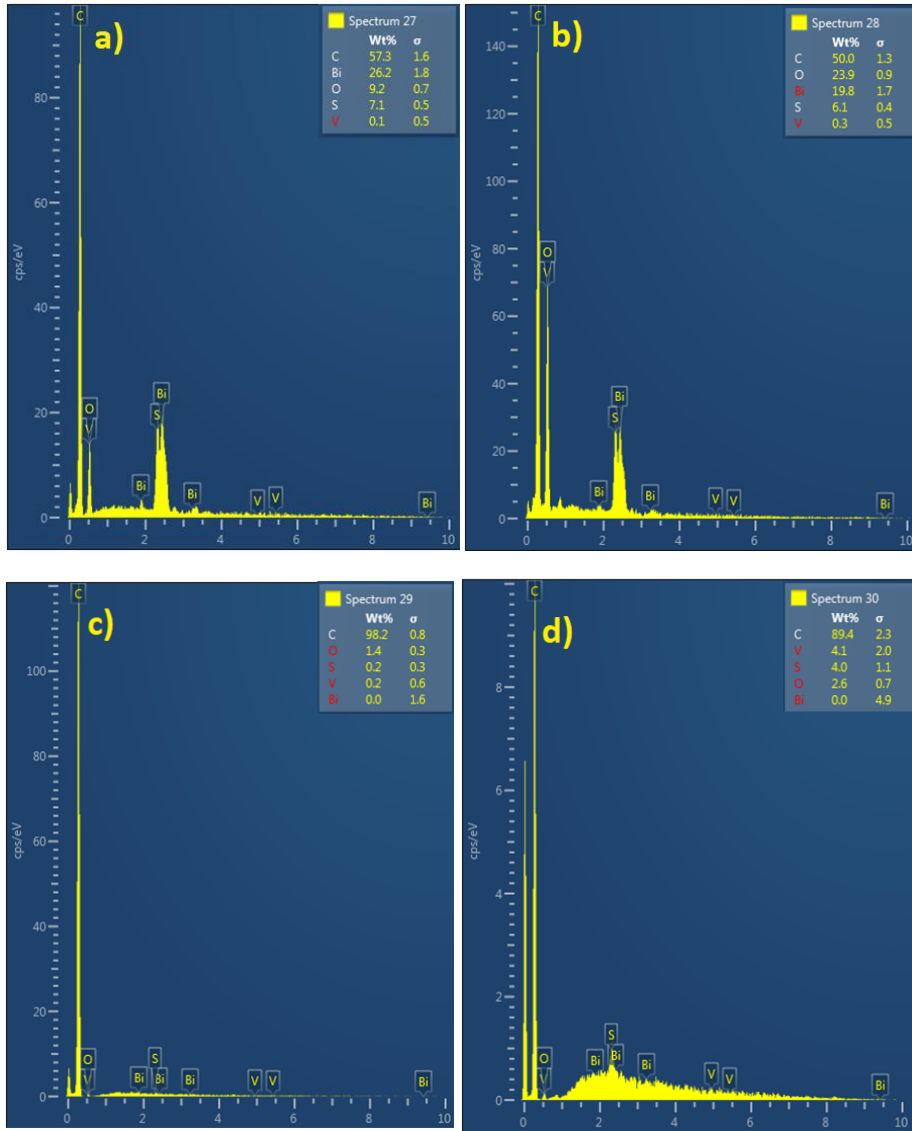
Şekil 4.15.a'da verilen kaplama yapılmamış çıplak grafit elektrotun SEM görüntüsünde grafitin tipik plakalı yapısı açık bir şekilde görülmektedir. Bağlı olarak, düşük derişimlerde (5mM) Bi³⁺ iyonu içeren çözeltilerde ve 600 s süreyle gerçekleştirilen elektroliz sonrasında grafit elektrot yüzeyinde Bi birikimi büyük ölçüde, yaklaşık 50-100 nm boyutlarında nanopartiküller şeklinde gerçekleşmekte ve 700-800 nm boyutundaki mikro partiküller ise daha az oranda gözlenmektedir (Şekil 4.15.b ve c).

Bi kaplanmış grafit elektrotun yüzeyinde enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.16'da gösterilen EDX analiz noktalarında alınan EDX analizlerindeki elementel dağılımı Şekil 4.17.a.b.c ve d.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.16. 600 s süreyle elektrokimyasal olarak Bi biriktirilmiş grafit yüzeyinde EDX analiz noktaları

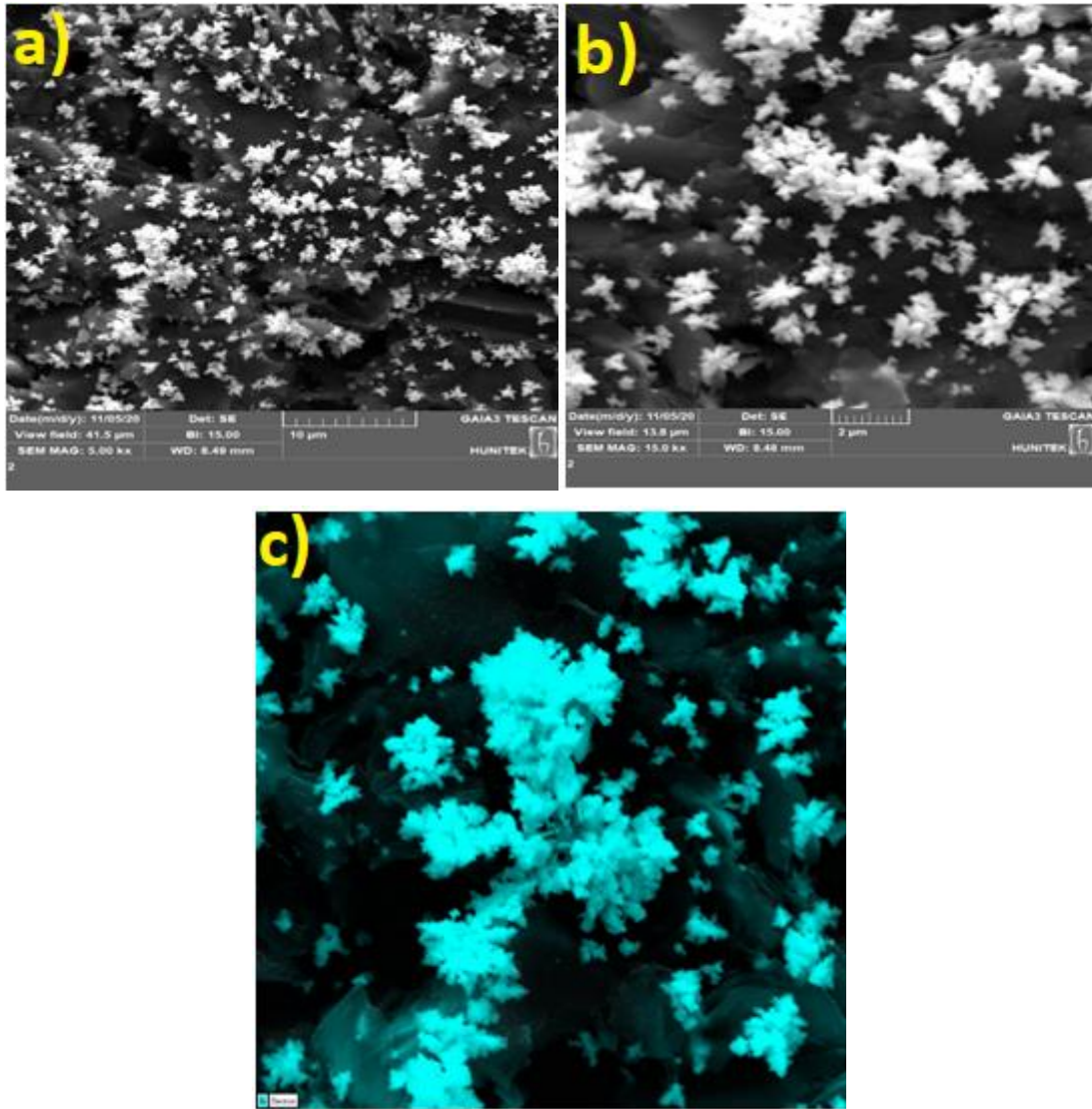
EDX analizi yapılırken Bi parçacıkları ve Bi içermeyen noktalar birlikte alınarak Spektrum 25-34 noktalarında EDX spektrumları alınmış ve bunlardan seçilen 27-28-29-30 nolu noktaların spektrumları Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Şekil 4.17.a’da verilen spektrumda, %57.3 karbon (C), % 26.2 bizmut (Bi), %9.2 oksijen (O), %7.1 kükürt (S) ve %0.1 vanadyum (V) elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.17.b’de verilen spektrumda ise, %50 C, % 23.9 O, %19.8 Bi, %6.1 S ve %0.3 V elementlerini içerdiği saptanmıştır. Şekil 4.17.c’de verilen spektrumda ise, % 98.2 C, %1.4 O, %0.2 S ve %0.2 V elementi içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.17.d’de % 89.4 C, %4.1 V, %4.0 S ve %2.6 O içerdiği saptanmıştır.



Şekil 4.17. 600 s elektrokimyasal Bi biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumu a) Spektrum 27 b) Spektrum 28 c) Spektrum 29 d) Spektrum 30

Spektrum 27-28-29-30'da gözlemlenen V, S ve O elementlerinin kullanılan $VOSO_4$ 'tan kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrum 29'da ise grafit yüzeyinde Bi elementine ait bir analiz sonucu gözlemlenmemiştir.

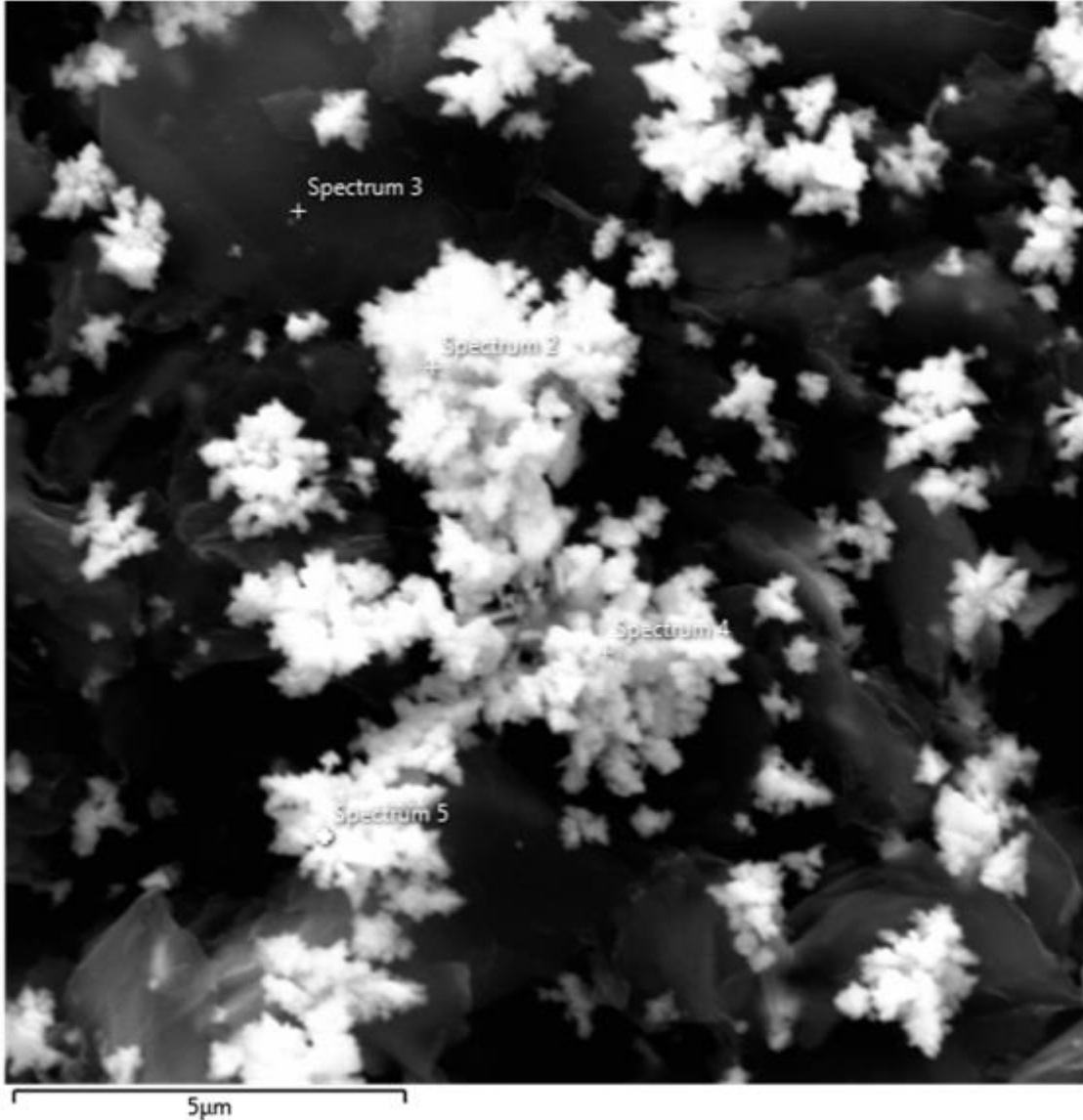
$VOSO_4$ 'ın Bi^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 1200 s süreyle -0.8 V'da metalik Bi biriktirilmiş grafit elektrotun yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.18). Elektroliz süresinin 600 s'den 1200 s'ye çıkarılması, bizmut parçacıkların boyutunda büyük artışa neden olmuş ve çoğunlukla, Bi mikro parçacıkların oluştuğu gözlemlenmektedir.



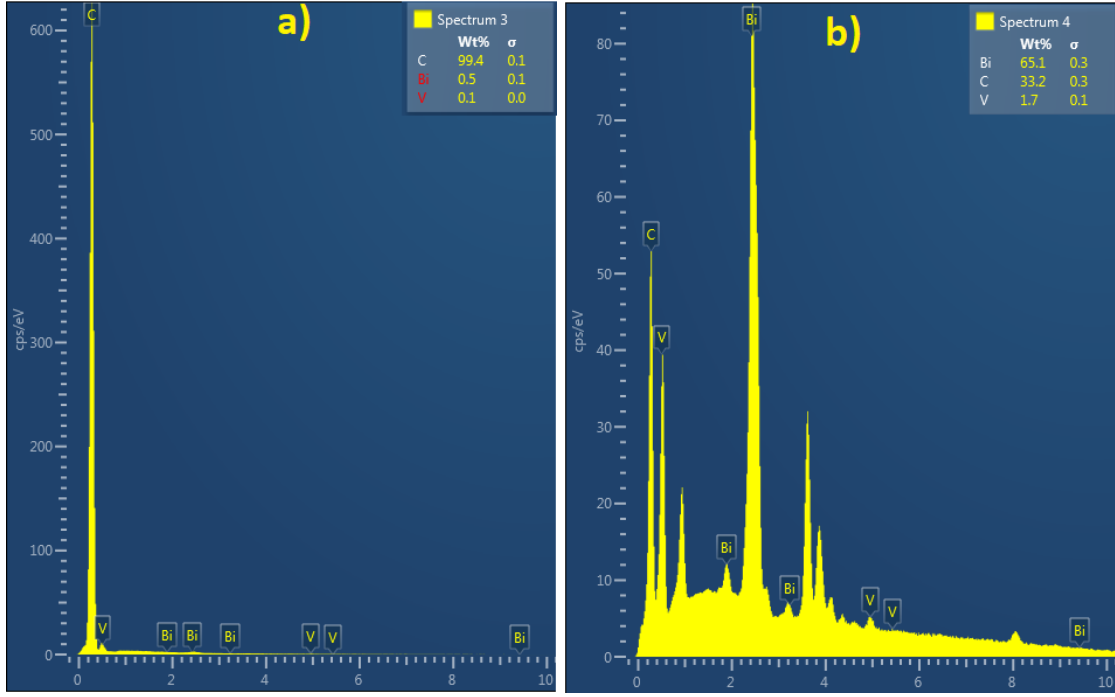
Şekil 4.18. 5 mM Bi^{3+} çözeltisinde 1200 s süreyle Bi biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 µm skala b) 15.000 büyütme; 2 µm skala c) SEM görüntüsünde alınmış EDX Bi haritalama (■)

Bi kaplanmış grafit elektrodun yüzeyinde EDX analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.19'da gösterilen EDX analiz noktalarında alınan EDX analizlerindeki elementel dağılımı Şekil 4.20.a ve b.' de gösterilmiştir.

EDX analizi yapılırken Bi parçacıkları ve Bi içermeyen noktalar birlikte alınarak Spektrum 1-5 noktalarında EDX spektrumları alınmış ve bunlardan seçilen 3-4 nolu noktaların spektrumları Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Şekil 4.20.a'da verilen spektrumda, %99.4 C, %0.5 Bi, ve %0.1 V elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.20.a'da verilen spektrumda ise %65.1 Bi, %33.2 C ve %1.7 V elementlerini içerdiği saptanmıştır. Spektrum 3'de grafit yüzeyinde Bi elementi nerdeyse gözlemlenmezken, Spektrum 4'de ise yüksek oranlarda Bi elementi olduğu belirlenmiştir.

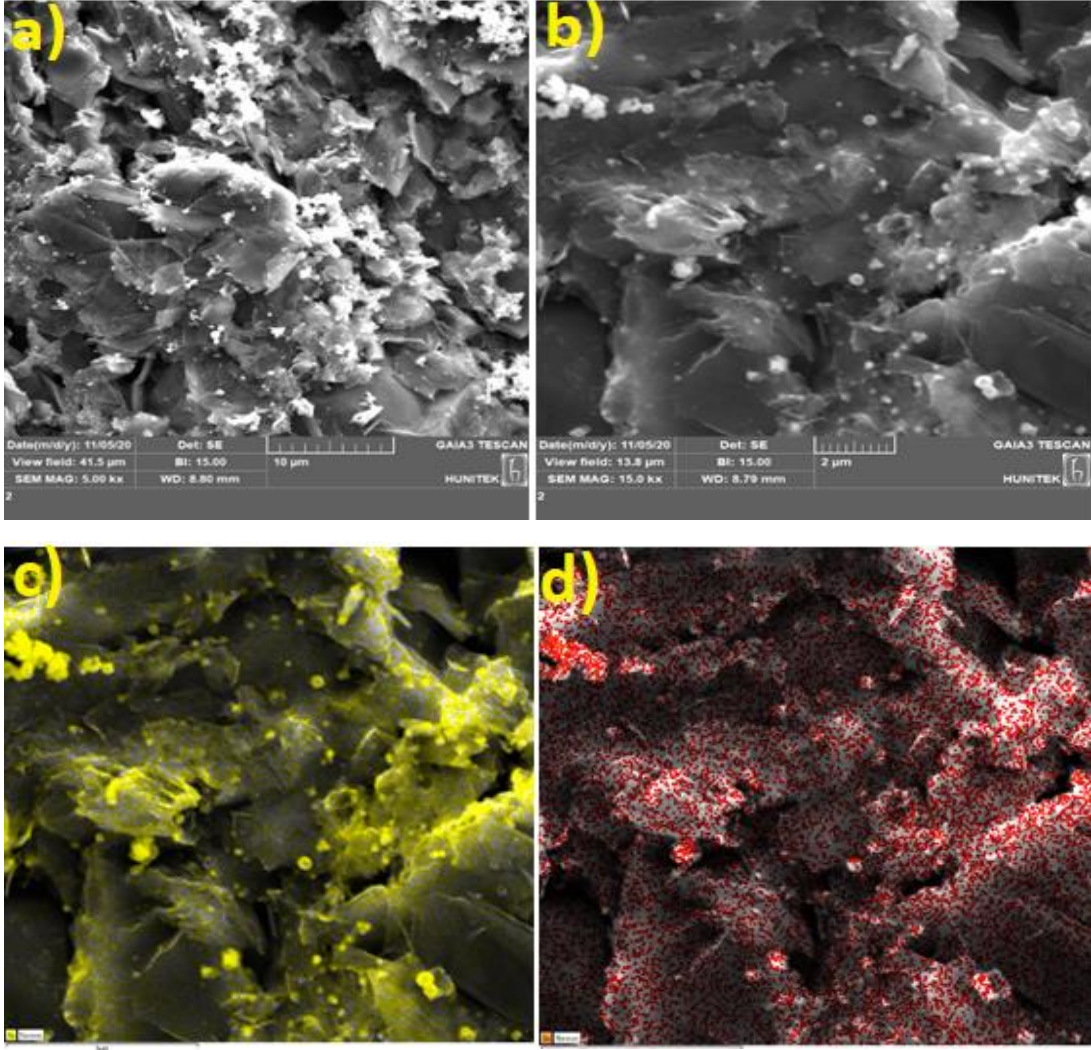


Şekil 4.19. 1200 s süreyle elektrokimyasal olarak Bi biriktirilmiş grafit yüzeyinde EDX analiz noktaları



Şekil 4.20. 1200 s elektrokimyasal Bi biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 3 b) Spektrum 4

VOSO_4 'ın Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 1200 s süreyle -0.8 V'da elektrokimyasal olarak metalik Sn ve Sb biriktirilmiş grafit elektrodun yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.21). Elde edilen görüntülerde, Sb mikro partikülleri ve ortalama 50-100 nm boyutunda Sn nano alaşım parçacıkların oluştuğu gözlemlenmiştir.



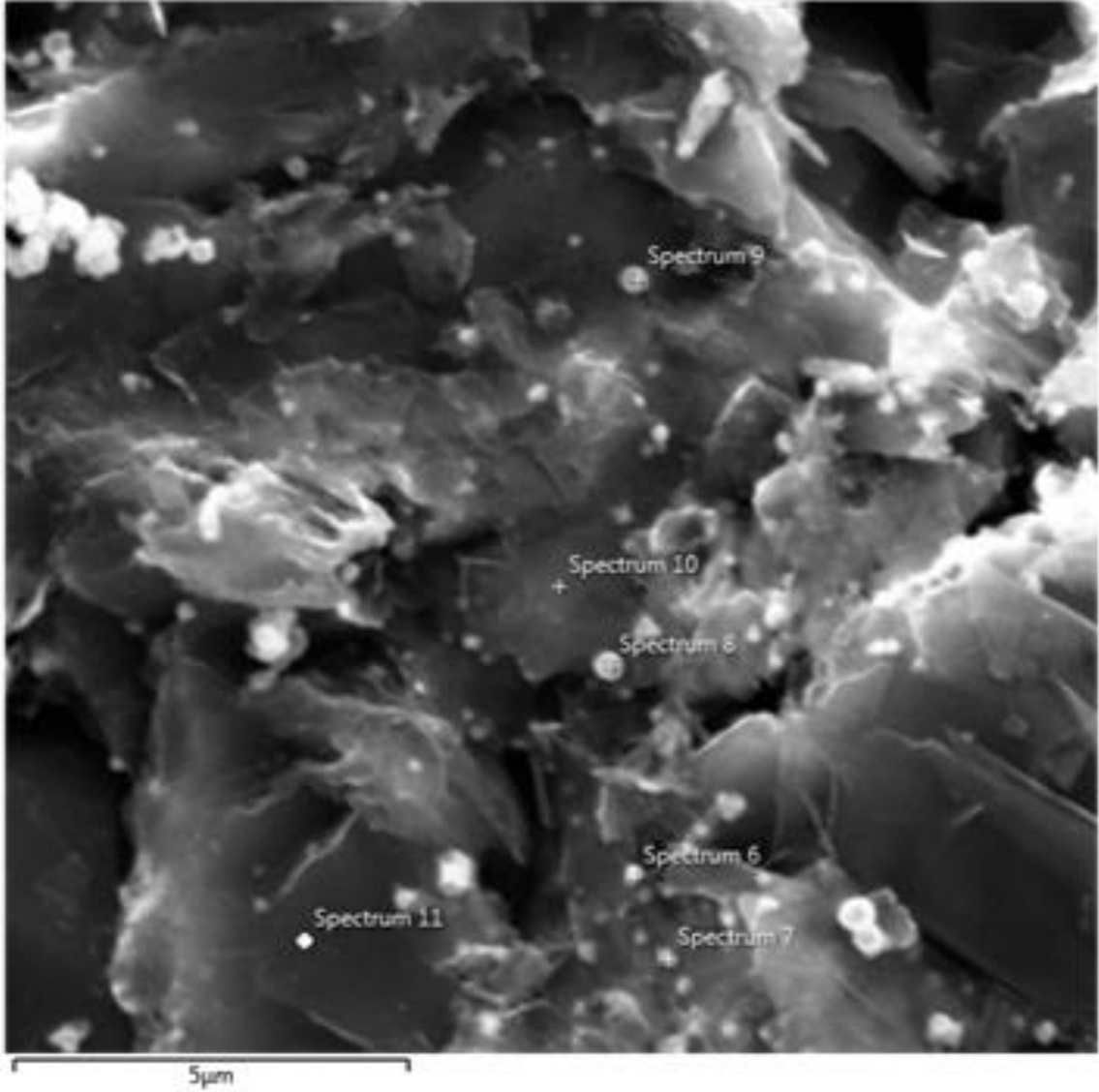
Şekil 4.21. 5 mM Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 μm skala b) 15.000 büyütme; 2 μm skala c) SEM görüntüsünde alınmış EDX **Sb** haritalama (■) d) SEM görüntüsünde alınmış EDX **Sn** haritalama (■)

Sb ve Sn kaplanmış grafit elektrodun yüzeyinde EDX analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.22'de gösterilen EDX analiz noktalarında alınan EDX analizlerindeki elementel dağılımı Şekil 4.23.a ve b.'de gösterilmiştir.

