

**VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN  
KULLANILABİLECEK ELEKTROLİTLERİN KARBON  
BAZLI ELEKTROT YÜZEYİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR  
OF THE ELECTROLYTES THAT CAN BE USED FOR  
VANADIUM REDOX FLOW BATTERIES ON CARBON  
BASED ELECTRODE SURFACE**

**ÖZGE ALTINTAŞ**

**PROF. DR. KADİR PEKMEZ**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

*Canım Annem'e ..*

## ÖZET

# VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN KULLANILABİLECEK ELEKTROLİTLERİN KARBON BAZLI ELEKTROT YÜZEYİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Özge ALTINTAŞ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Temmuz 2020, 134 Sayfa

Bu tez çalışmasında vanadyum redoks akış bataryaları (VRAB) için kullanılabilecek asidik elektrolitlerin elektrokimyasal davranışları incelenerek kullanılabilirliği araştırıldı. Bu analizlerde  $\text{VOSO}_4$  ın; sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), metansülfonik asit, ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), oksalik asit ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ), perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ ) ve asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) içindeki elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelendi.

Bu asitlerin seçiminde ise endüstriyel olarak kullanım yaygınlığı, bağıl maliyetleri ve vanadyum redoks akış bataryaları için kullanım uygunlukları dikkate alındı. Vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan ya da oluşan tüm vanadyum iyonu türleri ( $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ )  $\text{pH} > 4$  özelliğine sahip olan daha bazik çözeltilerde form değiştirmekte ve çökelek oluşturmaktadır. Bu nedenle vanadyum çözeltilisinin yeterince asidik olması gerekmektedir. Bu çalışmada asidik çözeltilerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde kullanılan dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.5 M  $\text{VOSO}_4$  derişime sahip her bir asit çözeltisi ve boş çözeltiler için çalışma aralıkları ve indirgenme-yükseltgenme gerilimleri belirlendi. Anodik ve katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları kullanılarak bu çözeltilerin grafit

disk elektrottaki çalışma sınırları belirlendi. Bu potansiyellerdeki indirgenme-yükseltgenme davranışları incelendi.

Vanadyum redoks akış bataryaların yüksek verim, yüksek enerji yoğunluğunda çalışabilmesi ve uzun şarj-deşarj döngü sayılarına sahip olması için kullanılan asitli elektrolitlerin grafit veya grafit kompozit elektrotlar üzerinde; katolit bölmesinde istenmeyen hidrojen gazı oluşumu, anolit bölmesinde ise grafitin korozyonu ve bozunma tepkimelerinin iyi kontrol edilmesi gereklidir. Bu nedenle çalışılan elektrolit içerisinde grafit elektrot yüzeyinde GIC oluşumunun daha büyük potansiyellere kaydırılması, dolayısıyla daha düşük gerilimlerde GIC oluşumunun engellenerek, grafit veya grafit kompozit elektrotların korozyonu ve bozunması sonucu çalışamaz hale gelmesi önlenmelidir. Ayrıca bu bataryaların yüksek verimle çalıştırılabilmesi için katot ve katolit bölmesinde hidrojen oluşumunun da bastırılması gerekmektedir. Bu bağlamda hidrojen oluşum görünümü potansiyelinin mümkün olduğunca yüksek (hidrojen aşırı gerilimi büyük ve akım yoğunluğunun düşük) olması istenir. Tüm bu sebeplerle çalışmada kullanılan asidik çözeltilerin anodik ve katodik bölgedeki davranışları bu kriterler dikkate alınarak incelendi.

Çalışmanın diğer aşamasında grafit disk elektrot ile her bir çözeltinin farklı derişim ve farklı potansiyeldeki çözeltilerinin empedans ölçümleri yapılarak bu parametrelere uygun eşdeğer devre modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  belirlendi. Buradaki  $R_s$  değeri değişimi iyonik iletkenliğe bağlı olmakla birlikte büyük ölçüde iyonlarına ayrışan asitlerde büyük değişiklik göstermemektedir. Yük transfer direncini ifade eden  $R_{ct}$  direncinin düşük olması ise elektron transfer hızının yüksek olması anlamına gelmektedir. Ayrıca çalışmanın bu aşamasında farklı asitler içerisinde farklı  $VOSO_4$  derişimlerinde EIS ölçümleri yapılarak elde edilen empedans analiz sonuçları karşılaştırılıp değerlendirildi.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal Enerji Depolama, Vanadyum Redoks Akış Bataryası, Batarya Elektroliti, Dönüşümlü Voltametri, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE ELECTROLYTES THAT CAN BE USED FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERIES ON CARBON BASED ELECTRODE SURFACE**

**Özge ALTINTAŞ**

**Master of Degree, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**

**July 2020, 134 Pages**

In this thesis, the electrochemical behavior of acidic electrolytes and their usability that can be used for vanadium redox flow batteries (VRAB), were investigated. In these analyzes, the electrochemical behavior of vanadium electrolyte solutions containing sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), methanesulfonic acid ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), oxalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ ), perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) and acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods.