EDX analizi yapılırken Sb ve Sn parçacıkları ve Sb ve Sn içermeyen noktalar birlikte alınarak Spektrum 6-11 noktalarında EDX spektrumları alınmış ve bunlardan seçilen spektrumda 6 ve 10 nolu noktalar Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Şekil 4.23.a (Spektrum 6)'da verilen spektrumda, %81.9 C, %14.0 Sb, %2.1 S, %1.1 V ve %1.0 Sn elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.23.b (Spektrum 10)'de verilen spektrumda ise %99.8 C,

%0.1 S ve %0.1 Sb elementlerini içerdiği saptanmıştır. Spektrum 6 ve 10'da gözlemlenen V elementinin kullanılan $VOSO_4$ 'tan kaynaklanmaktadır.

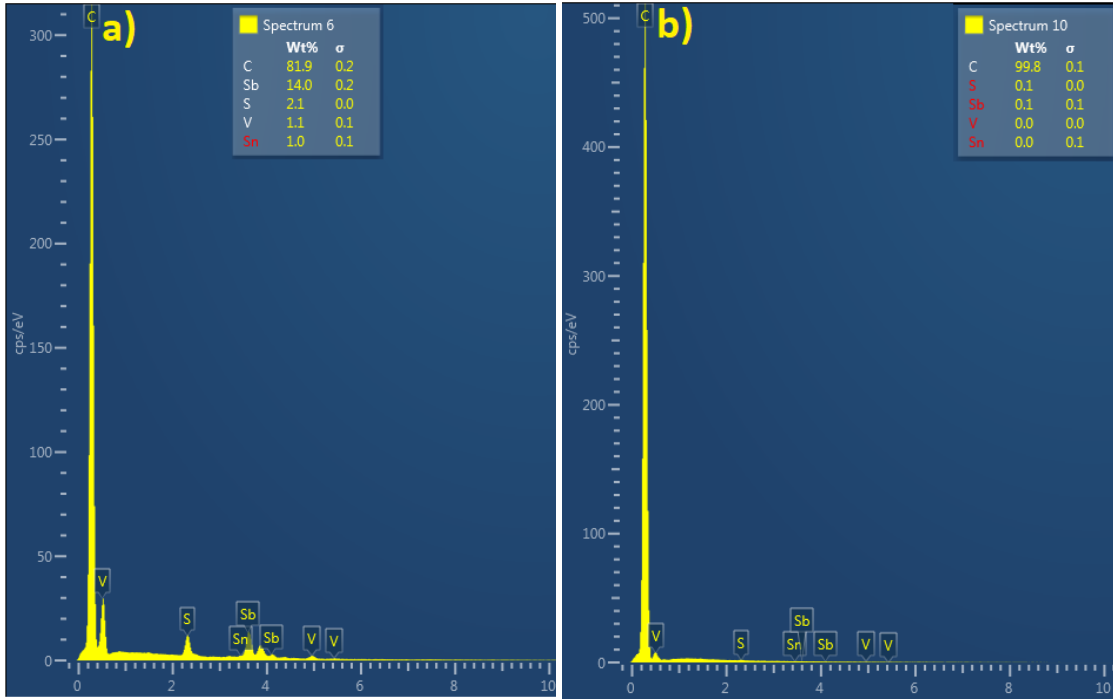
Ek olarak, spektrum 6'da grafit yüzeyinde yüksek oranda Sb ve bağıl olarak daha düşük Sn içeren metal partikülleri biriktirilirken, Spektrum 10'da ise büyük ölçüde kaplanmamış grafit elektrot bölgelerinin temsil eden %99 oranında C elementi gözlenmektedir.



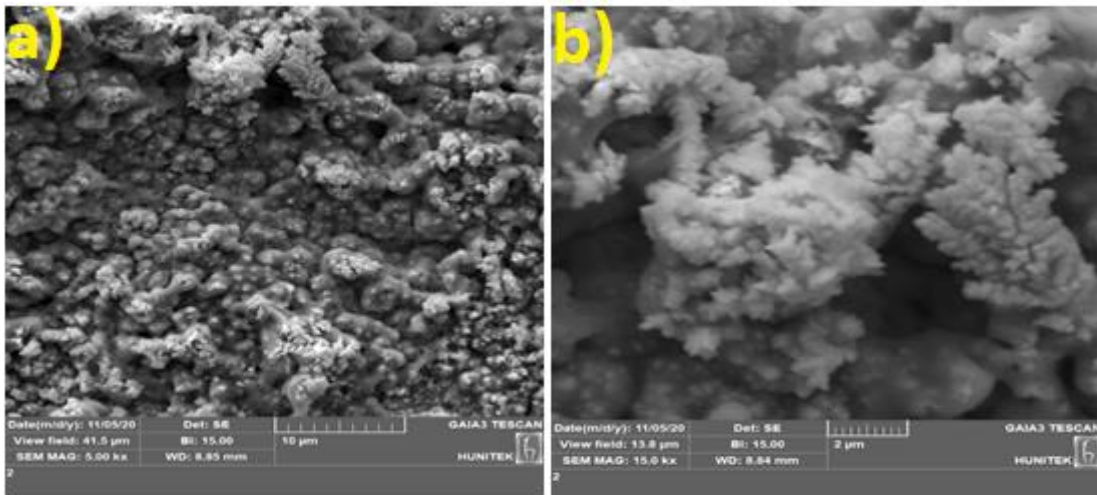
Şekil 4.22. 1200 s süreyle elektrokimyasal olarak Sb ve Sn biriktirilmiş grafit yüzeyinde EDX analiz noktaları

Kullanılan Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları derişimi (5mM) aynı olmasına rağmen, EDX analizlerinde bağıl olarak mikro partiküllerdeki Sn oranının daha düşük çıkması Sb^{3+} indirgenme gerilimi ($E_{pk} = 0.020$ V) ile karşılaştırıldığında, Sn^{2+} indirgenmesinin çok daha

negatif gerilimlerde ($E_{pk} = -0.576$ V) gerçekleşmesidir. Bu nedenle, Sb-Sn ikili alaşım mikro parçacıklarında Sb miktarı daha yüksek iken, bağlı olarak Sn miktarı düşüktür.

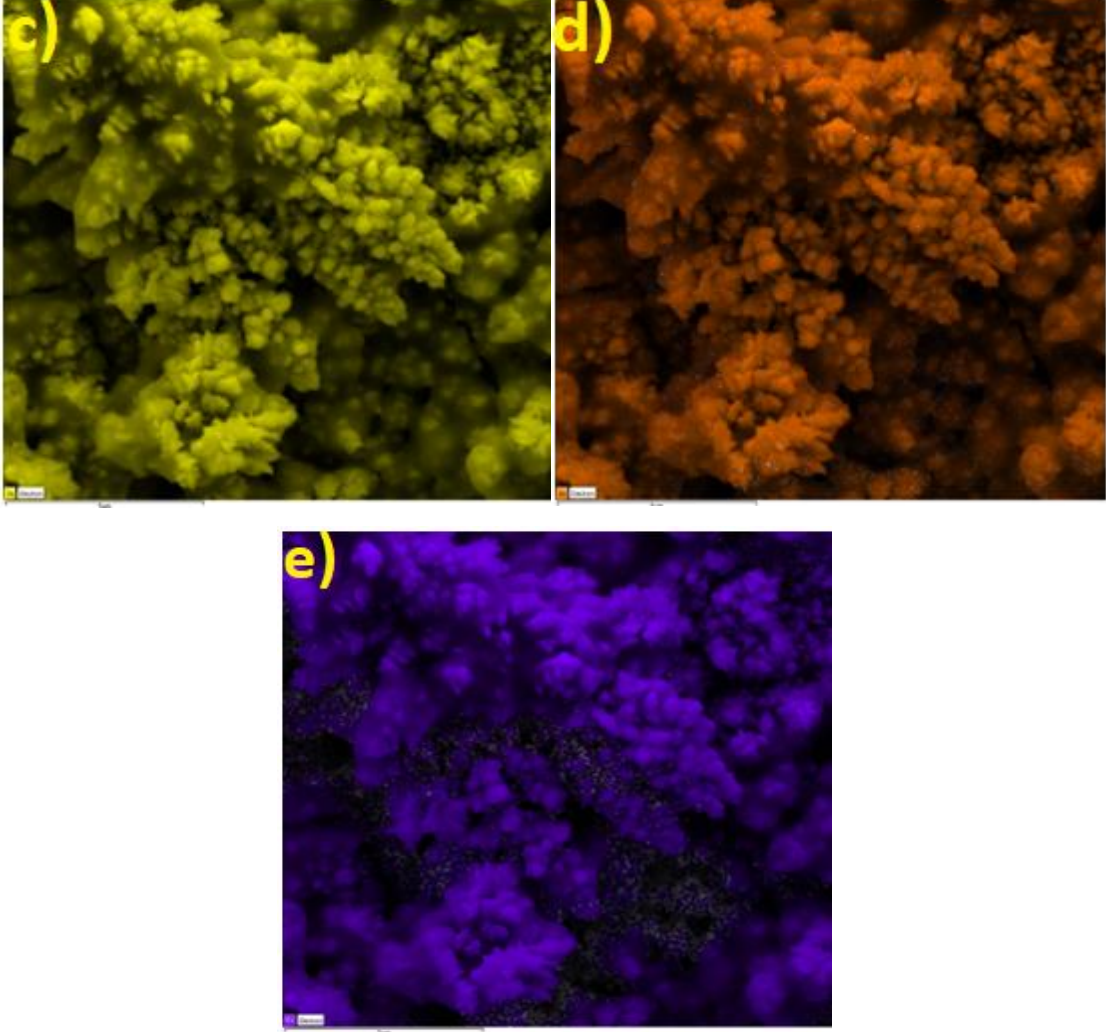


Şekil.4.23. 1200 s elektrokimyasal Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 6 b) Spektrum 10



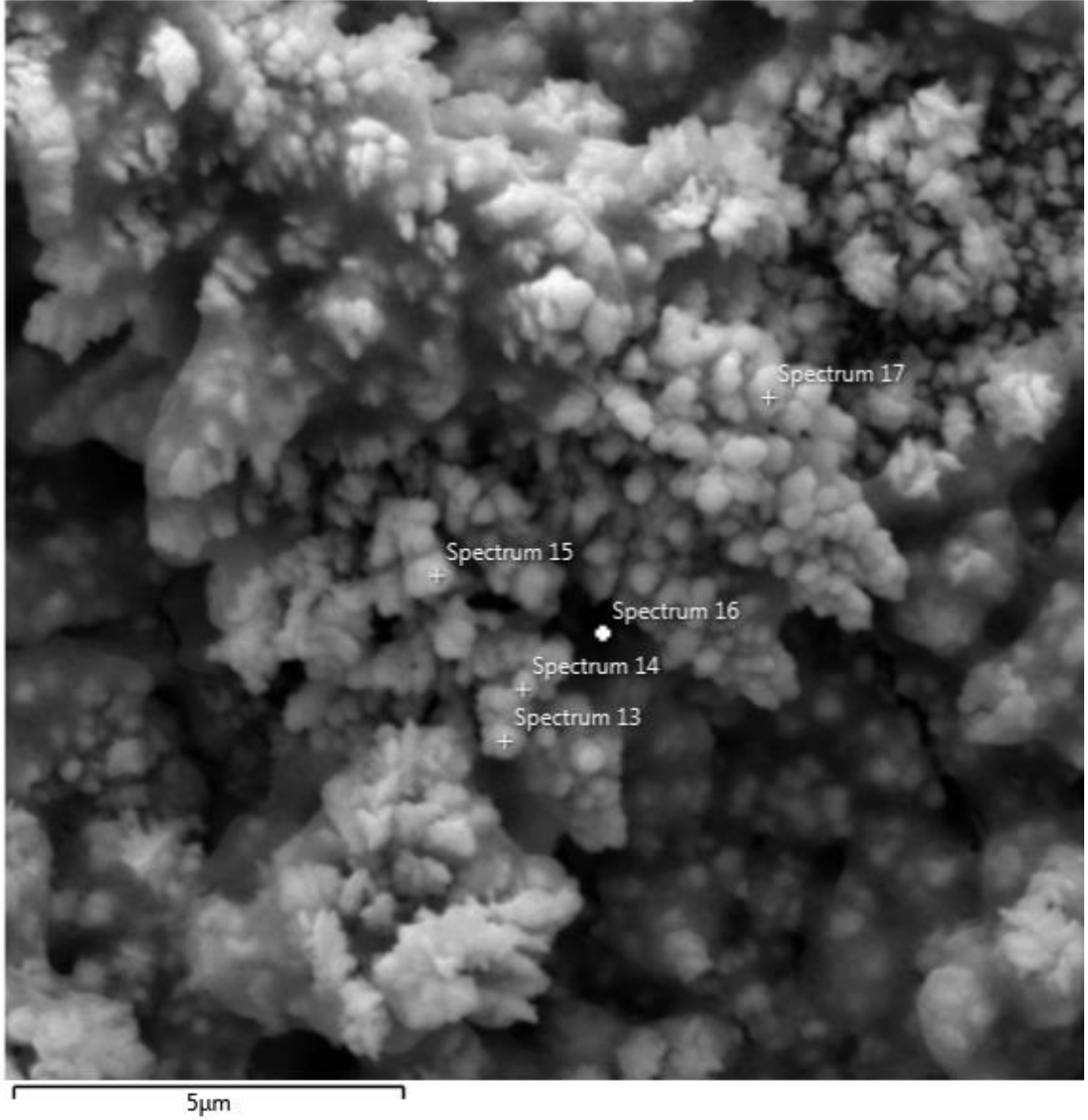
Şekil 4.24. 5 mM Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 µm skala b) 15.000 büyütme; 2 µm skala

VOSO₄'ın Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin 1200 sn süreyle -0.8 V'da metalik Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrotun yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.24). Elde edilen görüntülerde Cu, Sb ve Sn mikro alaşım parçacıklarının oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.25. 5 mM Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun c) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sb haritalama (■) d) SEM görüntüsünde alınmış EDX Sn haritalama (■) e) SEM görüntüsünde alınmış EDX Cu haritalama (■)

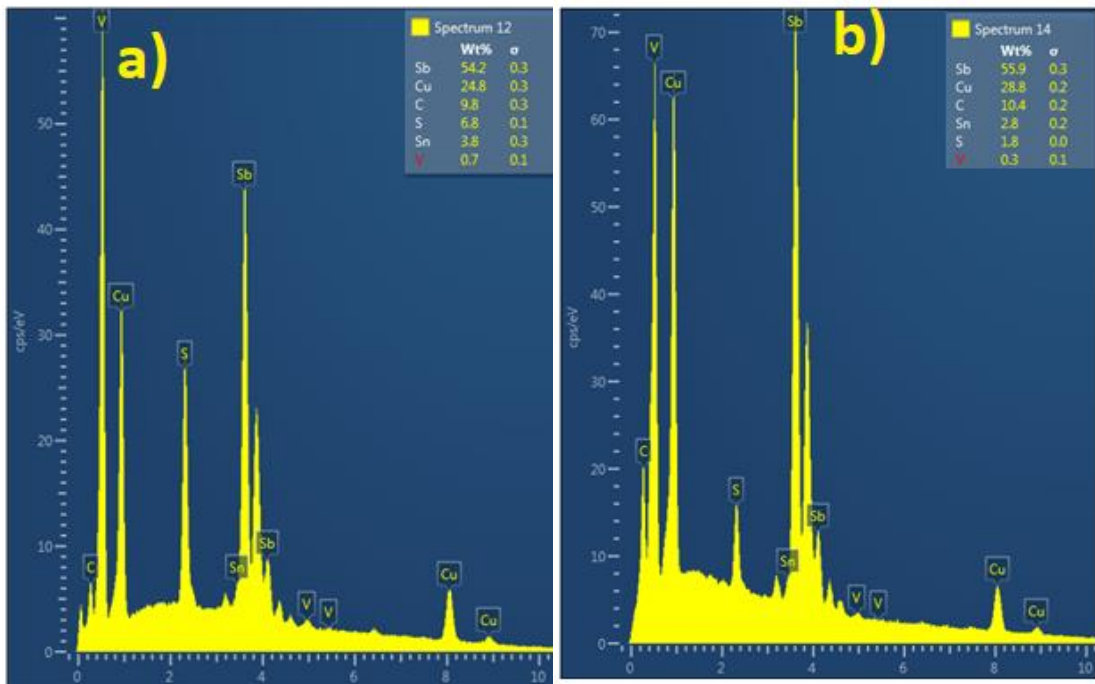
Cu, Sb ve Sn kaplanmış grafit elektrodun yüzeyinde EDX analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.25'de gösterilen EDX analiz noktalarında alınan EDX analizlerindeki elementel dağılımı Şekil 4.26.a ve b' de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. 1200 s elektrokimyasal Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan EDX analiz noktaları

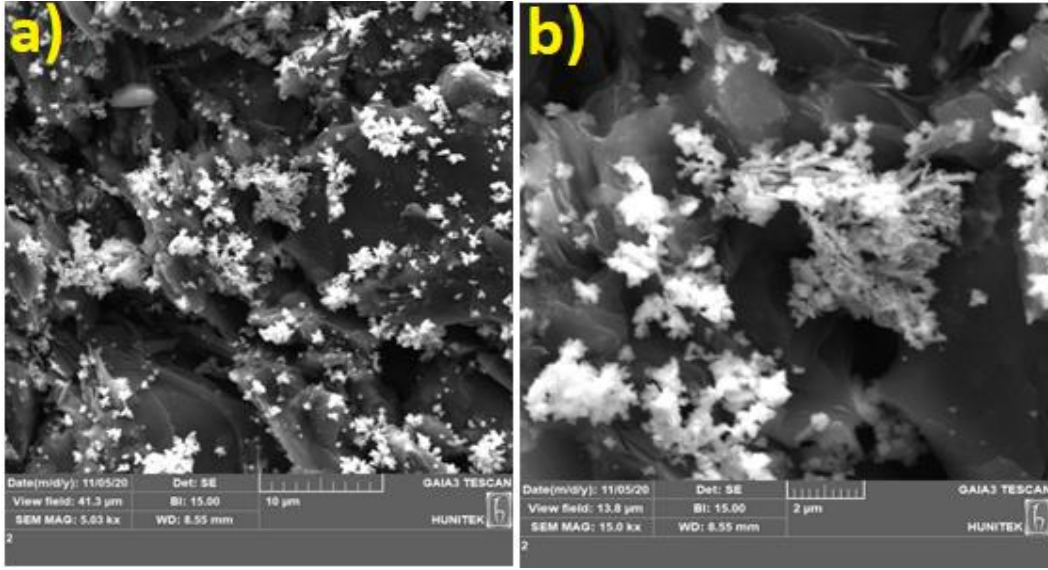
EDX analizi yapılırken Cu, Sb ve Sn parçacıkları ve Cu, Sb ve Sn içermeyen noktalar birlikte alınarak Spektrum 13-17 noktalarında EDX spektrumları alınmış ve bunlardan seçilen 12 ve 14 nolu noktaların spektrumları Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Şekil 4.26.a (Spektrum 12)’da verilen spektrumda, %54.2 Sb, %24.8 Cu, %9.8 C, %6.8 S, %3.8 Sn ve %0.7 V elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.26.b (Spektrum 14)’de verilen spektrumda ise %55.9 Sb, %28.8 Cu, %10.4 C, %1.8 S, %2.8 Sn ve %0.3 V elementlerini içerdiği saptanmıştır. Spektrum 12 ve Spektrum 14’de gözlemlenen V ve S elementlerinin kullanılan $VOSO_4$ ’tan kaynaklanmaktadır.

Ek olarak, spektrum 12'de grafit yüzeyinde yüksek oranda Cu ve Sb'nun belirlenmesi ve bağıl olarak daha düşük Sn içeren metal partikülleri biriktirilmiştir. Kullanılan Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları derişimi (5mM) aynı olmasına rağmen, EDX analizlerinde bağıl olarak mikro partiküllerdeki Sn oranının daha düşük çıkması, Cu^{2+} indirgenme gerilimi ($E_{pk} = -0.381$ V) ve Sb^{3+} indirgenme gerilimi ($E_{pk} = 0.020$ V) ile karşılaştırıldığında, Sn^{2+} indirgenmesinin çok daha negatif gerilimlerde ($E_{pk} = -0.576$ V) gerçekleşmesidir. Bu nedenle, Cu-Sb-Sn üçlü alaşım mikro parçacıklarında Sb miktarı daha yüksek iken, bağıl olarak Cu miktarı daha düşüktür, Sn oranında üçlü alaşımında en düşük miktarda bulunmaktadır.



Şekil 4.27. 1200 s süreyle elektrokimyasal Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 12 b) Spektrum 14

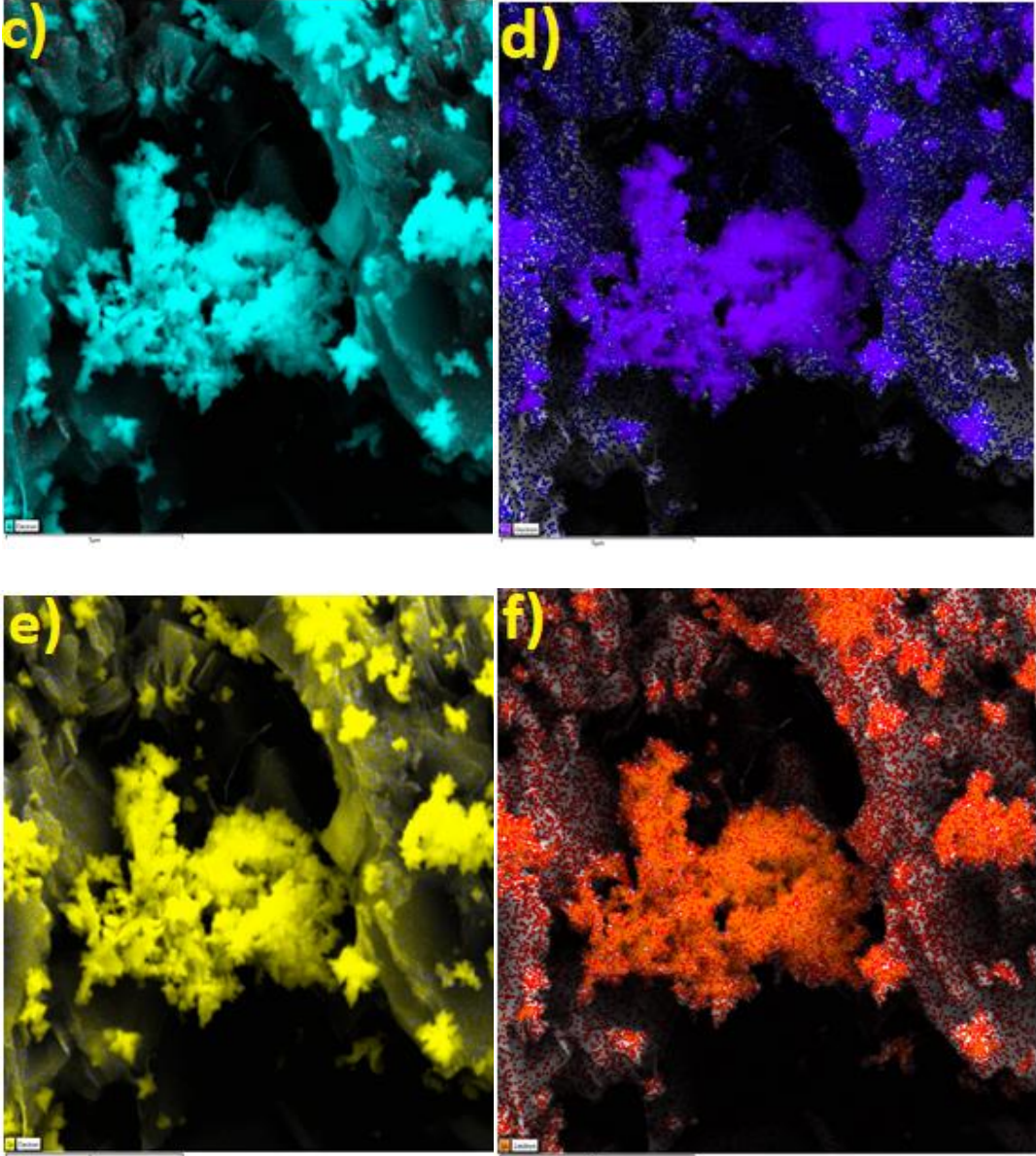
VO_4^{3-} 'in Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin 1200 s süreyle -0.8 V'da metalik Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrotun yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.27). Elde edilen görüntülerde Bi, Cu, Sb ve Sn alaşım parçacıklarının oluştuğu gözlemlenmiştir.



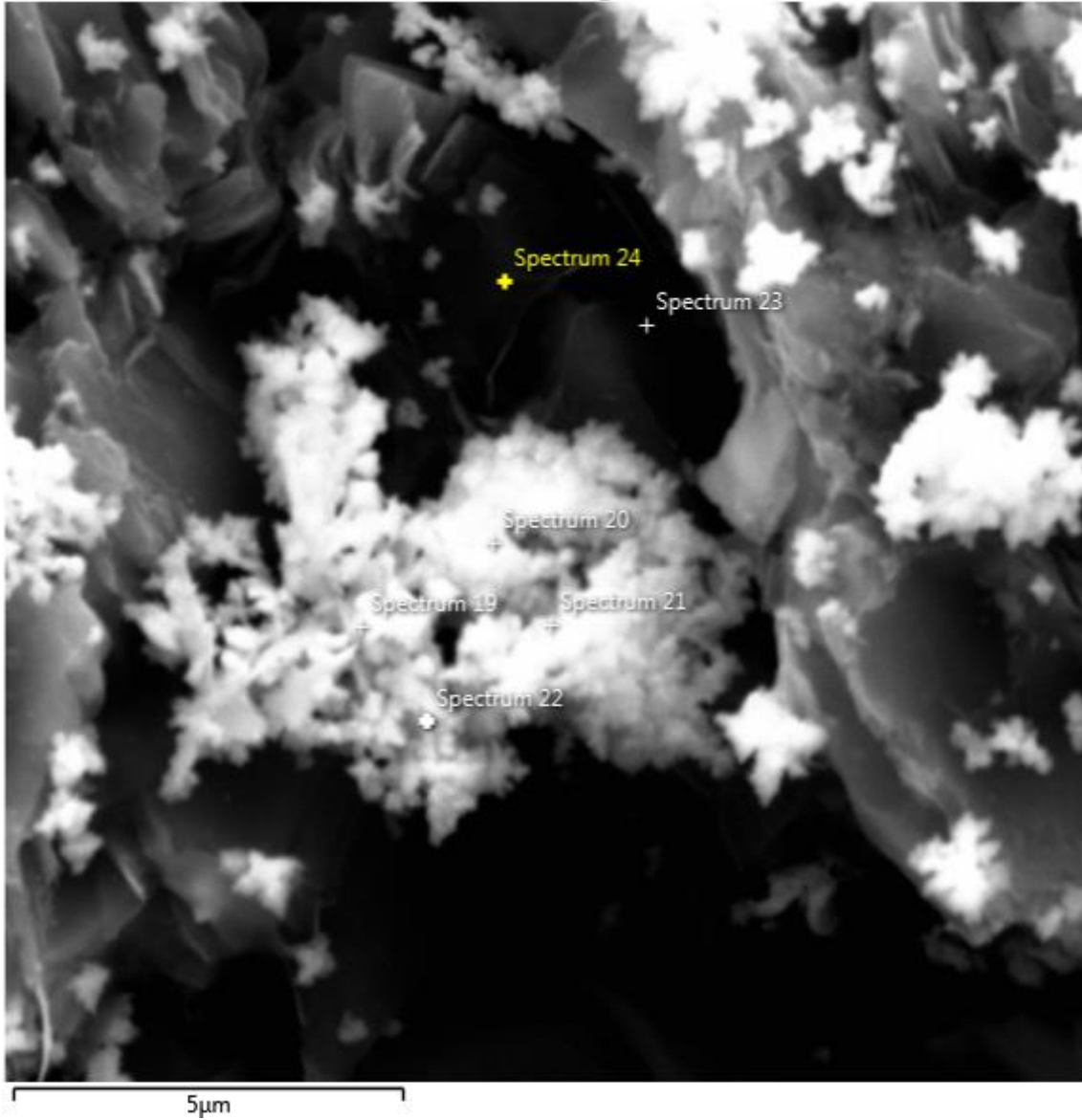
Şekil 4.28. 5 mM Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun SEM görüntüsü a) 5.000 büyütme; 10 μm skala b) 15.000 büyütme; 2 μm skala

Bi, Cu, Sb ve Sn kaplanmış grafit elektrodun yüzeyinde EDX analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.29'da gösterilen EDX analiz noktalarında alınan EDX analizlerindeki elementel dağılımı Şekil 4.30.a ve b de gösterilmiştir.

EDX analizi yapılırken Bi, Cu, Sb ve Sn parçacıkları ve Bi, Cu, Sb ve Sn içermeyen noktalar birlikte alınarak Spektrum 19-24 noktalarında EDX spektrumları alınmış ve bunlardan seçilen 21 ve 24 nolu noktaların spektrumları Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Şekil 4.30.a (Spektrum 21)'de verilen spektrumda, %40.4 Bi, %28.2 C, %19.3 Sb, %9.6 Cu, %1.3 S, %1.1 Sn ve %0.2 V elementlerini içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.30.b (Spektrum 24)'de verilen spektrumda ise %98.3 C, %1.1 B, ve %0.6 Sb elementlerini içerdiği saptanmıştır. Spektrum 21'de gözlemlenen V ve S elementlerinin kullanılan VOSO_4 'tan kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrum 24'de büyük ölçüde kaplanmamış grafit elektrot bölgelerinin temsil eden %98 oranında C elementi gözlenmektedir.

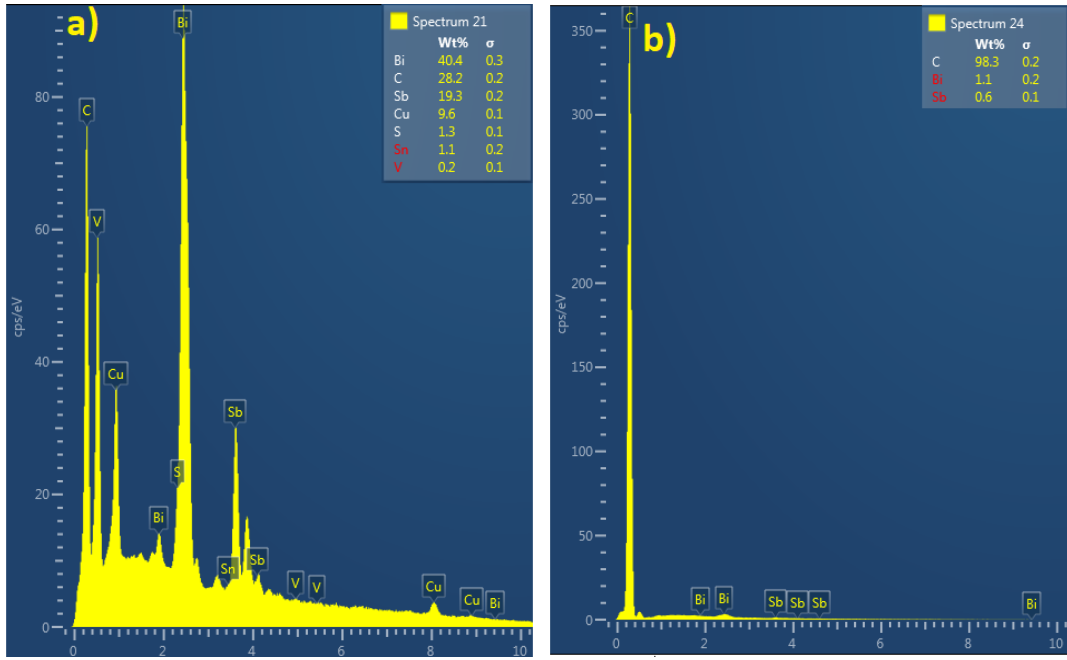


Şekil 4.28. 5 mM Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltisinde 1200 s süreyle Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun **c)** SEM görüntüsünde alınmış EDX **Bi** haritalama (■) **d)** SEM görüntüsünde alınmış EDX **Cu** haritalama (■) **e)** SEM görüntüsünde alınmış EDX **Sb** haritalama (■) **f)** SEM görüntüsünde alınmış EDX **Sn** haritalama (■)



Şekil 4.29. 1200 s elektrokimyasal Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan EDX analiz noktaları

Ek olarak, spektrum 21’de grafit yüzeyinde yüksek oranda Bi ve Sb’nun belirlenmesi ve bağıl olarak daha düşük Cu ve Sn içeren metal partikülleri biriktirilmiştir. Kullanılan Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları derişimi (5mM) aynı olmasına rağmen, EDX analizlerinde bağıl olarak mikro partiküllerdeki Sn oranının daha düşük çıkması Bi^{3+} indirgenme gerilimi ($E_{pk} = -0.105$ V) ile Sb^{3+} indirgenme gerilimi ($E_{pk} = 0.020$ V) ile karşılaştırıldığında, Cu^{2+} ve Sn^{2+} indirgenmelerinin çok daha negatif gerilimlerde (Cu^{2+} için $E_{pk} = -0.381$ V ve Sn^{2+} $E_{pk} = -0.576$ V) gerçekleşmesidir. Bu nedenle, Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} dörütlü alaşımında mikro parçacıklarında Bi ve Sb miktarı daha yüksek iken, bağıl olarak Cu ve Sn miktarı düşüktür.



Şekil 4.30. 1200 s elektrokimyasal Bi, Cu, Sb ve Sn biriktirilmiş grafit elektrodun EDX spektrumları a) Spektrum 21 b) Spektrum 24

4.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

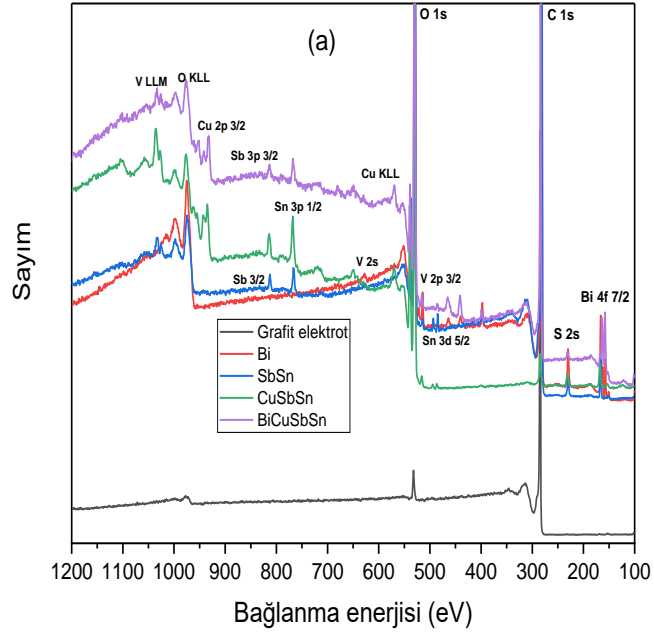
Grafit levha türlerin kimyasal bileşimini saptamak için X- ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi yapıldı (Şekil 4.30). İşlem görmemiş grafit levhaya ait düşük ayırmalı XPS spekturumu incelendiğinde, sadece C 1s ve O 1s'e ait pikler gözlemlendi.

Grafit elektrot yüzeyine biriktirilmiş bizmut parçacıkların kimyasal bileşimini ve bizmutun yükseltgenme basamağını saptamak için XPS analizi yapıldı (Şekil 4.31). Elektrokimyasal olarak bizmut biriktirilmiş grafit levhaya ait XPS spekturumu incelendiğinde; Bi, C, O, S ve V pikleri gözlemlendi. Ayrıca, düşük ayırmalı XPS spektrumuna ait 157 eV'daki pik $Bi^{3+} 4f_{7/2}$ ve 162 eV'daki pik ise $Bi^{3+} 4f_{5/2}$ ile eşleştirilebilir. XPS verilerinden elde edilen bu sonuç EDX sonuçlarıyla uyumludur.

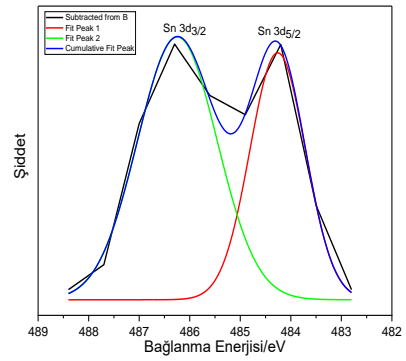
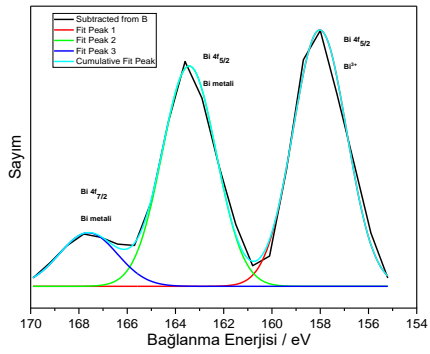
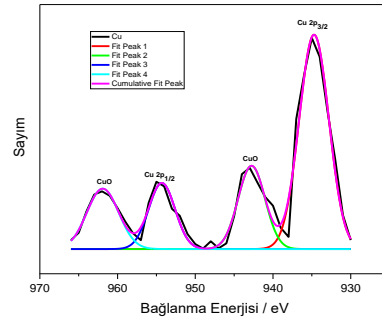
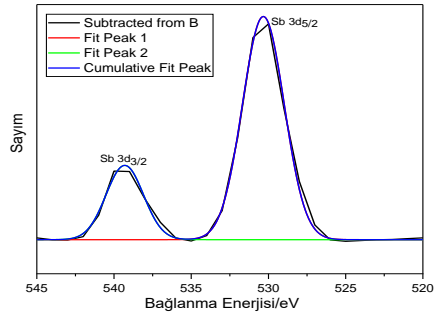
Grafit elektroda biriktirilmiş antimon ve kalay parçacıkların kimyasal bileşimini ve antimon ve kalayın yükseltgenme basamağını saptamak için XPS analizi yapıldı (Şekil 4.30). Antimon ve kalay biriktirilmiş grafit levhaya ait XPS spekturumu incelendiğinde; C, O, S, Sn, Sb ve V pikleri gözlemlendi. Ayrıca, düşük ayırmalı XPS spektrumuna ait 484 eV'daki ve 486 eV'daki pik ise sırasıyla Sn^{2+} 'nin $Sn 3d_{5/2}$ ve $Sn 3d_{3/2}$ ile ilgilidir. Ek olarak, 530 eV'da Sb^{3+} 'nin $3d_{5/2}$ ve 539 eV'daki pik ise Sb^{3+} 'nin $3d_{5/2}$ ile ilişkilidir. XPS verilerinden elde edilen bu sonuç EDX sonuçlarıyla uyumludur.

Grafit levha üzerine biriktirilmiş antimon, bakır ve kalay paracıklarının kimyasal bileşimini ve antimon, bakır ve kalayın yükseltgenme basamağını saptamak için XPS analizi yapıldı (Şekil 4.31). Antimon ve kalay biriktirilmiş grafit levhaya ait XPS spekturumu incelendiğinde; C, Cu, O, S, Sn, Sb ve V pikleri gözlemlendi. Ayrıca, düşük ayırmalı XPS spektrumuna ait 484 eV'daki ve 486 eV'daki pik ise sırasıyla Sn^{2+} 'nin $Sn 3d_{5/2}$ ve $Sn 3d_{3/2}$ ile ilişkilendirilebilir. Ek olarak, 530 eV'da Sb^{3+} 'nin $3d_{5/2}$ ve 539 eV'daki pik ise Sb^{3+} 'nin $3d_{5/2}$ ile ilişkilidir. Ek olarak, 935 eV'daki pik ise Cu^{2+} 'nin $2p_{3/2}$, 943 eV'daki pik CuO , 954 eV'daki pik ise Cu^{2+} 'nin $2p_{1/2}$ ve 962 eV'daki pik ise CuO ile ilişkilendirilebilir. XPS verilerinden elde edilen bu sonuç EDX sonuçlarıyla uyumludur. XPS verilerinden elde edilen bu sonuç EDX sonuçlarıyla uyumludur.

Grafit levha üzerine biriktirilmiş bakır, bizmut, antimon ve kalay parçacıkların türlerin kimyasal bileşimini ve antimon ve kalayın yükseltgenme basamağını saptamak için XPS analizi yapıldı (Şekil 4.31). Antimon, bakır, bizmut ve kalay biriktirilmiş grafit levhaya ait XPS spekturumu incelendiğinde; Bi, C, Cu, O, S, Sn, Sb ve V pikleri gözlemlendi.



b)

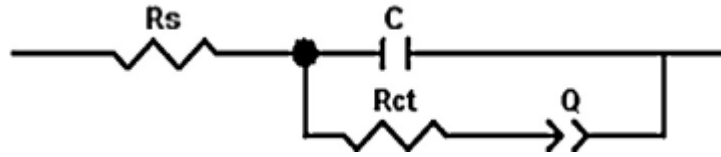


Şekil 4.31. Grafit levha ve grafit levha üzerine biriktirilmiş Bi, Cu, Sb, Sn metallerine ait a) düşük b) yüksek ayırmalı X-ışınları Fotoelektron Spektromu (XPS)

Ayrıca, düşük ayırmalı XPS spektrumuna ait 157 eV'daki pik Bi^{3+} $4f_{7/2}$ ve 162 eV'daki pik ise Bi^{3+} $4f_{5/2}$ ile eşleştirilebilir. 484 eV'daki ve 486 eV'daki pik ise sırasıyla Sn^{2+} 'nin $\text{Sn } 3d_{5/2}$ ve $\text{Sn } 3d_{3/2}$ ile ilişkilendirilebilir. Ek olarak, 530 eV'da Sb^{3+} 'nin $3d_{5/2}$ ve 539 eV'daki pik ise Sb^{3+} 'nin $3d_{5/2}$ ile ilişkilendirilebilir. Ek olarak, 935 eV'daki pik ise Cu^{2+} 'nin $2p_{3/2}$, 943 eV'daki pik CuO , 954 eV'daki pik ise Cu^{2+} 'nin $2p_{1/2}$ ve 962 eV'daki pik ise CuO ile ilişkilendirilebilir. XPS verilerinden elde edilen bu sonuç EDX sonuçlarıyla uyumludur. XPS spektrumlarından elde edilen yüzey analizi elementel bileşimleride EK1 Çizelge 7.2'de verilmiştir.

4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Deneysel Sonuçları

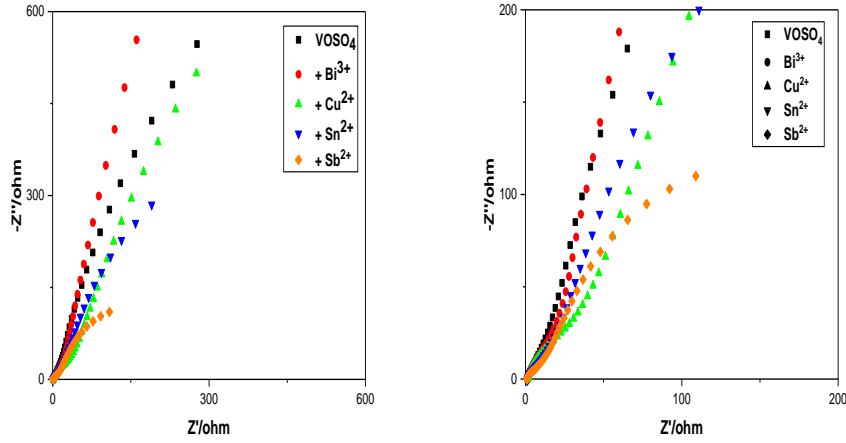
VOSO₄'ın tekli (Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺), ikili (Bi³⁺-Cu²⁺, Bi³⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sn²⁺, Cu²⁺-Sb³⁺, Cu²⁺-Sn²⁺, Sb³⁺-Sn²⁺) üçlü (Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺, Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sb³⁺-Sn²⁺, Bi³⁺-Cu²⁺-Sn²⁺) ve dördü (Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺) metal iyonu içeren H₂SO₄'li çözeltilerinin 7mV genlik ve 0.1 Hz ile 10.000Hz frekans aralığında açık devre gerilimlerinde (OCP) ve negatif aşırı gerilim değerlerinde (-0.2 V, -0.4 V ve -0.6 V) grafit elektrot kullanılarak Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler her bir deney için üç tekrar ile gerçekleştirilerek sonuçlarda ortalamaları kullanılmıştır. Deney sonuçları Nyquist ve Bode eğrileri olarak verilmiştir. ZSimpwin V3.50 yazılımı (Scribner Associates Inc. UK) ile çeşitli eşdeğer devreler kullanılmış, uygun eşdeğer devre belirlenerek parametreler hesaplanmıştır. Çakıştırma yüzdeleri χ^2 değerleri olarak çizelgelerde verilmiştir Eşdeğer devre modeli olarak tüm çözelti karışımları için R_s(C(R_{ct}Q)) devresi önerilmiştir (Şekil 4.31). Bu devrede çözelti direnci (R_s), kapasitans (C), yük transfer direnci (R_{ct}), Q sabit faz elemanı olup homojen olmayan sistemler için kullanılmaktadır.



Şekil 4.32. VOSO₄'ın farklı metal iyonu içeren çözeltilisinin grafit disk elektrot ile alınan EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q))

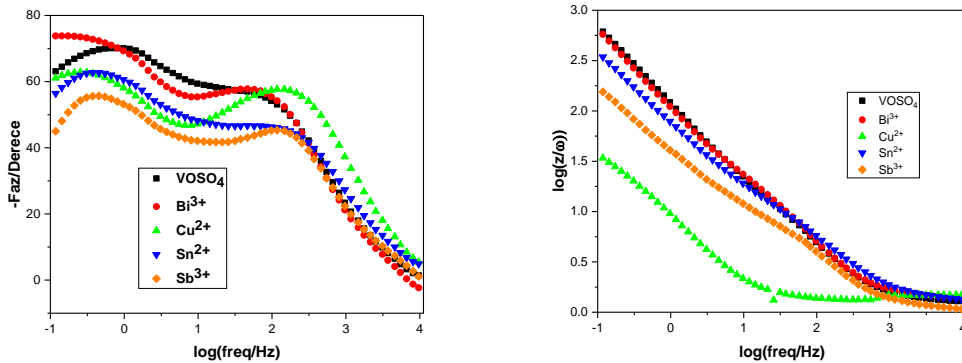
4.4.1 VOSO₄'ın Tekli (Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺) İyonları Varlığında EES Davranışı

Şekil 4.33'de Açık Devre Geriliminde (OCP) VOSO₄ (0.26 V)'ın tekli Bi³⁺ (0.34 V), Cu²⁺ (0.29 V), Sb³⁺ (0.37 V) ve Sn²⁺ (0.21 V) iyonlarını içeren H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.33'de OCP değerinde elde edilen Nyquist eğrilerinde yarı daireler gözlenmesede elektrokatalizör olarak kullanılan her bir iyon için farklı dirençler görülmektedir.



Şekil 4.33. VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin OCP - gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, C_{VOSO₄} = 0.5 M ve C_{Mn⁺} = 0.005 M)

Şekil 4.34'de ise sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya log (z) ve x ekseninde ise log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı -log frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma ve frekans kayması gözlenmektedir, log z-log frekans eğrilerinde düşük frekanslarda toplam dirençte düşüşler görülmektedir. Bu davranış kabaca elektrokatalitik etkinin varlığını göstermektedir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve bütün deneylerde aynı elektrolit çözeltisi (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, C_{VOSO₄} = 0.50 M) kullanıldığı için hemen hemen aynıdır.



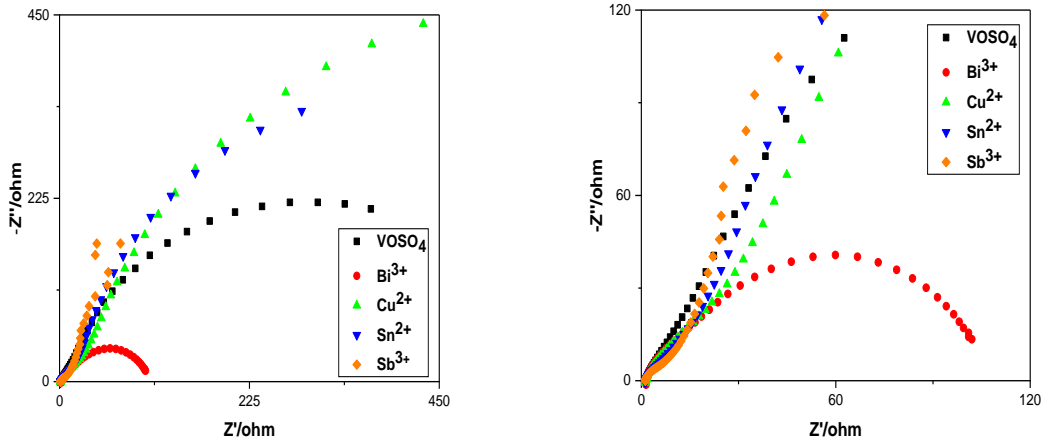
Şekil 4.34. VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarını içeren iyonlarını içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin OCP - gerilim değerindeki Bode eğrileri (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, C_{VOSO₄} = 0.5 M ve C_{Mn⁺} = 0.005 M)

VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.33-34'de, gösterilen EESlerinden hesaplanarak elde edilen parametreler Çizelge 4.10'da verilmiştir. Yük transfer direnci (R_{ct}) ile elektrokataliz etkinliği arasında ters orantı vardır. R_{ct} değerinin azalması elektron aktarım hızının yani elektrokimyasal tepkime hızının artması demektir. Nano veya mikro metal parçacıkların elektrot yüzeyinde biriktirilmesi sırasında R_{ct} değerinin azalması ölçüsünde elektrokimyasal katalizlenmiş tepkimenin hızının dolayısıyla katodik pik akım yoğunluğunun (i_{pk}) artırması beklenmektedir. Bölüm 4.1'de anlatılan dönüşümlü voltametri deney sonuçlarında görüldüğü gibi grafit elektrot yüzeyine metal nano veya mikro parçacıkların biriktirilmesiyle katodik pik akım yoğunlukla büyük ölçüde arttığı gösterilmiştir. Açık devre geriliminde (OCP) alınan EES spektrumlarından elde edilen verilerden görüldüğü gibi (Çizelge 4.10) V³⁺/V²⁺ indirgenmesi için yeterli herhangi aşırı gerilim uygulanmadığı için henüz elektrokatalitik etkiyi açık olarak gösterecek R_{ct} değerlerinin değişiminde kaydedilir farklılık oluşmamaktadır.

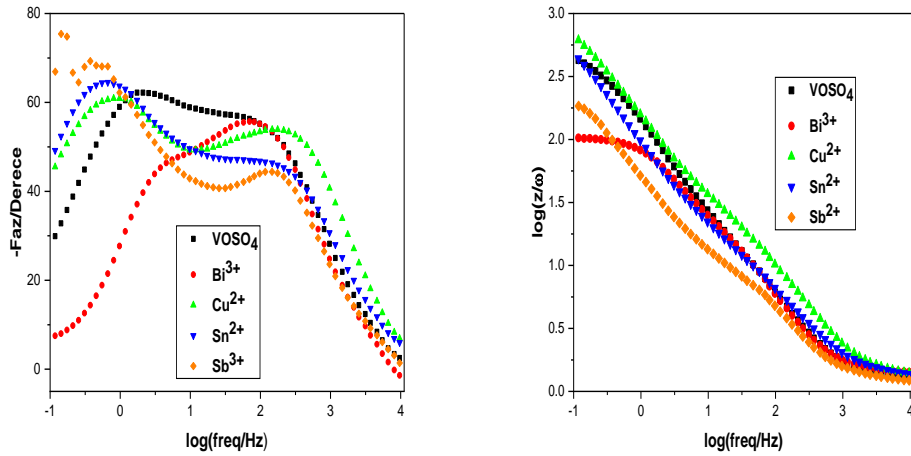
Çizelge 4.10. VOSO₄'ın tekli metal iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.38	2.8x10 ⁻³	0.50	0.012	0.88	1.41x10 ⁻²
Bi ³⁺	0.45	1.1x10 ⁻³	1.77	0.013	2.22	5.45x10 ⁻²
Cu ²⁺	0.41	4.1x10 ⁻⁴	2.21	0.010	2.62	1.49x10 ⁻²
Sb ³⁺	0.33	1.1x10 ⁻³	1.08	0.032	1.41	1.80x10 ⁻³
Sn ²⁺	0.39	6.6x10 ⁻⁴	1.49	0.011	1.88	1.30x10 ⁻²

Şekil 4.35'de VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.35 'de -0.2 V değerinde elde edilen Nyquist eğrilerinde sadece VOSO₄'ın Bi³⁺ iyonu varlığında yarı gözlenmiş ve diğer iyonlar için gözlenmemiştir.



Şekil 4.35. VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mn+} = 0.005 M)



Şekil 4.36. VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mn+} = 0.005 M))

Şekil 4.36'da VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V da elde edilen Bode eğrileri gösterilmiştir. Sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi karşılaştırılabilir. Faz açısı -log frekans eğrilerinde genellikle faz açılarındaki değişim, yüksek ve düşük frekanslarda (100-1000 Hz) farklı faz açıları elektrot yüzeyinde iki farklı oluşuma, nano ve mikro partiküller nedeniyle iki farklı elektrokatalitik etkiye atfedilebilir. Sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde alınan log z-log frekans eğrileri ile karşılaştırıldığında toplam dirençte Cu²⁺ iyonları için artış Bi³⁺ ve Sb³⁺ iyonları için azalma gözlenirken Sn²⁺ için ise farklılık

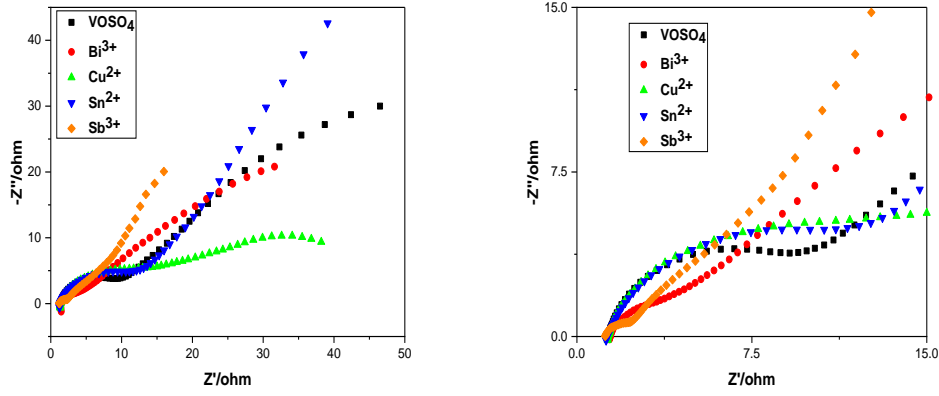
gözlenmemektedir. Bu durum ilk bakışta Bi^{3+} ve Sb^{3+} iyonlarının daha iyi elektrokatalitik etki gösterdiğini anlatır.

VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.35-36'da, gösterilen EES larından hesaplanarak elde edilen parametreler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.11'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, VOSO_4 'ın Sn^{2+} iyonu içeren çözeltisi en düşük R_{ct} değerine ulaşırken, en yüksek R_{ct} değerinin ise VOSO_4 'ın Sb^{3+} iyonu içeren H_2SO_4 çözeltisinde olduğu gözlenmiştir. -0.2 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi gösterecek ölçüde yüksek değildir. Bu yüzden R_{ct} değerleri arasında büyük farklılıklar ortaya çıkmamıştır.

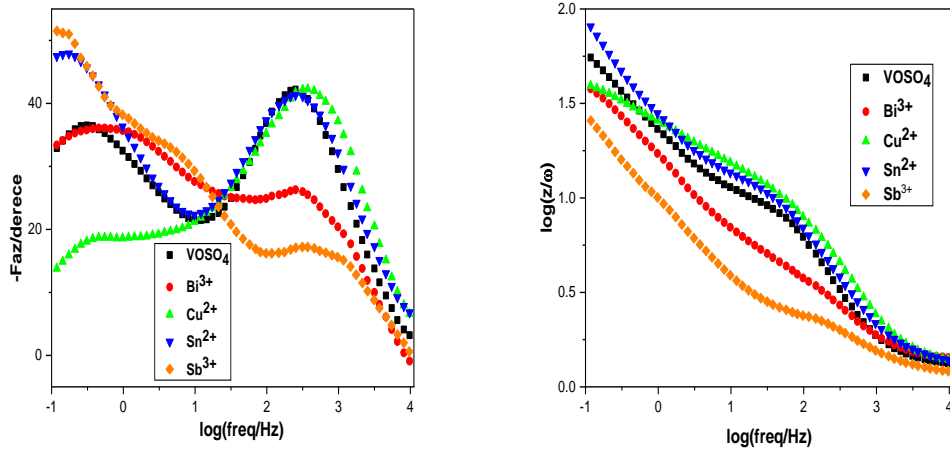
Çizelge 4.11. VOSO_4 'ın tekli metal iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C (F/ cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q (F/ cm^{-2})	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
VOSO₄	0.39	6.4×10^{-4}	1.25	0.007	1.64	1.18×10^{-3}
Bi³⁺	0.45	8.1×10^{-4}	1.53	0.018	1.98	5.21×10^{-2}
Cu²⁺	0.41	3.4×10^{-4}	2.27	0.007	2.68	1.42×10^{-4}
Sb³⁺	0.36	1.0×10^{-3}	2.65	0.012	3.01	3.51×10^{-2}
Sn²⁺	0.39	4.7×10^{-4}	1.18	0.011	1.57	1.40×10^{-2}

Şekil 4.37'de VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.36'da -0.4 V gerilimde yarı daireler görülmeye başlanmıştır. Bu durum -0.4 V değerinde elektrokatalizör olarak kullanılan iyonların katalitik etki göstermesinden dolayı meydana gelmiştir.



Şekil 4.37. VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, C_{VOSO₄} = 0.50 M ve C_{Mn+} = 0.005 M)



Şekil 4.38. VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (C_{H₂SO₄} = 3.7 M, C_{VOSO₄} = 0.5 M ve C_{Mn+} = 0.005 M)

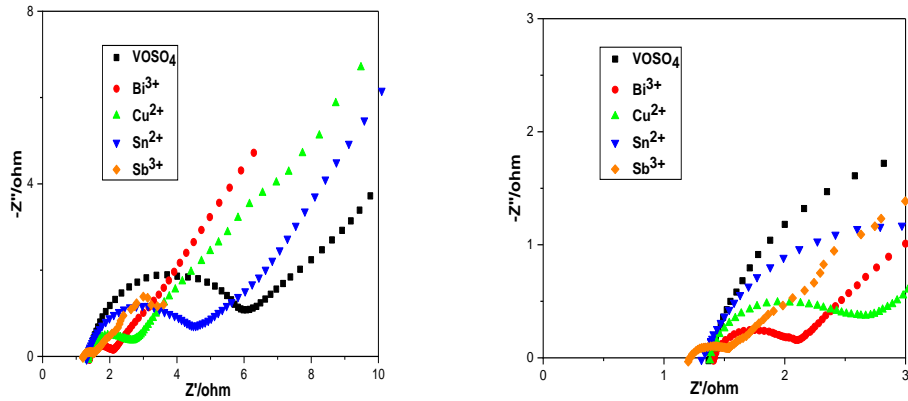
Şekil 4.38'de VOSO₄'ın tekli Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilimde elde edilen Bode eğrileri gösterilmiştir. Sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi karşılaştırılabilir. Faz açısı-log frekans eğrilerinde, faz açılarındaki değişim dikkate alındığında, yüksek ve düşük frekanslarda farklı faz açıları elektrot yüzeyinde iki farklı oluşuma, nano ve mikro partiküller nedeniyle iki farklı elektrokatalitik etkiye atfedilir. 100-1000 Hz arası faz açılarındaki değişim elektrokatalitik etkiyi açık bir şekilde göstermektedir. Sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde

alınan log z-log frekans eğrileri ile karşılaştırıldığında toplam dirençte Sn^{2+} iyonları için artış Cu^{2+} , Bi^{3+} ve Sb^{3+} iyonları için azalma gözlenmektedir. Bode eğrilerinin her ikisinden görülen sonuçlar ilk bakışta Bi^{3+} ve Sb^{3+} iyonlarının daha iyi elektrokatalitik etki gösterir.

Çizelge 4.12. VOSO_4 'ın tekli metal iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

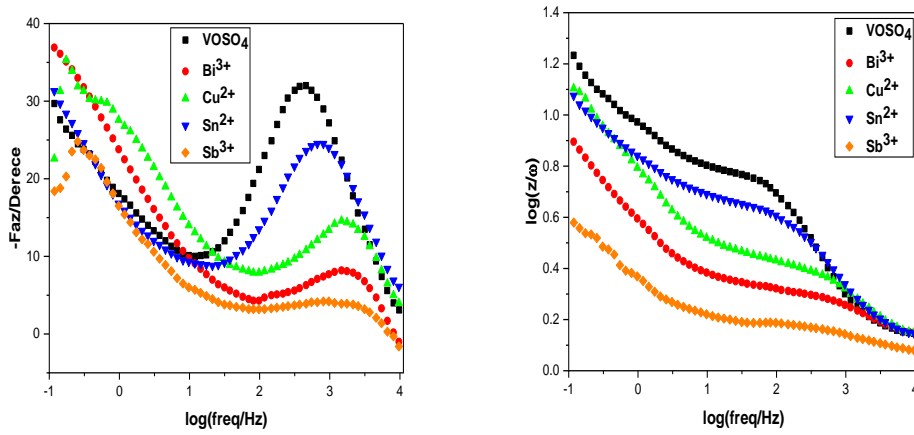
Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C (F/ cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q (F/ cm^{-2})	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
VOSO_4	0.40	6.1×10^{-4}	1.55	0.09	1.95	1.99×10^{-3}
Bi^{3+}	0.45	8.4×10^{-4}	0.50	0.10	0.95	4.91×10^{-2}
Cu^{2+}	0.28	5.2×10^{-4}	0.01	0.04	0.29	9.84×10^{-2}
Sb^{3+}	0.35	8.7×10^{-3}	0.22	0.15	0.57	8.35×10^{-4}
Sn^{2+}	0.40	4.2×10^{-4}	0.84	0.08	1.24	1.49×10^{-2}

Şekil 4.39'da VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.39'da -0.6 V değerinde Nyquist eğrilerinde yarı daire çapları belirgin hale gelmiştir. VOSO_4 çözeltisine ilave edilen her bir iyon için direnç değeri azaltmıştır. Azalan bu değerler elektrokatalitik etkiyi açıkça vurgulamaktadır.



Şekil 4.39. VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.40'da VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V değerinde elde edilen Bode eğrileri gösterilmiştir. Elektrokatalitik etkiyi gözlemlemek için, sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi karşılaştırılabilir. Faz açısı-log frekans eğrilerinde, faz açılarındaki değişim dikkate alındığında, yüksek ve düşük frekanslarda (100-1000 Hz) farklı faz açıları elektrot yüzeyinde iki farklı oluşuma, nano ve mikro partiküller nedeniyle iki farklı elektrokatalitik etkiye atfedilir. 100-1000 Hz arası faz açılarındaki değişim elektrokatalitik etkiyi açık bir şekilde göstermektedir. Sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan log z-log frekans eğrileri ile karşılaştırıldığında, toplam dirençte Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları için fark edilebilir düşümlere ulaşılmaktadır. Bode eğrilerinin her ikisinden görülen sonuçlar ilk bakışta Bi^{3+} ve Sb^{3+} iyonlarının daha iyi elektrokatalitik etki gösterdiğini anlatır.



Şekil 4.40. VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7$ M, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5$ M ve $c_{\text{Mn}^{+}} = 0.005$ M)

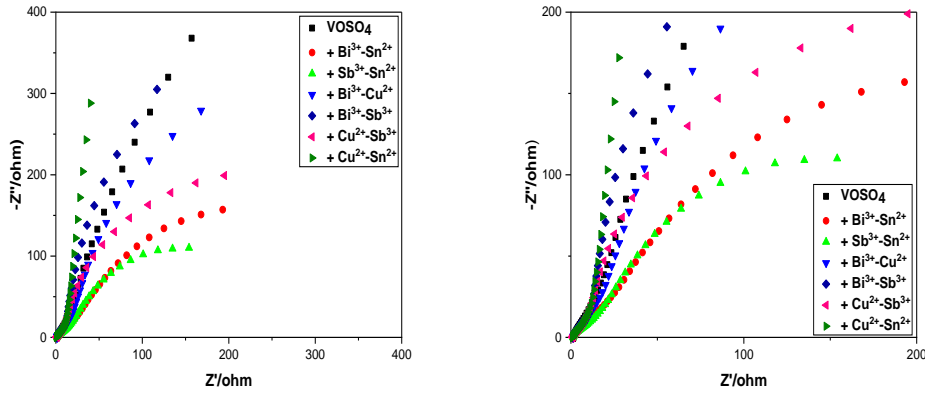
VOSO_4 'ın tekli Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.39-40'da, elde edilen parametreler Çizelge 4.13'de verilmiştir. Çizelge 4.13'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, tekli metal iyonu içeren bütün çözeltilerde (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+}) R_{ct} değerlerinin metal iyonu içermeyen (blank) VOSO_4 çözeltilerinin R_{ct} değerleriyle karşılaştırıldığında -0.4 V elde edilen EES sonuçlarına benzer şekilde çok daha düşük olduğu görülmektedir. -0.6 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi çok daha açık bir şekilde göstermektedir. Burada, en yüksek

elektrokatalitik etki Sb^{3+} iyonları varlığında gözlemlenirken, sonraki en düşük R_{ct} değeri Bi'ye aittir, bağıl olarak sırasıyla Cu^{2+} ve Sn^{2+} iyonları daha düşük katalitik etki göstermektedir.

Çizelge 4.13. VOSO_4 'ın tekli metal iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C (F/ cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q (F/ cm^{-2})	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
VOSO_4	0.41	3.55×10^{-4}	0.91	0.30	1.32	1.23×10^{-4}
Bi^{3+}	0.41	8.09×10^{-4}	0.15	0.68	0.56	7.33×10^{-4}
Cu^{2+}	0.41	4.40×10^{-4}	0.28	0.36	0.69	6.20×10^{-4}
Sb^{3+}	0.35	1.96×10^{-3}	0.06	1.62	0.41	4.99×10^{-4}
Sn^{2+}	0.41	4.45×10^{-4}	0.50	0.58	0.57	8.91×10^{-4}

4.4.2 VOSO_4 'ın İkili (Bi^{3+} - Cu^{2+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sn^{2+} , Cu^{2+} - Sb^{3+} , Cu^{2+} - Sn^{2+} ve Sb^{3+} - Sn^{2+}) İyonları Varlığında EES Davranışı

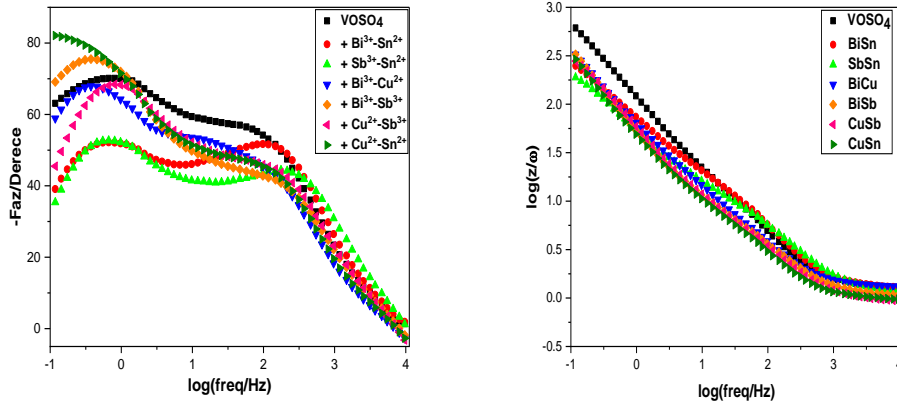


Şekil 4.41. VOSO_4 'ın ikili Bi^{3+} - Cu^{2+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sn^{2+} , Cu^{2+} - Sb^{3+} , Cu^{2+} - Sn^{2+} ve Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Nyquist eğrilerindeki yarı daireler yüzeydeki direnç gösterir. Şekil 4.41'de OCP değerinde elde edilen Nyquist eğrilerinde yarı daireler gözlenmediği için elektrokatalitik etkiden söz edilemez.

Şekil 4.41’de Açık Devre Gerilimlerinde (OCP) $VOSO_4$ ’ın ikili $Bi^{3+}-Cu^{2+}$ (0.28 V), $Bi^{3+}-Sb^{3+}$ (0.32 V), $Bi^{3+}-Sn^{2+}$ (0.26 V), $Cu^{2+}-Sb^{3+}$ (0.26 V), $Cu^{2+}-Sn^{2+}$ (0.45 V) ve $Sb^{3+}-Sn^{2+}$ (0.24 V) iyonlarını içeren H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir.

Şekil 4.42’de ise sadece $VOSO_4$ içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya $\log(z)$ ve x ekseninde ise \log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma meydana gelmekte, $\log z$ - \log frekans eğrilerinde bütün iki metal iyonu içeren çözeltiler düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüşler meydana gelmiştir. Bu davranış kabaca elektrokatalitik etkinin varlığını göstermektedir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direncinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.42. $VOSO_4$ ’ın ikili $Bi^{3+}-Cu^{2+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sn^{2+}$, $Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Cu^{2+}-Sn^{2+}$ ve $Sb^{3+}-Sn^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Bode eğrileri ($CH_2SO_4 = 3.7$ M, $c_{VOSO_4} = 0.5$ M ve $c_{Mn+} = 0.005$ M)

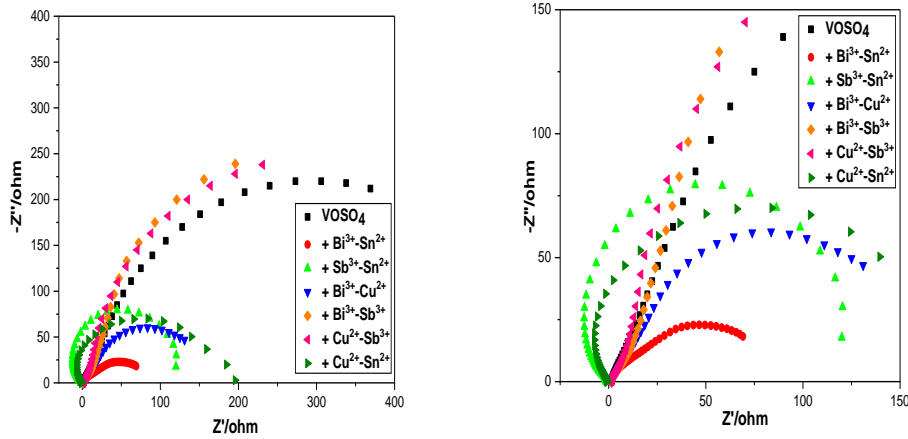
$VOSO_4$ ’ın ikili $Bi^{3+}-Cu^{2+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sn^{2+}$, $Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Cu^{2+}-Sn^{2+}$ ve $Sb^{3+}-Sn^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.41-42’de, elde edilen parametreler Çizelge 4.14’de verilmiştir. Yük transfer direnci (R_{ct}) ile elektrokataliz etkinliği arasında ters orantı vardır. R_{ct} değerinin azalması elektron aktarım hızının yani elektrokimyasal tepkime hızının artması demektir. Nano veya mikro metal parçacıkların elektrot yüzeyinde biriktirilmesi

sırasında R_{ct} değerinin azalması ölçüsünde elektrokimyasal katalizlenmiş tepkimenin hızının dolayısıyla katodik pik akım yoğunluğunun (i_{pk}) artırması beklenmektedir.

Çizelge 4.14. $VOSO_4$ 'ın ikili metal iyonu çifti içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C ($F/ \text{ cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q ($F/ \text{ cm}^{-2}$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
$VOSO_4$	0.38	2.8×10^{-3}	0.50	0.011	0.88	1.3×10^{-3}
$Bi^{3+}-Sb^{3+}$	0.32	1.2×10^{-3}	1.06	0.017	1.38	2.39×10^{-3}
$Bi^{3+}-Sn^{2+}$	0.39	7.6×10^{-4}	1.49	0.018	1.88	1.91×10^{-2}
$Bi^{3+}-Cu^{2+}$	0.39	1.1×10^{-3}	0.84	0.013	1.23	9.37×10^{-2}
$Cu^{2+}-Sb^{3+}$	0.28	1.2×10^{-3}	1.05	0.016	1.33	2.22×10^{-2}
$Cu^{2+}-Sn^{2+}$	0.37	1.6×10^{-3}	1.11	0.018	1.48	1.37×10^{-2}
$Sb^{3+}-Sn^{2+}$	0.36	5.9×10^{-4}	1.10	0.024	1.46	1.65×10^{-3}

Bölüm 4.1'de anlatılan dönüşümlü voltametri deney sonuçlarında görüldüğü gibi grafit elektrot yüzeyine metal nano veya mikro parçacıkların biriktirilmesiyle katodik pik akım yoğunlukla büyük ölçüde arttığı gösterilmiştir. Açık devre geriliminde (OCP) alınan EES spektrumlarından elde edilen verilerden görüldüğü gibi (Çizelge 4.14) V^{3+}/V^{2+} indirgenmesi için yeterli herhangi aşırı gerilim uygulanmadığı için elektrokatalitik etkiyi gösterecek R_{ct} değerlerinin değişiminde kaydedilir farklılık yoktur.

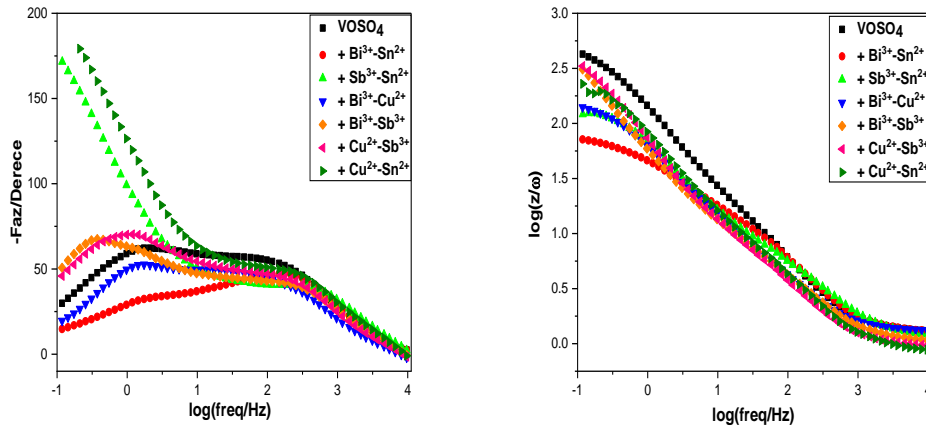


Şekil 4.43. $VOSO_4$ 'ın ikili $Bi^{3+}-Cu^{2+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sn^{2+}$, $Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Cu^{2+}-Sn^{2+}$ ve $Sb^{3+}-Sn^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($C_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $C_{Mn^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.43’de VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir.

Şekil 4.43’de -0.2 V’da $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$ ve $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları için yarı daire gözlemlenmezken, diğer farklı iki metal iyonu içeren çözeltiler yarı daire oluşmuştur. Bu yarı dairelerin oluşumu elektrokatalitik etkinin başladığını işaret eder.

Şekil 4.44’de VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V da elde edilen Bode eğrileri gösterilmiştir. Sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi karşılaştırılabilir.



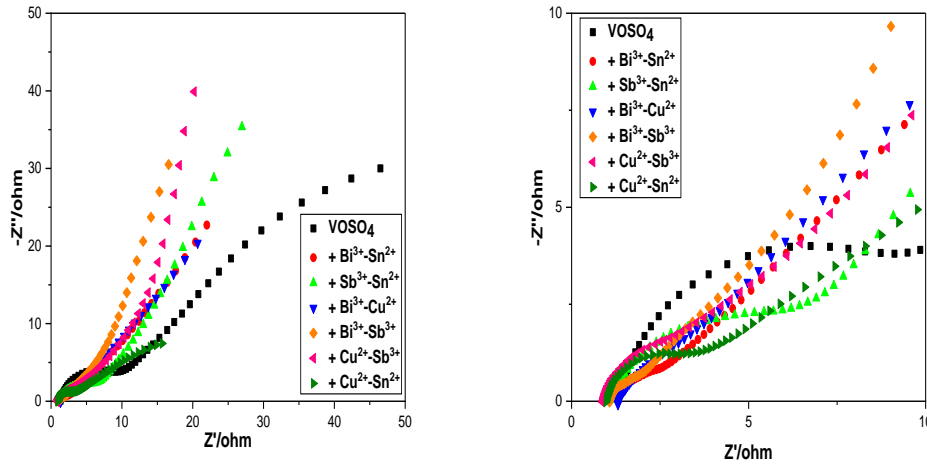
Şekil 4.44. VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.7$ M, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5$ M ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005$ M)

Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açılarındaki değişim gözlenmemiştir. $\log(z)$ - \log frekans eğrisi incelendiğinde, direnç değerlerinin düşüşü görülmektedir. En fazla direnç düşüşü $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarını içeren çözeltide ulaşılmıştır. Bu düşüş elektrokatalitik etkinin başladığını göstermektedir.

Çizelge 4.15. VOSO₄'ın ikili metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F / cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F / cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.39	3.5x10 ⁻⁴	1.25	0.007	1.64	1.18 x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Sb ³⁺	0.33	8.6x10 ⁻⁴	0.98	0.019	1.31	2.39x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Sn ²⁺	0.39	5.8x10 ⁻⁴	0.22	0.042	0.61	1.91x10 ⁻²
Bi ³⁺ -Cu ²⁺	0.39	8.8x10 ⁻⁴	0.58	0.020	0.97	9.37x10 ⁻⁴
Cu ²⁺ -Sb ³⁺	0.28	1.0x10 ⁻³	2.36	0.003	2.64	2.22x10 ⁻¹
Cu ²⁺ -Sn ²⁺	0.41	7.0x10 ⁻⁴	1.58	0.014	1.99	1.37x10 ⁻²
Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.38	5.8x10 ⁻⁴	1.66	0.008	2.04	1.63x10 ⁻²

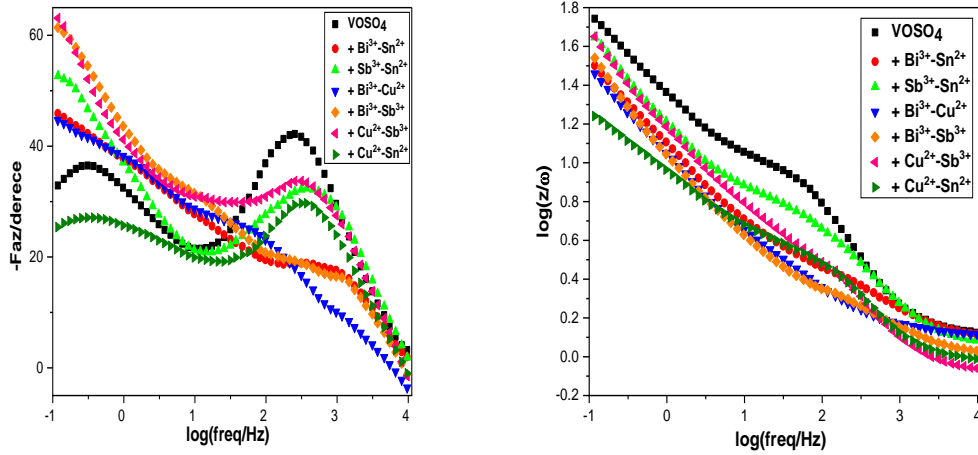
VOSO₄'ın ikili Bi³⁺-Cu²⁺, Bi³⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sn²⁺, Cu²⁺-Sb³⁺, Cu²⁺-Sn²⁺ ve Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.43-44'de, önce elde edilen parametreler Çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelge 4.15'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, VOSO₄'ın Bi²⁺-Sn²⁺ iyonlarını içeren çözeltisi en düşük R_{ct} değerine ulaşırken, en yüksek R_{ct} değerinin ise VOSO₄'ın Cu²⁺-Sb³⁺ iyonlarını içeren H₂SO₄ çözeltisinde olduğu gözlenmiştir. -0.2 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatakitik etkiyi gösterecek ölçüde düşmüştür.



Şekil 4.45. VOSO₄'ın ikili Bi³⁺-Cu²⁺, Bi³⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sn²⁺, Cu²⁺-Sb³⁺, Cu²⁺-Sn²⁺ ve Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c_{H2SO4} = 3.7 M, c_{VOSO4} = 0.5 M ve c_{Mn+} = 0.005 M)

Şekil 4.45’de VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.45’deki yarı dairelerin çaplarının oluştuğu görülmektedir. Dairenin çapı ne kadar küçük ise, direncin o kadar düşük olduğu anlamına gelir. Direnç değerlerindeki düşüş açık bir şekilde elektrokatalitik etkiden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.46’da ise sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya $\log(z)$ ve x ekseninde ise \log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açıları azalma olmakta, $\log z$ - \log frekans eğrilerinde bütün iki metal iyonu içeren çözeltiler düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüşler meydana gelmiştir. En fazla düşüşe $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ iyonları için rastlanırken, en az düşüş ise $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$ iyonlarında görülmüştür. Bu davranış elektrokatalitik etkinin başladığını göstermektedir. Yüksek frekanslarda gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir.



Şekil 4.46. VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7$ M, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5$ M ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005$ M)

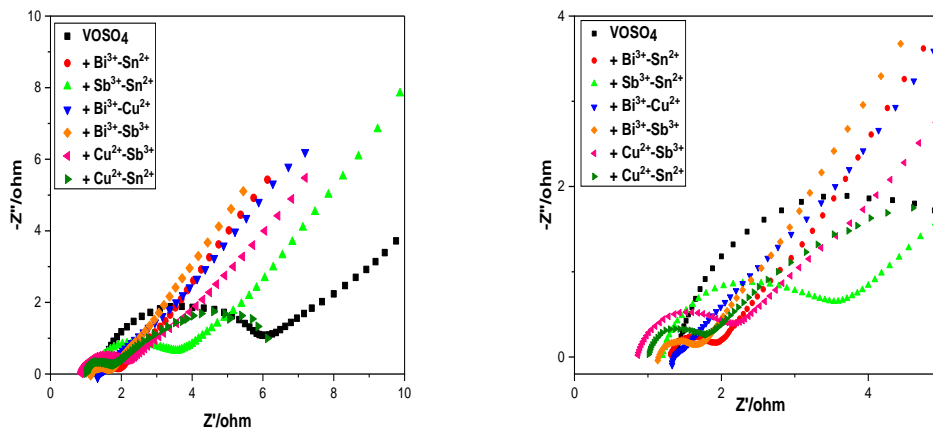
VOSO_4 ’ın VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.45-46’de, elde edilen parametreler Çizelge

4.16’de verilmiştir. Çizelge 4.16’da yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, ikili metal iyonu içeren bütün çözeltilerde ($\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$) R_{ct} değerlerinin metal iyonu içermeyen (blank) VOSO_4 çözeltisinin R_{ct} değerleriyle karşılaştırıldığında çok daha düşük olduğu görülmektedir. -0.4 V’luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi açık bir şekilde göstermek için yeterli olmaktadır.

Çizelge 4.16. VOSO_4 ’ın ikili metal iyonu çifti içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $\text{Rs}(\text{C}(\text{RctQ}))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C (F/ cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q (F/ cm^{-2})	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
VOSO_4	0.40	6.2×10^{-4}	1.55	0.09	1.95	1.99×10^{-3}
$\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$	0.31	8.5×10^{-4}	0.18	0.14	0.49	7.06×10^{-4}
$\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$	0.39	7.1×10^{-4}	0.27	0.13	0.66	1.88×10^{-2}
$\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$	0.38	1.8×10^{-3}	0.14	0.16	0.52	9.04×10^{-4}
$\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$	0.26	8.3×10^{-4}	0.41	0.11	0.67	1.23×10^{-3}
$\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$	0.41	6.0×10^{-4}	0.74	0.14	1.15	1.35×10^{-2}
$\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$	0.37	6.0×10^{-4}	1.01	0.10	1.38	4.72×10^{-3}

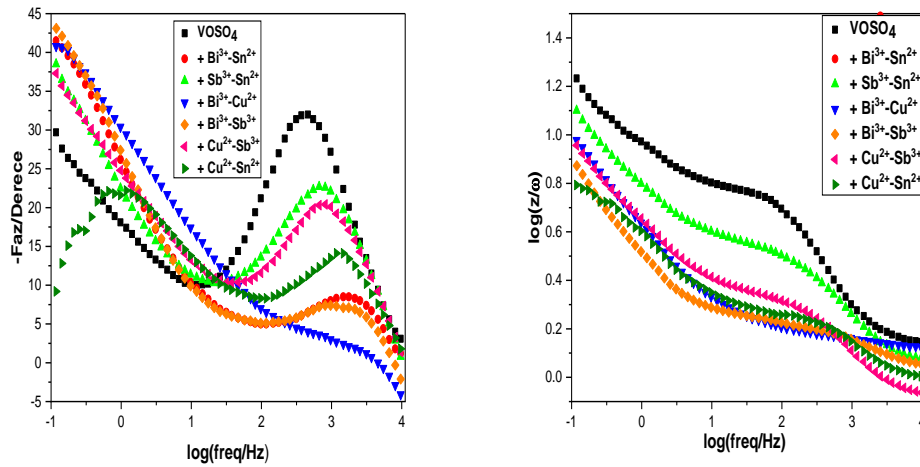
Şekil 4.47’de VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir.



Şekil 4.47. VOSO_4 ’ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.47'deki yarı daireler -0.4 V'da olduğu gibi elektrokatalitik etkiden dolayı daha da düşüş göstermiştir. En küçük yarı daire $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$ iyonları içeren çözeltide oluşurken, en büyük $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarını içeren çözeltide gözlemlenmiştir.

Şekil 4.48'de ise sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya $\log(z)$ ve x ekseninde ise \log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma gözlenmekte, $\log z$ - \log frekans eğrilerinde bütün iki metal iyonu içeren çözeltiler düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüğe en belirgin şekilde $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ iyonlarını içeren çözeltide rastlanılmıştır. -0.6 V aşırı gerilimi elektrokatalitik etkinin en fazla oluştuğunu göstermektedir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarını içeren çözeltinin toplam direnci diğer iyonların toplam direnci ile kıyaslandığında daha az düşüğe yani daha az elektrokatalitik etkiye ulaşmıştır.



Şekil 4.48. VOSO_4 'ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.7$ M, $\text{CVOSO}_4 = 0.5$ M ve $\text{c}_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005$ M)

VOSO_4 'ın ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.47-48'de, elde edilen parametreler Çizelge 4.17'de verilmiştir. Çizelge 4.16'da yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, ikili metal

iyonu içeren bütün çözeltilerde ($\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ R_{ct} değerlerinin metal iyonu içermeyen (blank) VOSO_4 çözeltisinin R_{ct} değerleriyle karşılaştırıldığında -0.4 V elde edilen EES sonuçlarına benzer şekilde çok daha düşük olduğu görülmektedir. -0.6 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi çok daha açık bir şekilde göstermektedir.

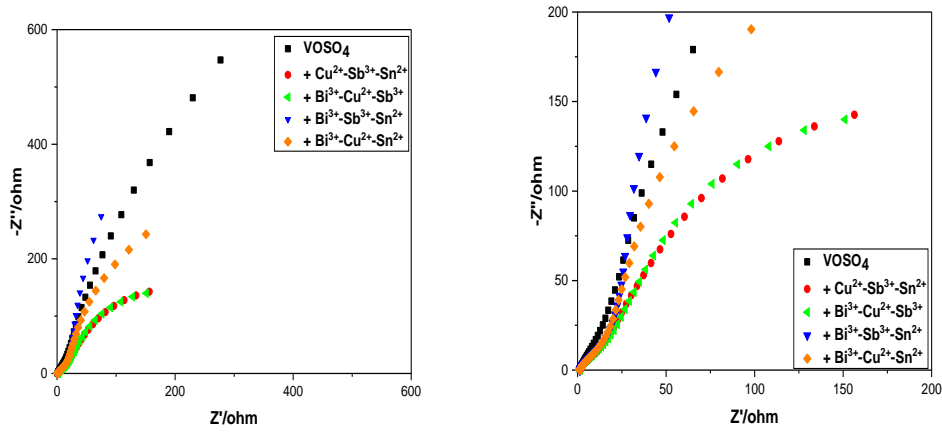
Çizelge 4.17. VOSO_4 'ın ikili metal iyonu çifti içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C (F/ cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q (F/ cm^{-2})	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
VOSO₄	0.41	3.55×10^{-4}	0.91	0.39	1.32	1.23×10^{-3}
Bi³⁺-Sb³⁺	0.34	1.22×10^{-3}	0.12	0.72	0.46	9.88×10^{-4}
Bi³⁺-Sn²⁺	0.38	7.85×10^{-4}	0.14	0.65	0.52	5.06×10^{-4}
Bi³⁺-Cu²⁺	0.39	3.19×10^{-3}	0.03	0.46	0.42	9.09×10^{-4}
Cu²⁺-Sb³⁺	0.25	8.43×10^{-4}	0.27	0.57	0.52	7.46×10^{-4}
Cu²⁺-Sn²⁺	0.29	7.87×10^{-4}	0.17	0.63	0.46	6.45×10^{-4}
Sb³⁺-Sn²⁺	0.36	5.98×10^{-4}	0.43	0.49	0.79	1.03×10^{-3}

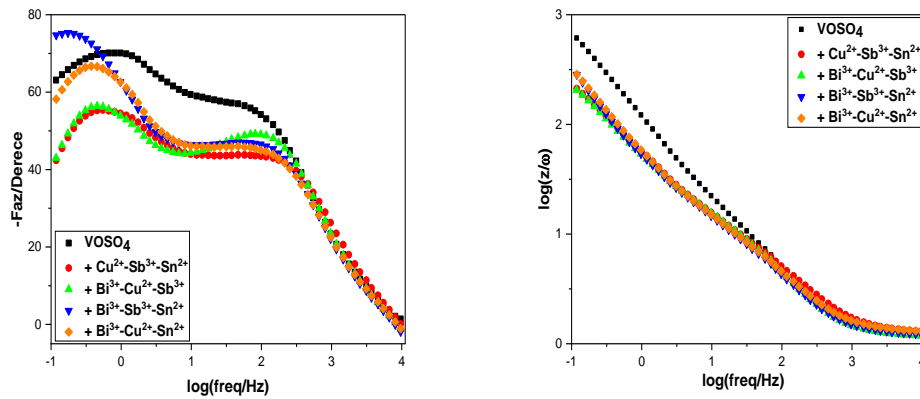
Burada, en yüksek elektrokatalitik etki $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ iyonları varlığında gözlemlenirken, sonraki en düşük R_{ct} değeri $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarına aittir, bağıl olarak sırasıyla $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$ iyonları ise daha düşük katalitik etki göstermektedir.

4.4.3 VOSO_4 'ın Üçlü ($\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$) İyonları Varlığında EES Davranışı

Şekil 4.49'da Açık Devre Gerilimlerinde (OCP) VOSO_4 'ın üçlü $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ (0.28 V), $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$ (0.27 V), $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ (0.34 V) ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ (0.26 V) iyonları varlığında H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarım daireler elektrot ara yüzeyindeki direnç gösterir. Şekil 4.49'da OCP değerinde elektrokatalitik etkiyi gösterecek yarı daire oluşmamıştır.



Şekil 4.49. VOSO_4 'ın üçlü $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)



Şekil 4.50. VOSO_4 'ın üçlü $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Bode eğrileri ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

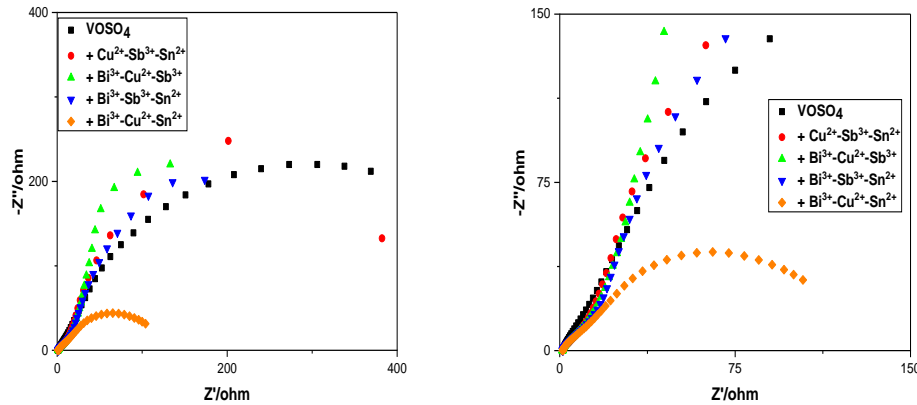
VOSO_4 'ın üçlü $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.49-50'de, elde edilen parametreler Çizelge 4.18'de verilmiştir. Yük transfer direnci (R_{ct}) ile elektrokataliz etkinliği arasında ters orantı vardır. R_{ct} değerinin azalması elektron aktarım hızının yani elektrokimyasal tepkime hızının artması demektir. Nano veya mikro metal parçacıkların elektrot yüzeyinde biriktirilmesi sırasında R_{ct} değerinin azalması ölçüsünde elektrokimyasal katalizlenmiş tepkimenin hızının dolayısıyla katodik pik akım yoğunluğunun (i_{pk}) artırması beklenmektedir. Bölüm

4.1’de anlatılan dönüşümlü voltametri deney sonuçlarında görüldüğü gibi grafit elektrot yüzeyine metal nano veya mikro parçacıkların biriktirilmesiyle katodik pik akım yoğunlukla büyük ölçüde arttığı gösterilmiştir. Açık devre geriliminde (OCP) alınan EES spektrumlarından elde edilen verilerden görüldüğü gibi (Çizelge 4.18) V^{3+}/V^{2+} indirgenmesi için yeterli herhangi aşırı gerilim uygulanmadığı için elektrokatalitik etkiyi gösterecek R_{ct} değerlerinin değişiminde açık bir farklılık yoktur.

Çizelge 4.18. $VOSO_4$ ’ın üçlü metal iyonu çifti içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C (F/cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q (F/cm^{-2})	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
$VOSO_4$	0.39	8.0×10^{-4}	0.50	0.02	0.89	1.41×10^{-2}
$Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}$	0.35	9.9×10^{-4}	1.24	0.02	1.59	1.67×10^{-3}
$Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sn^{2+}$	0.39	9.3×10^{-4}	1.20	0.02	1.59	2.42×10^{-3}
$Bi^{3+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$	0.36	1.0×10^{-3}	1.22	0.02	1.58	2.29×10^{-3}
$Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$	0.38	7.0×10^{-4}	0.95	0.02	1.33	1.43×10^{-3}

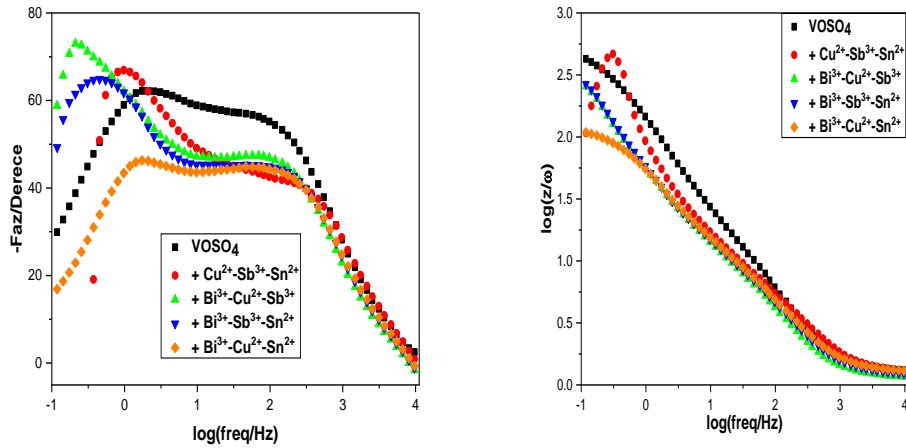
Şekil 4.50’de $VOSO_4$ ’ın üçlü $Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$, $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$ ve $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sn^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir.



Şekil 4.51. $VOSO_4$ ’ın üçlü $Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$, $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}$, $Bi^{3+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$ ve $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sn^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{Mn^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

Şekil 4.50’de yarı daire sadece ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltide gözlenmekle beraber diğer iyonlar için bu durum söz konusu değildir. Diğer bir deyişle Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonları elektrokatalitik etki göstermeye başlamıştır.

Şekil 4.51’de VOSO_4 ’ın üçlü Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V da elde edilen Bode eğrileri verilmiştir. Sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi karşılaştırılabilir. Faz açısı - log frekans eğrilerinde genellikle faz açılarındaki değişim, yüksek ve düşük frekanslarda (100-1000 Hz) farklı faz açıları elektrot yüzeyinde iki farklı oluşuma, nano ve mikro partiküller nedeniyle iki farklı elektrokatalitik etki ile ilişkilendirilebilir. Faz açıları azalma göstermiş yani elektrokatalitik etki oluşmaya başlamıştır. log z-log frekans eğrilerinde de faz açısı-log z eğrilerinde olduğu gibi elektrokatalitik etki ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.52. VOSO_4 ’ın üçlü Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

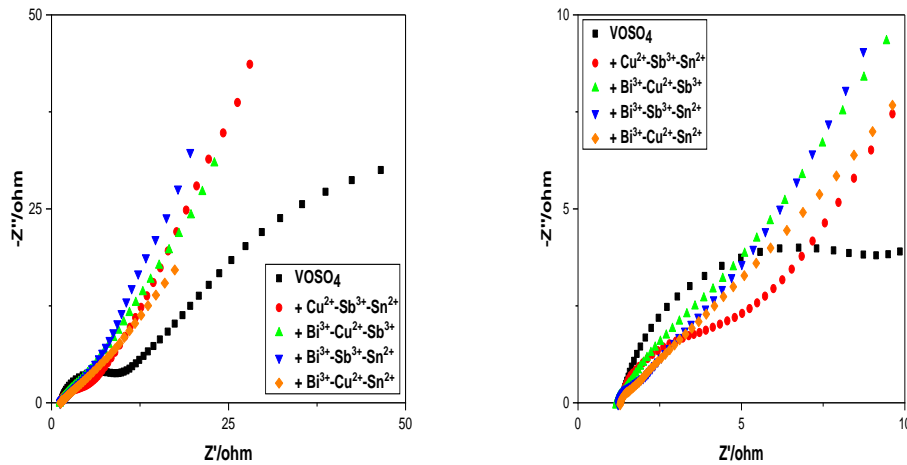
VOSO_4 ’ın üçlü Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.51-52’de, önce elde edilen parametreler Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19. VOSO₄'ın üçlü metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin - 0.2 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.39	6.4x10 ⁻⁴	1.25	0.007	1.64	1.18x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺	0.35	7.2x10 ⁻⁴	1.23	0.020	1.58	1.97x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺	0.38	8.6x10 ⁻⁴	0.62	0.027	1.00	1.03x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.37	6.6x10 ⁻⁴	1.09	0.023	1.46	4.30x10 ⁻²
Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.41	1.0x10 ⁻³	2.04	0.002	2.45	3.02x10 ⁻¹

Çizelge 4.19'da yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, Bi³⁺-Cu²⁺-Sn²⁺ iyonlarını içeren çözeltide en düşük R_{ct} değerine ulaşırken, en yüksek R_{ct} değerinin ise VOSO₄'ın Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarını içeren H₂SO₄ çözeltisinde olduğu gözlenmiştir. Bu düşüş-0.2 V'da elektrokatalitik etkinin olmaya başladığını göstermektedir

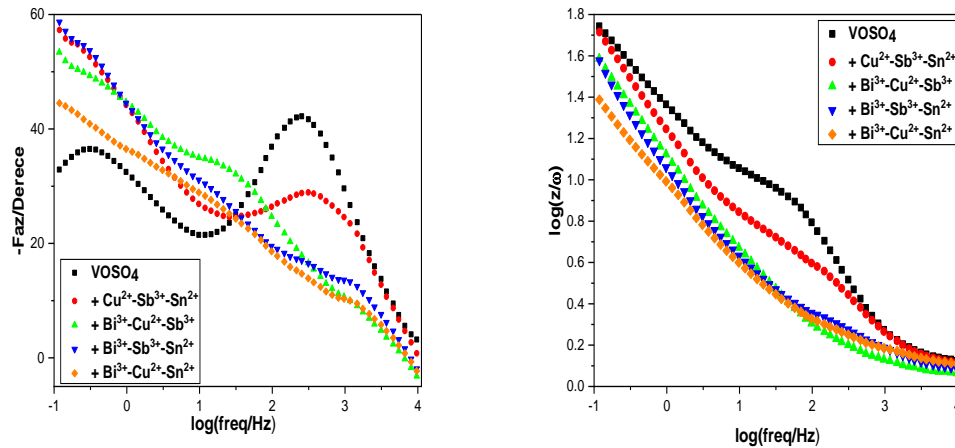
Şekil 4.53'de VOSO₄'ın üçlü Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺, Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ ve Bi³⁺-Cu²⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir.



Şekil 4.53. VOSO₄'ın üçlü Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺, Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ ve Bi³⁺-Cu²⁺-Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (CH₂SO₄ = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mn²⁺} = 0.005 M)

Şekil 4.53’de yarı dairelerin belirginleşmeye başlamış olup bu durum çözelti içindeki iyonların elektrokatalitik etkisinin -0.2 V değerinde meydana gelen elektrokatalitik etkiye göre daha da artış göstermiştir.

Şekil 4.54’de VOSO_4 ’ın üçlü Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V da elde edilen Bode eğrileri verilmiştir. Sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi karşılaştırılabilir. Faz açısı - log frekans eğrilerinde genellikle faz açılarındaki değişim, yüksek ve düşük frekanslarda (100-1000 Hz) farklı faz açıları elektrot yüzeyinde iki farklı oluşuma, nano ve mikro partiküller nedeniyle iki farklı elektrokatalitik etkiye atfedilebilir. Faz açıları azalma göstermiş fakat Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının varlığında en az azalmaya yani en az katalitik etkiye ulaşılmıştır. Faz açısı-log frekans eğrilerinde olduğu gibi, log z-log frekans eğrilerinde yani toplam direnç değerinde en az düşüş Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonları varlığında tespit edilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen çözelti dirençleri ise aynı elektrolit kullanıldığı için birbirine yakındır.



Şekil 4.54. VOSO_4 ’ın üçlü Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

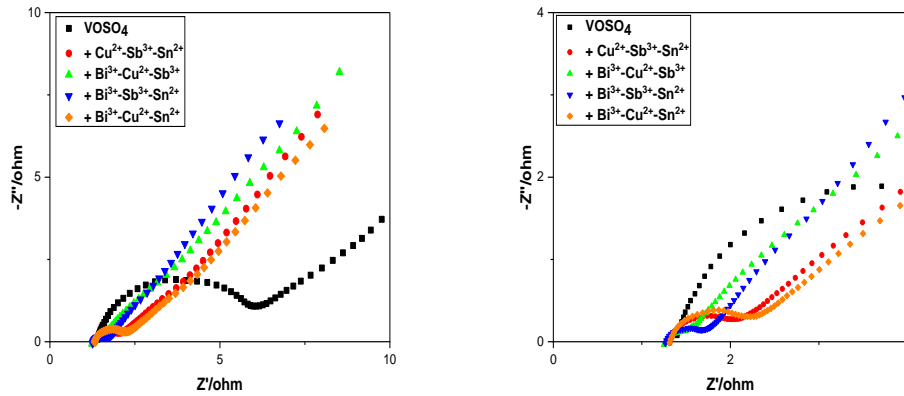
VOSO_4 ’ın üçlü Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} , Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} , Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.53-54’de, önce elde edilen parametreler Çizelge 4.20’de verilmiştir. Çizelge 4.20’de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, Bi^{3+} - Cu^{2+} -

Sb³⁺iyonlarını içeren çözeltide en düşük R_{ct} değerine ulaşırken, en yüksek R_{ct} değerinin ise VOSO₄'ün Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarını içeren H₂SO₄ çözeltisinde olduğu gözlenmiştir ve 0.4 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etki açık bir hal almıştır.

Çizelge 4.20. VOSO₄'ün üçlü metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.39	6.2x10 ⁻⁴	1.55	0.09	1.94	1.99x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺	0.34	1.4x10 ⁻³	0.05	0.12	0.39	8.71x10 ⁻⁴
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺	0.37	1.0x10 ⁻³	0.07	0.17	0.44	5.59x10 ⁻⁴
Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.35	9.5x10 ⁻²	0.16	0.13	0.51	6.17x10 ⁻⁴
Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.38	6.5x10 ⁻⁵	0.62	0.09	1.00	1.77x10 ⁻³

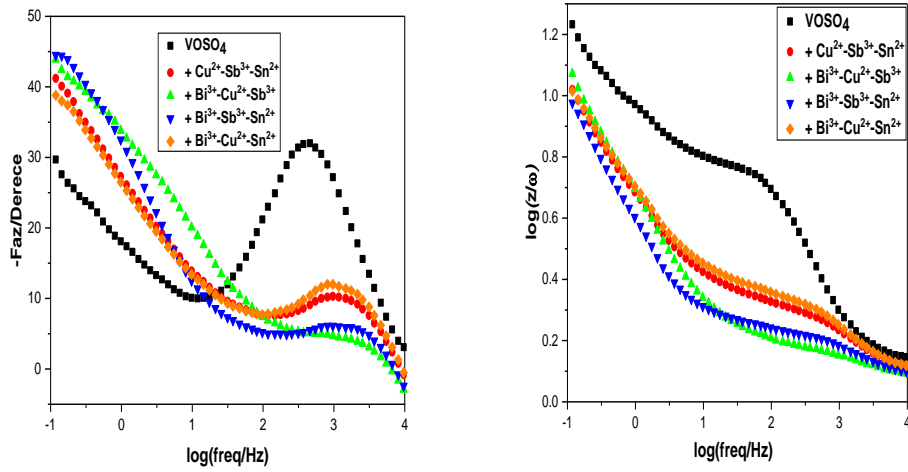
Şekil 4.55'de VOSO₄'ün üçlü Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺, Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ ve Bi³⁺-Cu²⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.55'deki yarı daireler elektrokatalitik etkiden dolayı belirginleşmiş ve birbirinden ayırt edici hale gelmiştir. Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺ iyonları varlığında en yüksek katalitik etkiye ulaşılmıştır.



Şekil 4.55. VOSO₄'ün üçlü Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺, Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺, Bi³⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ ve Bi³⁺-Cu²⁺-Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c_{H2SO4} = 3.7 M, c_{VOSO4} = 0.5 M ve c_{Mn+} = 0.005 M)

Şekil 4.56'da ise sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri

y ekseninde faz açısı veya $\log(z)$ ve x ekseninde ise \log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma gözlenmekte, $\log(z)$ - \log frekans eğrilerinde bütün üç metal iyonu içeren çözeltiler yüksek frekanslarda (1000 Hz) toplam dirençte düşüşler meydana gelmiştir. $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarını hem faz açısındaki hemde toplam direnç değerleri birbirine yakın değerlere sahip olmuştur. Yüksek frekanslarda gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$ iyonlarını içeren çözeltinin toplam direnci diğer iyonların toplam direnci ile kıyaslandığında en fazla düşüşe yani bağlı olarak daha büyük elektrokatalitik etkiye sahiptir.



Şekil 4.56. VOSO_4 'ın üçlü $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7$ M, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5$ M ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005$ M)

VOSO_4 'ın üçlü $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.55-56'de, elde edilen parametreler Çizelge 4.21'de verilmiştir. Çizelge 4.21'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, üçlü metal iyonu içeren bütün çözeltilerde ($\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$) R_{ct} değerlerinin metal iyonu içermeyen (blank) VOSO_4 çözeltisinin R_{ct} değerleriyle karşılaştırıldığında -0.4 V elde edilen EES sonuçlarına benzer şekilde çok daha düşük olduğu görülmektedir. -0.6 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi çok daha açık bir şekilde göstermektedir. Burada, en yüksek elektrokatalitik etki $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-}$

Sb³⁺ iyonları varlığında gözlemlenirken, Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları ise daha düşük katalitik etki göstermektedir.

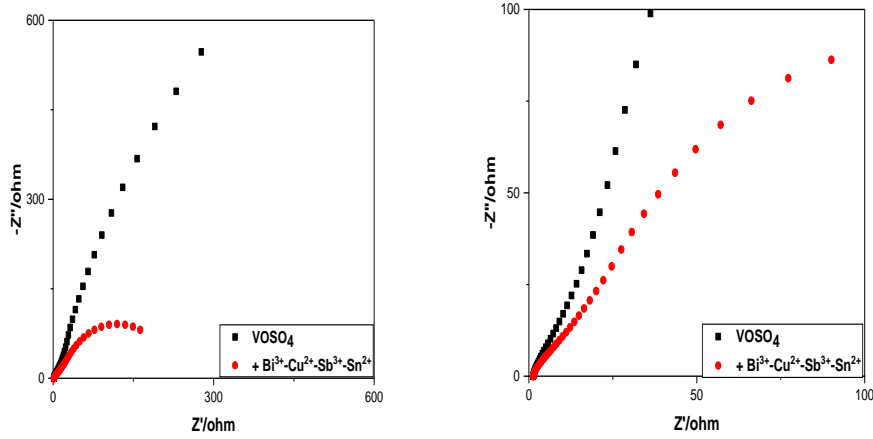
Çizelge 4.21. VOSO₄'ın üçlü metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.41	3.5x10 ⁻⁴	0.91	0.04	1.32	1.23x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺	0.36	1.7x10 ⁻³	0.05	0.36	0.41	1.00x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sn ²⁺	0.38	7.0x10 ⁻⁴	0.20	0.47	0.58	6.82x10 ⁻⁴
Bi ³⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.37	1.3x10 ⁻³	0.10	0.47	0.47	1.07x10 ⁻³
Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.38	6.5x10 ⁻⁴	0.62	0.09	1.00	1.77x10 ⁻³

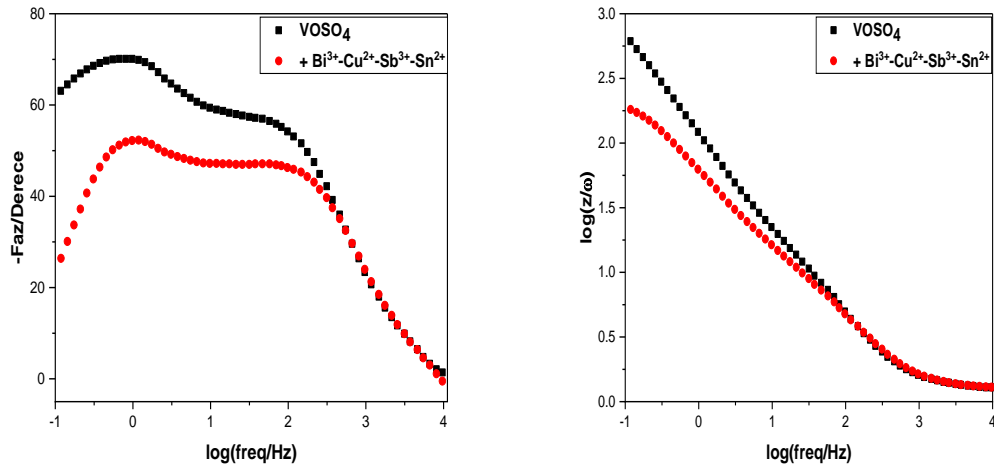
4.4.4 VOSO₄'ın Dörtlü (Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺) İyonları Varlığında EES Davranışı

Şekil 4.57'de Açık Devre Geriliminde (OCP) VOSO₄'ın dörtlü Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ (0.20 V) iyonları varlığında H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.57'de OCP değerinde Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları için yarı daire gözlenmiştir. Bu yüzden elektrokatalitik etkiden bahsedilebilir.

Şekil 4.58'de ise sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya log (z) ve x ekseninde ise log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı -log frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma gözlenmekte, log (z)-log frekans eğrilerinde bütün üç metal iyonu içeren çözeltiler düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüşler meydana gelmiştir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarını içeren çözeltinin toplam direnci VOSO₄ çözeltisi göre düşmüştür. Bu düşüş elektrokatalitik etkiden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.57. VOSO_4 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)



Şekil 4.58. VOSO_4 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin OCP gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

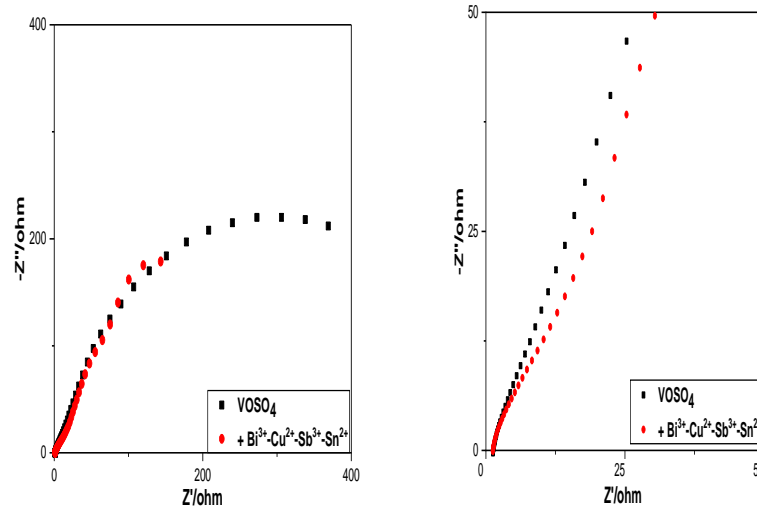
VOSO_4 'ın dörtlü Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.57-58'de, elde edilen parametreler Çizelge 4.22'de verilmiştir. Yük transfer direnci (R_{ct}) ile elektrokataliz etkinliği arasında ters orantı vardır. R_{ct} değerinin azalması elektron aktarım hızının yani elektrokimyasal tepkime hızının artması demektir. Nano veya mikro metal parçacıkların elektrot yüzeyinde biriktirilmesi sırasında R_{ct} değerinin azalması ölçüsünde elektrokimyasal katalizlenmiş tepkimenin hızının dolayısıyla katodik pik akım

yoğunluğunun (i_{pk}) artırması beklenmektedir. Bölüm 4.1’de anlatılan dönüşümlü voltametri deney sonuçlarında görüldüğü gibi grafit elektrot yüzeyine metal nano veya mikro parçacıkların biriktirilmesiyle katodik pik akım yoğunlukla büyük ölçüde arttığı gösterilmiştir. Açık devre geriliminde (OCP) alınan EES spektrumlarından elde edilen verilerden görüldüğü gibi (Çizelge 4.22) V^{3+}/V^{2+} indirgenmesi için yeterli herhangi aşırı gerilim uygulanmadığı için elektrokatalitik etkiyi gösterecek R_{ct} değerlerinin değişiminde kaydedilir farklılık yoktur.

Çizelge 4.22. $VOSO_4$ ’ın dördümlü metal iyonu çifti içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C ($F/ \text{ cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q ($F/ \text{ cm}^{-2}$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	χ^2
$VOSO_4$	0.38	2.8×10^{-3}	0.50	0.01	0.88	1.41×10^{-2}
$Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$	0.38	2.8×10^{-3}	0.64	0.02	1.02	9.13×10^{-4}

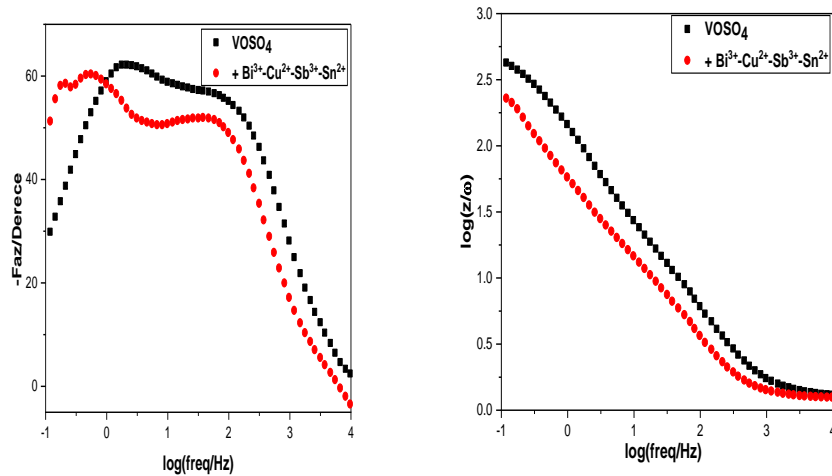
Şekil 4.59’de $VOSO_4$ ’ın dördümlü $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$ (0.20 V) iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin açık devre geriliminde -0.2 V değerinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir.



Şekil 4.59. $VOSO_4$ ’ın $Bi^{3+}-Cu^{2+}-Sb^{3+}-Sn^{2+}$ iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri ($c_{H_2SO_4} = 3.7 \text{ M}$, $c_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{Mn^{+}} = 0.005 \text{ M}$)

Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.59'da -0.2 V değerinde Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonları için yarı daire gözlenmemiştir. Bu yüzden elektrokatalitik etkiden bahsedilemez.

Şekil 4.60'da ise sadece VOSO_4 içeren çözeltilerde -0.2 V değerinde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya $\log(z)$ ve x ekseninde ise \log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma gözlenmekte, $\log(z)$ - \log frekans eğrilerinde bütün üç metal iyonu içeren çözeltiler düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüş meydana gelmiştir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltinin toplam direnci, VOSO_4 çözeltisinin direncine yakındır. Bu durum elektrokatalitik etkinin oluşmadığını gösterir.



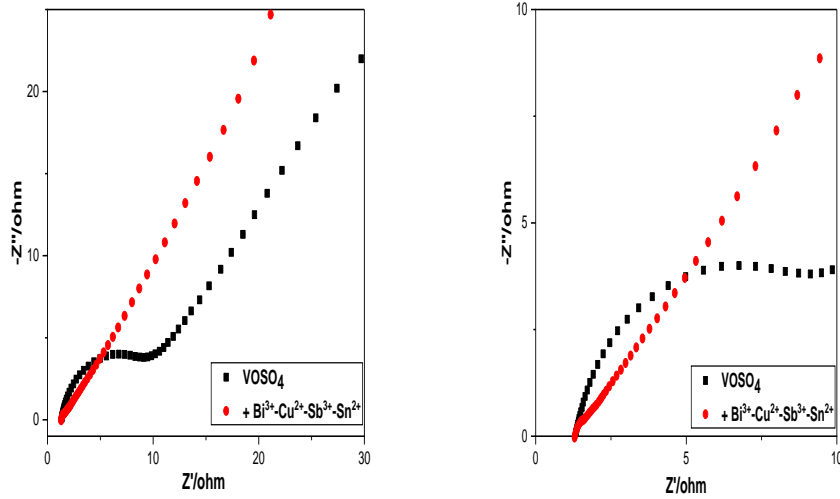
Şekil 4.60. VOSO_4 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.2 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.7 \text{ M}$, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005 \text{ M}$)

VOSO_4 'ın dörtlü Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.59-60'da, önce elde edilen parametreler Çizelge 4.23'de verilmiştir. Çizelge 4.23'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, VOSO_4 'ın Bi^{2+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltisi en düşük R_{ct} değerine ulaşırken, en yüksek R_{ct} değerinin ise blank VOSO_4 çözeltisinde olduğu gözlenmiştir. -0.2 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi gösterecek ölçüde yüksek değildir bu yüzden R_{ct} değerleri arasında büyük farklılıklar ortaya çıkmamıştır.

Çizelge 4.23. VOSO₄'ın dörtlü metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.2 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.39	6.4x10 ⁻⁴	1.25	0.007	1.64	1.18x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.37	1.4x10 ⁻³	1.19	0.020	1.56	1.34x10 ⁻³

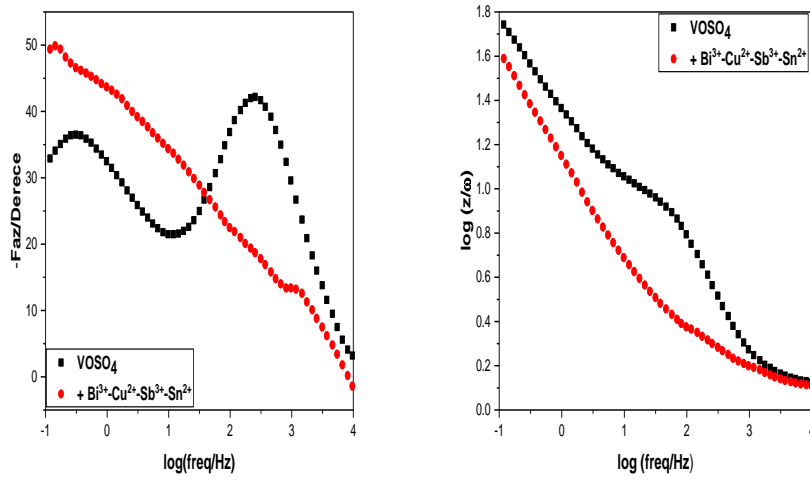
Şekil 4.61'de VOSO₄'ın dörtlü Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daire elektrot ara yüzeyindeki direnci temsil etmektedir. Şekil 4.61'de -0.4 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist eğrilerinde yarı daireler gözlenmiştir ve VOSO₄'ın dörtlü Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında ölçülen direnç değeri, blank VOSO₄ çözeltisine ait ölçülen direnç değerinden küçük olduğu gözlemlendi. Elektrokatalitik etkiden dolayı büyük düşüş gerçekleşmiştir.



Şekil 4.61. VOSO₄'ın Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (c_{H₂SO₄} = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mn⁺} = 0.005 M)

Şekil 4.62'de ise sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde -0.4 V değerinde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi

gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya $\log(z)$ ve x ekseninde ise \log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı $-\log$ frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma gözlenmekte, $\log(z)$ - \log frekans eğrilerinde bütün üç metal iyonu içeren çözeltiler düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüş meydana gelmiştir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarını içeren çözeltinin toplam direnci, blank VOSO_4 çözeltisinin direncinden düşüktür. Bu düşüş elektrokatalitik etkinin oluştuğunu gösterir.



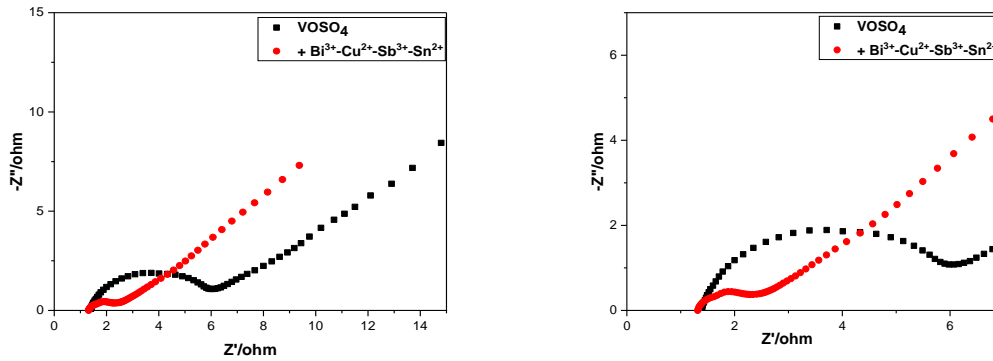
Şekil 4.62. VOSO_4 'ın Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonlarının H_2SO_4 içerisindeki çözeltisinin -0.4 V gerilim değerindeki Bode eğrileri ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.7$ M, $c_{\text{VOSO}_4} = 0.5$ M ve $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0.005$ M)

VOSO_4 'ın dörtlü Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+} iyonları varlığında H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.61-62'de, elde edilen parametreler Çizelge 4.24'de verilmiştir. Çizelge 4.24'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, dörtlü metal iyonu içeren çözeltilerde (Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+}) R_{ct} değerlerinin metal iyonu içermeyen (blank) VOSO_4 çözeltisinin R_{ct} değeriyle karşılaştırıldığında çok daha düşük olduğu görülmektedir. -0.4 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi açık bir şekilde göstermek için yeterli olmaktadır.

Çizelge 4.24. VOSO₄'ın dördlü metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.4 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli R_s(C(R_{ct}Q)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.40	6.1x10 ⁻⁴	1.55	0.09	1.95	1.99x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.37	9.1x10 ⁻⁴	0.14	0.10	0.51	6.18x10 ⁻⁴

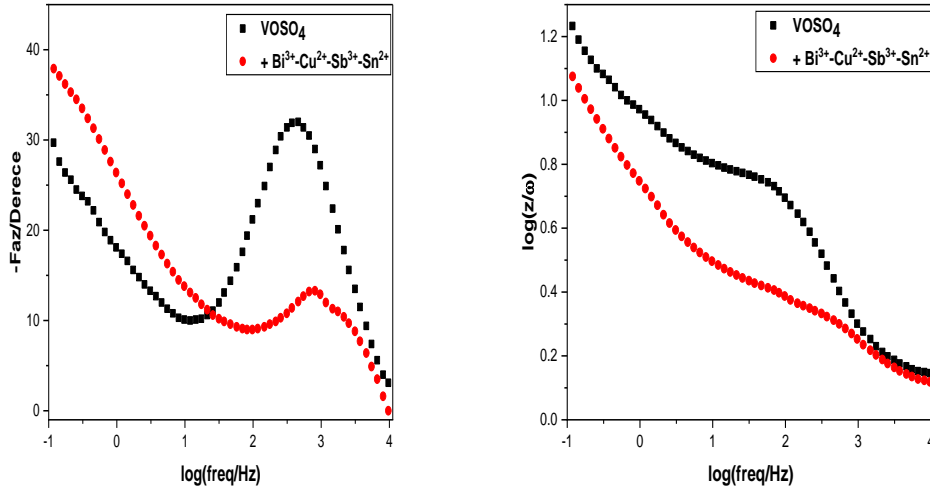
Şekil 4.63'de VOSO₄'ın dördlü Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist eğrileri normal skalada ve duyarlı skalada yan yana gösterilmiştir. Nyquist eğrilerindeki yarı daireler elektrot ara yüzeyindeki direnci gösterir. Şekil 4.63'de -0.6 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist eğrilerinde yarı daireler gözlenmiştir ve VOSO₄'ın dördlü Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında ölçülen direnç, blank VOSO₄ çözeltisinde ölçülen değerden çok küçüktür. Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarının ilave edilmesi elektrokatalitik etkiye yol açmaktadır.



Şekil 4.63. VOSO₄'ın Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Nyquist eğrileri (CH₂SO₄ = 3.7 M, c_{VOSO₄} = 0.5 M ve c_{Mn²⁺} = 0.005 M)

Şekil 4.64'de ise sadece VOSO₄ içeren çözeltilerde -0.6 V değerinde alınan EES larının Bode eğrileri ile elektrokatalitik etki amacıyla eklenen metal iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Bode eğrileri y ekseninde faz açısı veya log (z) ve x ekseninde ise log frekans değerlerine karşı çizilir. Faz açısı -log frekans eğrilerinde genellikle faz açılarında azalma gözlenmekte, log (z)-log frekans eğrilerinde dördlü metal iyonu içeren çözeltisini düşük frekanslarda (100-1000 Hz) toplam dirençte düşüş meydana gelmiştir. Yüksek frekanslarda (10000 Hz) gözlenen düşük dirençler çözelti direnci ile ilişkilidir ve Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarını içeren çözeltinin toplam direnci, blank VOSO₄ çözeltisinin direncinden düşüktür. Bu düşüş elektrokatalitik etkinin oluştuğunu gösterir.

VOSO₄'ın dörtlü Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonları varlığında H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V değerlerinde alınan EES spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.63-64'de, elde edilen parametreler Çizelge 4.25'de verilmiştir. Çizelge 4.25'de yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri incelendiğinde, dörtlü metal iyonu içeren bütün çözeltilerde (Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺) R_{ct} değerlerinin metal iyonu içermeyen (blank) VOSO₄ çözeltisinin R_{ct} değerleriyle karşılaştırıldığında -0.4 V elde edilen EES sonuçlarına benzer şekilde çok daha düşük olduğu görülmektedir. -0.6 V'luk aşırı gerilim değeri elektrokatalitik etkiyi çok daha açık bir şekilde göstermektedir. Burada, en yüksek elektrokatalitik etki Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺ iyonları varlığında gözlemlenmiştir.



Şekil 4.64. VOSO₄'ın Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ içerisindeki çözeltisinin -0.6 V gerilim değerindeki Bode eğrileri (c_{H2SO4} = 3.7 M, c_{VOSO4} = 0.5 M ve c_{Mn+} = 0.005 M)

Çizelge 4.25. VOSO₄'ın dörtlü metal iyonu çifti içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin -0.6 V gerilim değerlerinde EES eğrilerine uygun olarak belirlenen eşdeğer devre modeli Rs(C(RctQ)) ile çakışan parametrelere ait değerleri

Elektrokatalizör	R _s (Ω cm ⁻²)	C (F/ cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q (F/ cm ⁻²)	R _t (Ω cm ⁻²)	χ ²
VOSO ₄	0.41	3.5x10 ⁻⁴	0.91	0.39	1.32	1.23x10 ⁻³
Bi ³⁺ -Cu ²⁺ -Sb ³⁺ -Sn ²⁺	0.39	7.2x10 ⁻⁴	0.22	0.45	0.61	8.78x10 ⁻⁴

VOSO₄'ın tekli, ikili, üçlü ve dörtlü metal iyonu içeren H₂SO₄ içerisindeki çözeltilerinin OCP, -0.2 V, -0.4 V, -0.6 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri Çizelge 4.26'da verilmiştir. Çizelge 4.26 incelendiğinde, Açık Devre Geriliminden (OCP) negatif gerilimlere (-0.2, -0.4 ve -0.6 V) doğru gidildikçe R_{ct} değerinin

genellikle azaldığı yani elektrokatalitik etkinin arttığı gözlenmiştir. Özellikle elektrokatalitik etki -0.4 ve -0.6 V'da daha iyi gözlemlenmektedir. Çizelge 4.26'daki R_{ct} değerleri kıyaslandığında, yaklaşık 30 katlık en fazla düşüşe Bi^{3+} - Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide rastlanılmaktadır. Bu veriye göre $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin Bi-Cu alaşım yüzeyinde en yüksek elektron transfer hızına ulaştığı yani en iyi elektrokatalizörün Bi^{3+} - Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.26. VOSO_4 'ın tekli, ikili, üçlü ve dörtlü metal iyonu içeren H_2SO_4 içerisindeki çözeltilerinin OCP, -0.2 V, -0.4 V, -0.6 V'da EES eğrilerine uygun olarak belirlenen R_{ct} değerleri

Elektrokatalizör	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^{-2}$			
	OCP	-0.2 V	-0.4 V	-0.6 V
VOSO_4	0.50	1.25	1.55	0.91
Bi^{3+}	1.77	1.53	0.50	0.15
Cu^{2+}	2.21	2.27	0.01	0.28
Sb^{3+}	1.08	2.65	0.22	0.06
Sn^{2+}	1.49	1.18	0.84	0.50
Bi^{3+} - Sb^{3+}	1.06	0.98	0.18	0.12
Bi^{3+} - Sn^{2+}	1.49	0.22	0.27	0.14
Bi^{3+} - Cu^{2+}	0.84	0.58	0.14	0.03
Cu^{2+} - Sb^{3+}	1.05	2.36	0.41	0.27
Cu^{2+} - Sn^{2+}	1.11	1.58	0.74	0.17
Sb^{3+} - Sn^{2+}	1.10	1.66	1.01	0.43
Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+}	1.24	1.23	0.05	0.05
Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sn^{2+}	1.20	0.62	0.07	0.20
Bi^{3+} - Sb^{3+} - Sn^{2+}	1.22	1.09	0.16	0.10
Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+}	0.95	2.04	0.62	0.62
Bi^{3+} - Cu^{2+} - Sb^{3+} - Sn^{2+}	0.64	1.19	0.14	0.22

5. YORUM

Metal iyonu içermeyen blank VOSO_4 çözeltisiyle karşılaştırıldığında, bu çözeltiye Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları tek başına ilave edildiğinde, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin akım yoğunluğunda (i_{pk}) sırasıyla 1.5, 4.0, 1.1 ve 1.2 katlık artışlar elde edilirken, i_{pa}/i_{pk} oranları ise yaklaşık 0.32'den 0.95'e kadar artırılmıştır. Bu artışlar yukarıdaki metal iyonlarının tek başına eklenmesiyle grafit elektrot yüzeyinde oluşan metal nano ve mikro partiküllerin elektrokatalitik etkisini göstermektedir.

VOSO_4 çözeltisine ikili $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları ilave edildiğinde, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin akım yoğunluğunda (i_{pk}) sırasıyla 2.7, 1.5, 2.2, 1.9, 1.5 ve 4.0 katlık artışlara ulaşılırken, i_{pa}/i_{pk} oranları ise yaklaşık 0.35'den 0.79'a kadar artırılmıştır. Bu artışın sebebi, yukarıdaki farklı ikili metal iyonunun ilave edilmesiyle grafit elektrot yüzeyinde oluşan metal nano ve mikro partiküllerin sinerjik etki göstermesidir.

VOSO_4 çözeltisine üçlü $\text{Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ ve $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları ilave edildiğinde, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin akım yoğunluğunda (i_{pk}) sırasıyla 2.6, 1.8, 1.6 ve 1.9 katlık iyileştirmeler yapılırken, i_{pa}/i_{pk} oranları ise yaklaşık 0.35'den 0.62'ye kadar yükseltilmiştir. Gözlemlenen artış yukarıdaki farklı üçlü metal iyonunun ilave edilmesiyle grafit elektrot yüzeyinde oluşan metal nano ve mikro partiküllerin sinerjik etki göstermesinden kaynaklanmaktadır.

VOSO_4 çözeltisine üçlü $\text{Bi}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Sb}^{3+}\text{-Sn}^{2+}$ iyonları ilave edildiğinde, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin akım yoğunluğunda (i_{pk}) 2 katlık artış gözlemlenirken, i_{pa}/i_{pk} oranları ise yaklaşık 0.35'den 0.92'ye kadar çıkartılmıştır. Bu artışın sebebi, yukarıdaki farklı dört farklı metal iyonunun ilave edilmesiyle grafit elektrot yüzeyinde oluşan metal nano ve mikro partiküllerin etkisidir.

VOSO_4 çözeltisinde 600 s süreli elektrolizle -0.8 V'da Bi^{3+} iyonlarının indirgenmesiyle grafit elektrotta elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, grafit yüzeyinde büyük ölçüde ortalama 50-100 nm aralığında nano parçacıklar oluşurken daha seyrek 750 nm'lik mikro parçacıklar oluşmaktadır. Elde edilen EDX analizlerinde % 26.2 oranında Bi %57.3 C, %9.2 O, %7.1 S ve %0.1 V içerdiği saptanmıştır. 1200 s süreli elektrolizle -0.8 V'da Bi^{3+} iyonlarının indirgenmesiyle grafit elektroda ait SEM görüntülerine bakıldığında, grafit yüzeyinde oluşan bizmut parçacıklar çoğunlukla mikron boyutundadır. Yani artan

süre ile parçacık boyutunda da büyük artış gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen EDX analizlerinde %65.0 Bi, %33.2 C ve %1.7 V bulunduğu belirlenmiştir.

VOSO₄ çözeltisinde 1200 s süreli elektrolizle -0.8 V'da ikili alaşım şeklinde antimon ve kalay biriktirilmiş grafit elektroda ait SEM görüntüleri analiz edildiğinde, mikron boyutuna sahip antimon parçacıkları ve 50-100 nm boyuta sahip kalay nanopartiküllerine rastlanmıştır. EDX spektrumları incelendiğinde, %14.0 Sb, % 81.9 C ve %1.0 Sn biriktiği görülmektedir. Aynı derişimde iyon eklenmesine rağmen, biriken Sb yüzdesinin Sn yüzdesine göre fazla olmasının nedeni, Sb³⁺ iyonunun indirgenme gerilimine ($E_{pk} = 0.020$ V) göre Sn²⁺ nin indirgenme geriliminin ($E_{pk} = -0.576$ V) daha negatif gerilimde gerçekleşmesidir. 1200 s süreli elektrolizle -0.8 V'da üçlü alaşım formunda antimon, bakır ve kalay biriktirilmiş grafit elektroda ait SEM görüntüleri analiz edildiğinde, mikron boyuta sahip Bi, Sb, Cu ve Sn alaşım parçacıklara rastlanmıştır. EDX spektrumları analiz edildiğinde, % 54.2 Sb, % 24.8 Cu, % 3.8 Sn, %9.8 C, %6.8 S ve % 0.7 V içerdiği belirlenmiştir. Aynı derişimde iyon eklenmesine rağmen, biriken Sb yüzdesi en fazladır, Cu yüzdesi ise bağıl olarak düşük ve Sn yüzdesinin en düşük olmasının sebebi, Sb³⁺ ün indirgenme gerilimi ($E_{pk} = 0.02$ V) ve Cu²⁺ nin indirgenme gerilimine ($E_{pk} = -0.381$ V) göre Sn²⁺ nin indirgenmesinin ($E_{pk} = -0.576$ V) daha negatif gerilimde gerçekleşmesidir. 1200 s süreli elektrolizle -0.8 V'da dörtlü alaşım formunda bizmut, antimon, bakır ve kalay biriktirilmiş grafit elektroda ait SEM görüntüleri analiz edildiğinde, mikron boyuta sahip Bi, Sb, Cu ve Sn alaşım parçacıklara rastlanmıştır. EDX spektrumları analiz edildiğinde, % 40.4 Bi, % 28.2 C, ve % 19.3 Sb, %9.6 Cu, %1.3 S ve % 1.1 Sn ve %0.2 V içerdiği saptanmıştır. Aynı derişimde iyon eklenmesine rağmen biriken Sn yüzdesinin en az olmasının nedeni, Bi³⁺ indirgenme gerilimi ($E_{pk} = -0.105$ V) ile Sb³⁺ indirgenme gerilimi ($E_{pk} = 0.020$ V) ile karşılaştırıldığında, Cu²⁺ ve Sn²⁺ indirgenmelerinin çok daha negatif gerilimlerde (Cu²⁺ için $E_{pk} = -0.381$ V ve Sn²⁺ $E_{pk} = -0.576$ V) gerçekleşmesidir.

Metal biriktirilmemiş Grafit elektrodun yüzeyinin kimyasal bileşimini saptamak için XPS analizi yapıldığında, düşük ayırmalı XPS spekturumunda, sadece C 1s ve O 1s'e ait pikler gözlemlenmiştir.

VOSO₄ çözeltisinde 1200 s süreli elektrolizle -0.8 V'da Bi³⁺ iyonlarının indirgenmesiyle grafit elektrodun yüzeyine biriktirilmiş Bi tabakasının kimyasal bileşimini saptamak için XPS ile analiz edildiğinde grafit elektrot yüzeyindeki metalik Bi ve Bi³⁺ türlerine ait pikler belirlenmiştir. -0.8 V'da Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarının indirgenmesiyle grafit levha yüzeyine biriktirilmiş Sb ve Sn alaşım tabakası XPS ile incelendiğinde, metalik Sb ve Sn dan

oluştugu belirlenmiştir. -0.8 V'da Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının indirgenmesiyle grafit levha elektrot yüzeyine biriktirilmiş alaşım Cu, Sb ve Sn XPS ile analiz edildiğinde, metalik Cu, Cu^{2+} , metalik Sb ve Sn bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir. -0.8 V'da Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonlarının indirgenmesiyle grafit levha elektrot yüzeyine biriktirilmiş alaşım Bi, Cu, Sb ve Sn tabakası XPS ile analiz edildiğinde, metalik Bi ve Bi^{3+} , metalik Cu, Cu^{2+} , metalik Sb ve Sn dan oluştuğu gözlenmiştir. XPS verilerinden elde edilen sonuçlar EDX sonuçlarıyla uyumludur.

EES analizlerinde açık devre geriliminde (OCP) negatif gerilimlere (-0.2, -0.4 ve -0.6 V) doğru gidildikçe R_{ct} değerinin genellikle azaldığı yani elektrokatalitik etkinin daha iyi gözlemlendiği ortadadır. Özellikle elektrokatalitik etkinin -0.4 ve -0.6 V'da daha iyi gözlemlenmesinin nedeni $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenme gerilimine ulaşılmasıdır. R_{ct} değerleri kıyaslandığında, yaklaşık 30 katlık en fazla düşüşe Bi^{3+} - Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide rastlanılmaktadır. Bu veriye göre $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesinin Bi-Cu alaşım yüzeyinde en yüksek elektron transfer hızına ulaştığı yani en iyi elektrokatalizörün Bi^{3+} - Cu^{2+} iyonu içeren çözeltide elde edildiği belirlenmiştir.

Vanadyum Redoks Akış Bataryalarında (VRAB) şarj sırasında $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesi ve deşarj sırasında $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ yükseltgenmesi katod tarafının temel tepkimesini oluşturmaktadır. Elektrokatalizör oluşturmak amacıyla VRAB elektrolit çözeltisine ($\text{VOSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) eklenecek olan yukarıda anlatılan tekli, ikili, üçlü ve dördü kombinasyonlardaki Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları şarj sırasında $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ indirgenmesi ile aynı anda (-0.4 V dan daha negatif gerilimlerde) metalik nano ve mikro partiküller oluşturarak grafit bazlı elektrot yüzeyinde birikmekte ve istenen elektrokatalitik etkiyi göstermektedir. Deşarj sırasında (1.0 V birim hücre gerilimine kadar) ise $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ yükseltgenmesi ile aynı anda ilk etapta biriken metal alaşım parçacıkları içerisinde en negatif gerilimde yükselgenen sadece Sn metali sıyrılmaktadır. Derin deşarj (VRAB birim hücre gerilimi 1.0 V un altında) durumunda ise tekli ve ikili, üçlü, dördü alaşım yapısında kalan diğer üç bileşen (Cu, Sb, Bi) yükseltgenerek sıyrılmakta ve bütün elektrokataliz parçacıkları grafit yüzeyinden uzaklaştırılmaktadır. Bu durum VRAB grafit elektrot yüzeyindeki elektrokatalizör tabakasının her şarj/deşarj sırasında kalayın sıyrılıp tekrar birikmesi nedeni kısmen yenilenmesi, derin deşarj/şarj sonrasında ise tümüyle yenilenmesi anlamına gelmektedir. Bu Vanadyum Redoks Akış Bataryalarında (VRAB) grafit elektrot yüzeyindeki elektrokatalizör oluşumunun sürekli yenilenmesi nedeniyle yüzeyinin aktif kalması sonucunu doğurur.

6. KAYNAKLAR

Alotto, P., Guarnieri, M., Moro, F., **2014**. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable Sustainable Energy Review*. 29, 325–335.

B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* 2016, pp. 17-43.

Burgess, M., Moore, J. S., Rodríguez-López, J., **2016**. Redox active polymers as soluble nanomaterials for energy storage. *Accounts of Chemical Research*. 49, 2649–2657.

Cabrera, P. J., Yang, X., Suttill, J.A., Hawthorne, K.L., Brooner, R.E.M., Sanford, M.S., Thompson, L.T., **2015**. Complexes containing redox noninnocent ligands for symmetric, multielectron transfer nonaqueous redox flow batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*. 119, 15882–15889.

Cappillino, P. J., Pratt, H.D., Hudak, S.S., Tomson, N.C., Anderson, T.M., Anstey, M.R., **2014**. Application of redox non-innocent ligands to non-aqueous flow battery electrolytes. *Advanced Energy Materials*. 4, 1300566,

Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., **2010**. Functional Materials for Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*. 23, 1695–1715

Chiang, Y.-M. **2010**. Building a better battery. *Science*. 330, 1485–1486.

Choi, W., Shin, H-C., Kim, J.M., Choi, J-Y., Yoon, W.S., **2020**. Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *Journal Of Electrochemical Science Technology*. 1(11), 1-13.

Ding, Y., Zhao, Y., Yu, G. A., **2015**. Membrane-free ferrocene-based high-rate semiliquid battery. *Nano Letters* 15, 4108–4113.

Duan, W., Vemuri, R.S., Milshtein, J.D., Laramie, S., Dmello, R.D., Huang, J., Zhang L., Hu, D., Vijayakumar, M., Wang, W., Liu, J., Darling, R.M., Thompson, L., Smith, K., Moore, J.S., Brushett, F.R., Wei, X., **2016**. A symmetric organic-based nonaqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR. *Journal of Materials Chemistry. A* 4, 5448–5456.

Ebnessajjad, S ., Ebnessajjad, C.F., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier, 39-76, **2014**.

Echeverría, D., Gass, P. The United States and China's New Climate Change Commitments: Elements, Implications and Reactions, The International Institute for Sustainable Development: Winnipeg, MB, Canada, **2014**.

Er, S., Suh, C., Marshak, M. P., Aspuru-Guzik, A., **2015**. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery. *Chemical Science*. 6, 885–893.

Ertl, G., Lüth, H., Mills, D.L., *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer, 1-10, **2012**.

Greff, R., Peat, R., Peter, L., Robinson, J., **1990**. *Instrumental Methods In Electrochemistry*. Elsevier, England.

Gong, K., Fang, Q., Gu, S., Li, S. F. Y., Yan, Y., **2015**. Nonaqueous redox-flow batteries: Organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs. *Energy and Environmental Science*. 8, 3515–3530.

Gong, K., Grunewald, J.B., Ma, X., Zhao, Gu, S., Yan, S., **2016**. All-soluble all-iron aqueous redox-flow battery. *ACS Energy Letters*. 1, 89–93.

González, Z., Vizireanu, S., Dinescu, G., Blanco, C., Santamaría, R., **2012**. Carbon nanowalls thin films as nanostructured electrode materials in vanadium redox flow batteries. *Nano Energy*. 1, 833–839.

Han, P., Wang, H., Liu, Z., Chen, X., Ma, W., Yao, J., Zhu, Y., Cui, G., **2011**. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox couples for a vanadium redox flow battery. *Carbon*. 49, 693–700.

Hawthorne, K. L., Wainright, J. S., Savinell, R. F., **2014**. Studies of iron-ligand complexes for an all-iron flow battery application. *Journal of the Electrochemical Society*. 161, 1662–1671.

Handlmeier, A., Stojcevski, F., Alexandre, R., Gupta, S., Henderson, L.C., 1999. Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*. 37, 1797–1807.

Huang, J., Cheng, L., Assary, R.S., Wang, P., Xue, Z., Burrell, A.K., Curtiss, L.A., Zhang, L., **2014**. Liquid catholyte molecules for nonaqueous redox flow batteries. *Advanced Energy Materials* 5.

Huang, J., Su, L., Kowalski, J.A., Barton, J.L., Ferrandon, M., Burrell, A.K., Brushett, F.K., Zhang, L., **2015**. A subtractive approach to molecular engineering of dimethoxybenzenebased redox materials for non-aqueous flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 14971–14976.

Huskinson, B., Marshak, M.P., Suh, C., Er, S., Gerhardt, M.R., Galvin, C.P., Chen, X., Aspura-Guzik, A., Gordon, R.G., Aziz, M.J., **2014**. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *Nature*. 505, 195–198.

Janoschka, T., Martin, N., Martin, U., Friebe, C., Morgenstern, S., Hiller, H., Hager, M.D., Schubert, U.S., **2015**. An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials. *Nature* 527, 78–81.

Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X., **2011**. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*. 4, 2682–2699.

Kamath H., Rajagopalan, S., Zwillenberg, M. Vanadium redox flow batteries: An in-depth analysis. EPRI technical update, Palo Alto, CA (**2007**).

- Karimi, H., Karimi, M.A., Haghdar, S., Sadeghi, A., Mir-Ghasemi, R., Mahdi-Khani, S., **2008**. Synthesis of lead oxide nanoparticles by Sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries. *Materials Chemistry and Physics*. 108, (2-), 337-344.
- Kim, S., Yan, J., Schwenzer, B., Zhang, J., Li, L., Liu, J., Yang, Z., Hickner, M.A., **2010**. Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries. *Electrochemistry Communications*. 12, 1650–1653.
- Kowalski, J. A., Su, L., Milshtein, J. D., Brushett, F. R., **2016**. Recent advances in molecular engineering of redox active organic molecules for nonaqueous flow batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 13, 45–52.
- Kumar, D., Rajouria, S.K., Kuhar, B.S., Kanchan, D.K., **2017**. Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *Solis State Ionics*. 312, 8-16.
- Larcher, D., Tarascon, J.M., **2015**. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry*. 7, 19–29.
- Lewis, N.S., **2007**. Powering the planet. *MRS Bull.* 32, 808–820.
- Li, Z., Li, S., Liu, S., Huang, K., Fang, D., Wang, F., Peng, S., **2011a**. Electrochemical properties of an all-organic redox flow battery using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and N-methylphthalimide. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 14, 171–173.
- Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., and Vankelecom, I., **2011b**. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy and Environmental Science*. 4, 1147–1160.
- Li, W., Liu, J., Yan, C., **2011c**. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ for a vanadium redox flow battery. *Carbon*. 49, 3463–3470.
- Li, W. Y., Liu, J. G., Yan, C. W., **2012**. The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox pairs for an all vanadium redox flow battery. *Electrochimical Acta*. 79, 102–108.
- Li, W., Liu, J., Yan, C., **2013a**. Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery. *Carbon*. 55, 313–320.
- Li, W. Y., Liu, J. G., Yan, C. W., **2013b**. Modified multiwalled carbon nanotubes as an electrode reaction catalyst for an all vanadium redox flow battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17, 1369 –1376.
- Li, B., Luo, Q., Wei, X., Nie, Z., Thomsen, E., Chen, B., Sprenkle, V., Wang, W., **2014**. Capacity decay mechanism of microporous separator-based all-vanadium redox flow batteries and its recovery. *ChemSusChem*. 7, 577–584.
- Li, B., Nie, Z., Vijayakumar, M., Li, G., Liu, J., Sprenkle, V., Wang, W., **2015**. Ambipolar zinc–polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery. *Nature Communications*. 6, 6303.

- Lin, K., Chen, Q., Gerhart, M.R., Tong, L., Kim, S.B., Eisenach, L., Valle, A.W., Hardee, D., Gordon, R.G., Aziz, M.J., Marshak, M.P., **2015**. Alkaline quinone flow battery. *Science* 349, 1529–1532.
- Liu, T., Wei, X., Nie, Z., Sprenkle, V., Wang, W., **2016**. A total organic aqueous redox flow battery employing a low cost and sustainable methyl viologen anolyte and 4-HO-TEMPO catholyte. *Advanced Energy Materials* 6, 1449-1457
- Luo, Q., Li, L., Wang, W., Nie, Z., Wei, X., Li, B., Chen, B., Yang, Z., Sprenkle, V., **2013**. Capacity decay and remediation of Nafion-based all-vanadium redox flow batteries. *ChemSusChem*. 6, 268–274.
- Manohar, A. K., Kim, K.M., Plichta, E., Hendrickson, M., Rawlings, S., Narayanan, S.R., **2016**. A high efficiency iron–chloride redox flow battery for largescale energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*. 163, 5118–5125.
- Mayer, M.G., Rand, D.A.J, 1996. Lead oxide for lead/acid battery positive plates: scope for improvement. *Journal of Power Sources*. 59, (1-2), 14-24.
- Naresh, M., Vision and Visual Servoing for Nanomanipulation and Nanocharacterization using Scanning Electron Microscope, Grade de Docteur de, l'Universite de Franche-Comte, Besançon ,**2013**.
- Okuyama, R., Nomura, E., **1999**. Relationship between the total energy efficiency of a sodium–sulfur battery system and the heat dissipation of the battery case. *Journal of Power Sources*. 77(2),164-169.
- Orita, A., Verde, M. G., Sakai, M., Meng, Y. S., **2016**. The impact of pH on side reactions for aqueous redox flow batteries based on nitroxyl radical compounds. *Journal of Power Sources*. 321, 126–134.
- Oshima, T., Masaharu, K., Okuna, A., **2004**. Development of S elopment of Sodium-Sodium-Sulfur Batteries. *International Journal Of Ceramic Technology*. 1 (3) 269-276.
- Pan, F and Wang, Q., **2015**. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. *Molecules*. 20, 20499–20517.
- Park, M., Jeon, I-Y., Ryu, J., Beak, Y-B., Cho, J., **2014**. Exploration of the Effective Location of Surface Oxygen Defects in Graphene-Based Electrocatalysts for All-Vanadium Redox-Flow Batteries. *Advance Material Energy*. (5) 5, 1401450.
- Park, M., Ryu, J., Wang, W., Cho, J., **2015**. Nanostructured Electrocatalysts for All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Chemistry An Asian Journal*. 10, 2096-2110.
- Park, M., Ryu, J., Wang, W., Cho, J., **2016**. Material design and engineering of next generation flow battery technologies. *Nature Reviews Materials*. 2, 16080.
- Ponce de Leon, C., Frias-Ferrer, A., Gonzalez-Garcia, J., Szanto, D. A., Walsh, F. C. 2006. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*. 160, 716-732.
- Pratt, I., H. D., Rose, A. J., Staiger, C. L., Ingersoll, D., Anderson, T. M., **2011**. Synthesis and characterization of ionic liquids containing copper, manganese, or zinc coordination cations. *Dalton Transactions*. 40, 11396–11401.

- Pregmann, R.D., 2005. Improvements to active material for VRLA batteries. *Journal of Power Sources*. 144,2,426-437
- Radford, G. J. W., Cox, J., Wills, R. G. A., Walsh, F. C., **2008**. Electrochemical characterisation of activated carbon particles used in redox flow battery electrodes. *Journal of Power Sources*. 185, 1499–1504.
- Ravikumar, M., Rathod, S., Jaiswal, N., Patil, S., Shukla, A., **2017**. The renaissance in redox flow batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1–22.
- Schaltin, S., Li, Y., Brooks, N.R., Sniekers, J., Vankelecom, I.V.J., Binnemans, K., Fransaer, J., 2016. Towards an all-copper redox flow battery based on a copper-containing ionic liquid. *Chemical Communications*. 52, 414–417, 2016.
- Rechnitz, G.A., *Controlled-Potential Analysis*, Pergamon Press, **1963**.
- Schwenzer, B., Zhang, J., Kim, S., Li, L., Li, J., Yang, Z., **2011**. Membrane development for vanadium redox flow batteries. *ChemSusChem*. 4, 1388-1406.
- J. L. Sudworth , A. R. Tilley , *Sodium Sulfur Battery* , Chapman and Hall , New York **1985**.
- Skoog, A.D., West, M.D., Holler, F.J., Stanley, R.C., Kılıç, E., Yılmaz, H., **2009**. Analitik Kimya: Temel İlkeler. Bilim Yayıncılık.
- Sun, B., Skyllas-Kazacos, M., **1991**. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre fibre in acidic vanadium solution. *Electrochimica Acta*. 36, 513–517.
- Sun, B., Skyllas-Kazacos, M. **1992a**. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application, part II: Acid treatments. *Electrochimica Acta*. 37, 2459–2465
- Sun, B., and Skyllas-Kazacos, M., **1992b** Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application, I: Thermal treatment. *Electrochimica Acta*. 37, 1253–1260.
- Sun, C., Chen, J., Zhang, H., Han, X., Luo, Q., **2010**. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*. 195, 890–897.
- Skyllas-Kazacos, M.; Kazacos, G.; Poon, G.; **2010**. Verseema, H. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. *International Journal of Energy Research*. 34, 182–189.
- Skyllas-Kazacos, M. Chakrabarti, M.H., Hajimolana, S.A., Mjalli, F.S., Saleem, M. **2011**. Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of the Electrochemical Society*. 158, 55-79.
- Sun, C., Chen, J., Zhang, H., Han, X., Luo, Q., 2010. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*. 195, 890–897.
- Thaller, L.H. Electrically rechargeable redox flow cell. In Proceedings of the 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Francisco, CA, USA, 26–30 August **1976**.

- Ul-Hamit, A, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, 1-14, **2018**.
- Tokuda N., Kanno, T., Hara, T., Shigematsu, T., Tsutsui, Y., Ikeuchi, A., Itou, T., Kumamoto, T., **2000**. Development of a redox flow battery system. *SEI Technical Review*. 156, 73.
- Tucker, M. C., Phillips, A., Weber, A. Z., **2015**. All-iron redox flow battery tailored for off-grid portable applications. *ChemSusChem*. 8, 3996–4004.
- Ulaganathan, M., Jain, A., Aravindan, V., Jayaraman, S., Ling, W. C., Lim, T. M., Srinivasan, M. P., Yan, Q., Madhavi, S., **2015**. Bio-mass derived mesoporous carbon as superior electrode in all vanadium redox flow battery with multicouple reactions. *Journal of Power Sources*. 274,846–850.
- Yang, B., Hooper-Burkhard, L., Krishnamoorthy, S., Murali, A., Surya Prakash, G.K., Narayanan, S.R., **2016**. High-performance aqueous organic flow battery with quinone-based redox couples at both electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 163, 1442–1449.
- Wang, J., **2006**. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley&Sons Inc. Hoboken New Jersey, Canada.
- Wang, W., Xu, W., Cosimbescu, L., Choi, D., Li, L., Yang, Z., **2012**. Anthraquinone with tailored structure for a nonaqueous metal–organic redox flow battery. *Chemical Communications*. 48, 6669–6671.
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L., **2013**. Yang, Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Advanced Functional Materials*. 23, 970–986.
- Wei, X., Xu, W., Vijayakumar, K., Cosimbescu, L., Liu, T., Sprenkle, V., Wang, W., **2014**. TEMPO-based catholyte for high-energy density nonaqueous redox flow batteries. *Advanced Materials*. 26, 7649–7653.
- Wei, X., Xu, W., Huang, J., Zhang, L., Walter, E., Lawrance, C., Vijayakumar, M., Henderson, W.A., Liu, T., Cosimbescu, L., Li, B., Sprenkle, V., Wang, W., **2015a**. Radical compatibility with nonaqueous electrolytes and its impact on an all-organic redox flow battery. *Angewandte Chemie International Edition*. 54, 8684–8687.
- Wei, X., Cosimbescu, L., Xu, W., Hu, J.Z., Vijayajumar, M., Feng, J., Hu, M.Y., Deng, X., Xiao, J., Liu, J., Sprenkle, V., Wang, W., **2015b**. Towards high-performance nonaqueous redox flow electrolyte via ionic modification of active species. *Advanced Energy Materials*. 5, 1400678.
- Wei, G. J., Jia, C. K., Liu, J. G., Yan, C. W., **2012**. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*. 220, 185–192.
- Wei, X., Duan, W., Huang, J., Zhang, L., Li, B., Reed, D., Xu, W., Sprenkle, V., Wang, W., **2016**. A high-current, stable nonaqueous organic redox flow battery. *ACS Energy Letters*. 1, 705–711.

Wen, Z., Gu, Z., Xu, X., Cao, J., Zhang, F., Lin, Z., **2008**. Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries. *Journal of Power Sources*. 18(2), 641-645.

Wen, Z., Cao, J., Gu, Z., Xu, X., Zhang, F., Lin, Z., **2008a**. Research on sodium sulfur battery for energy storage. 179(27-32),1697-1701.

Winsberg, J., Janoschka, T., Morgenstern, S., Hagemann, T., Muench, S., Hauffman, G., François Gohy, J., Hager, M.D., Schubert, U.S., **2016a**. Poly (TEMPO)/zinc hybrid-flow battery: A novel, “green,” high voltage, and safe energy storage system. *Advanced Materials*. 28, 2238–2243.

Winsberg, J., Muench, S., Hagemann, T., Morgenstern, S., Janoschka, T., Billing, M., Schacher F.H., Hauffman, G., François Gohy, J., Hoepfener, S., Hager, M.D., Schubert, U.S., **2016b**. Polymer/zinc hybrid-flow battery using block copolymer micelles featuring a TEMPO corona as catholyte. *Polymer Chemistry*. 7, 1711–1718.

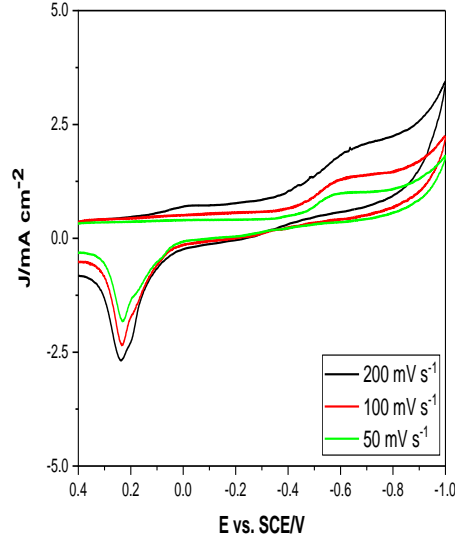
Wu, P., Holze, R., **2018**. Electrocatalysis at Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Batteries*. 4,47.

Xinxing, L., Sui, P., Ying, L., Chao, G., Nanfang, W., Suqin, L., Dong, F., **2013**. Effect of l-Glutamic Acid on The Positive Electrolyte for All-Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochimica Acta*. 95, 80-86.

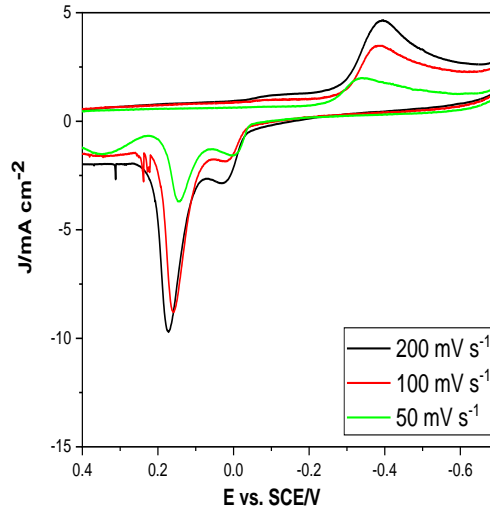
Zhang, H., Li, X., Zhang, J., *Redox Flow Batteries Fundamentals and Applications*, CRC Press/Taylor & Francis Group, 43-65, **2018**.

7.EKLER

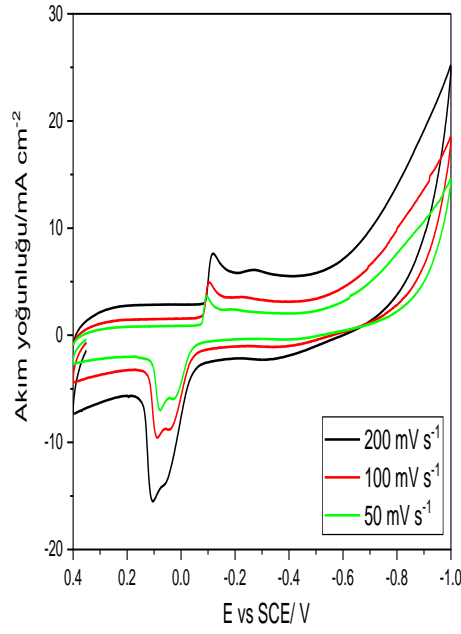
EK 1 – Tekli Metal İyonu H₂SO₄ Çözeltilerinin 0.4 V ile -1.0 V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları



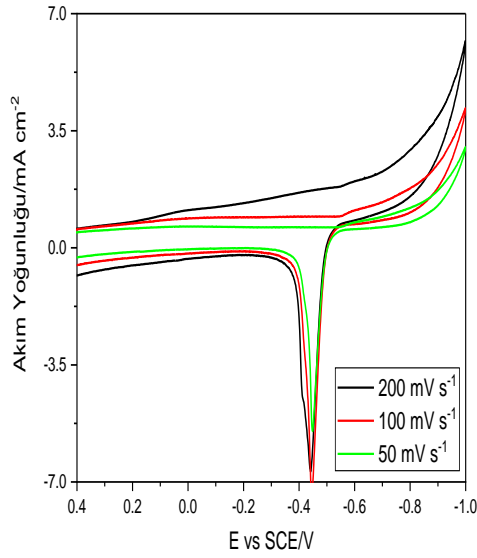
Şekil 7.1. Sb³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (C_{H₂SO₄} = 3.7 M ve C_{Sb³⁺} = 0.005 M)



Şekil 7.2. Cu²⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (c_{H₂SO₄} = 3.7 M ve c_{Cu²⁺} = 0.005 M)



Şekil 7.3. Bi³⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (c_{H₂SO₄} = 3.7 M ve c_{Bi³⁺} = 0.005 M)



Şekil 7.4. Sn²⁺ iyonu içeren H₂SO₄ çözeltisinin 0.4 V ile -1.0 V aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (c_{H₂SO₄} = 3.7 M ve c_{Sn²⁺} = 0.005 M)

Çizelge 7.1. Bi³⁺, Cu²⁺, Sb³⁺ ve Sn²⁺ iyonlarının H₂SO₄ çözeltisinde 0.4 V ile -1.0 V aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki , indirgenme (E_{pk}) ve geri döngüde yükseltgenme (sıyırma) (E_{pa}) pik gerilimleri (C_{H2SO4} = 3.7 M, c_{Mⁿ⁺} = 0.005 M)

Metal iyonu	E_{pk} V	E_{pa} V	ΔE mV
Bi³⁺	-0.105	0.090	195
Cu²⁺	-0.381	0.154	535
Sb³⁺	0.020	0.233	253
Sn²⁺	-0.576	-0.446	230

EK 2 – XPS Analizleriyle Hesaplanan Element Yüzdeleri

Çizelge 7.2. XPS spektrumlarından elde edilen element yüzey analizi

Tür	%C	%O	%Bi	%Cu	%Sb	%Sn
Grafit	95.5	3.5	-	-	-	-
Bi³⁺	64.4	24.4	0.2	-	-	-
Sb³⁺-Sn²⁺	93.5	0.3	-	-	2.7	0.1
Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺	-	-	-	28.0	31.2	0.9
Bi³⁺-Cu²⁺-Sb³⁺-Sn²⁺	69.6	26.8	0.7	0.5	0.9	0.1

EK 3 – Etik Kurul İzin Formu

.

EK 4 – Tezden Türetilmiş Yayınlar

EK 5- Tezden Türetilmiş Bildiriler

EK 6- Tez Çalışması Orjinallik Raporu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Niyazi ÖZÇELİK
Doğum yeri : Erzurum
Doğum tarihi : 01.01.1990
Medeni hali : Evli
Yazışma adresi : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Telefon : +90 312 297 79 69
Elektronik posta adresi : niyaziozcelik@hacettepe.edu.tr
Yabancı dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lisans: Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü/Erzurum

İş Tecrübesi

2018- Araştırma Görevlisi (Hacettepe Üniversitesi-Fen Fakültesi-Kimya Bölümü)