In the selection of these acids, industrial usage prevalence, relative costs and suitability for vanadium redox flow batteries were taken into consideration. All types of vanadium ions ( $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ) used in formed in the vanadium redox flow battery change form and form precipitate in more basic solutions having  $\text{pH} > 4$  properties. Therefore, the vanadium solution should be sufficiently acidic. In this study, the cyclic voltammetry method used in the study of the electrochemical behavior of acidic solutions determined the working ranges and reduction-oxidation voltages for each solution and blank solutions with a concentration of 0.5 M  $\text{VOSO}_4$ . Using the cyclic voltamograms taken in the anodic and cathodic region,

the working limits of these solutions in the graphite disc electrode were determined. Reduction-oxidation behaviors in these potentials were examined.

On the graphite or graphite composite electrodes of acidic electrolytes, that are used for the operation of vanadium redox flow batteries with high efficiency, high energy density and having long charge-discharge cycle numbers. It is necessary to control the formation of unwanted hydrogen gas evolution in the catholyte compartment and corrosion and degradation reactions of graphite in the anolyte compartment. For this reason, shifting the GIC formation to more positive potentials on the graphite electrode surface in the studied electrolyte, thus preventing the GIC formation at lower potentials and preventing the graphite or graphite composite electrodes. In addition, in order to operate these redox flow batteries with high efficiency, hydrogen formation must be suppressed in the cathode and catholyte compartment. In this context, it is desired that the hydrogen formation appearance potential is as high as possible (hydrogen overvoltage is large and current density is low). For all these reasons, the behavior of the acidic solutions used in the study in the anodic and cathodic region was examined by taking these criteria into consideration.

In the other stage of the study, the impedance measurements of different solutions and different potentials at these solutions were made by graphite disc electrode and the equivalent circuit model  $R_s(C(R_{ct}Q))$  was determined according to these parameters. The  $R_s$  value change here depends on ionic conductivity, but does not vary greatly in acids that decompose to a large extent. The low  $R_{ct}$  resistance, which expresses the charge transfer resistance, means the electron transfer rate is high. In addition, at this stage of the study, the results of the impedance analysis obtained by performing EIS measurements at different  $VOSO_4$  concentrations in eight different acids were compared and evaluated.

**Keywords:** Electrochemical Energy Storage, Vanadium Redox Flow Battery, Battery Electrolyte, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve oluşumunda ilgisini ve desteğini esirgemeyen, bilgilendirme ve yönlendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, engin bilgi ve tecrübeleri ile akademik anlamda beni her zaman ileriye taşıyan danışman hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**'e,

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi konusunda engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, tez çalışmamın dışında da içtenliği ile bana her an destek olan kıymetli hocam **Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ**'e,

Çalışmalarım süresince ilgi ve sabırla sahip oldukları bilgi birikimi ve deneyimlerini paylaşarak bana çok şey katan değerli hocalarım **Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN**, **Öğr. Gör. Dr. Erhan KARACA** ve diğer tüm **Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Elektrokimya Araştırma Grubu Üyeleri**'ne,

Anlayışlı yaklaşımıyla hem yüksek lisans eğitimim hem de çalışma hayatımda bana her açıdan destek olan, değerli yöneticim Halk Enerji, Teknoloji firmaları yönetim kurulu başkanı **Sayın Mustafa ATILLA** ve bu süreçte ilgisini ve desteğini esirgemeyen birim yöneticim **Sayın Ergun ÖZKALAYCI**'ya,

İlerlediğim yollarda her koşulda yanımda olan, karşılaştığım tüm zorlukları benimle göğüsleyen, göstermiş oldukları sevgi ve destekleri ile bugünlere gelmemde en büyük katkıları bulunan, hayatımdaki en güzel rehberim **Sevgili Annem Fatma ALTINTAŞ** ve varlığıyla gücünü her an hissettiren **Sevgili Babam İlhan ALTINTAŞ**'a,

Tüm Kalbimle Sonsuz Teşekkürlerimi Sunarım.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xxii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri.....	3
2.1.1. Kurşun Asit Bataryalar .....	6
2.1.2. Lityum Bataryalar.....	6
2.1.3. Süperkapasitörler .....	8
2.1.4. Yakıt Pilleri .....	10
2.1.5. Redoks Akış Bataryaları.....	12
2.1.5.1. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Elektrot Bileşeni .....	14
2.1.5.2. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Membran Bileşeni.....	16
2.1.5.3. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Akım Toplayıcı Bileşeni.....	16
2.1.5.4. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Elektrolit Bileşeni .....	17
2.1.6. Vanadyum Redoks Akış Bataryası .....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	27
3.1. Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar.....	27
3.2. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması .....	27
3.3. Kullanılan Cihazlar .....	28
3.4. Kullanılan Kimyasallar .....	28
3.5. Kullanılan Yöntemler .....	29
3.5.1. Dönüşümlü Voltametri .....	29
3.5.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	35



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	40
4.1. Vanadyum Bileşiklerinin Elektrokimyası.....	40
4.2. Vanadyum Çözeltilerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi .....	41
4.3. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{H}_2\text{SO}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı .	43
4.4. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{H}_3\text{PO}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı .	48
4.5. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı	54
4.6. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı	60
4.7. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{HCl}$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı .....	66
4.8. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{HClO}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı .	71
4.9. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{CH}_3\text{COOH}$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışı.....	76
4.10. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli ve Verilerin Çakıştırılması .....	86
4.11. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{H}_2\text{SO}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı.....	87
4.12. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın $\text{H}_3\text{PO}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı.....	89
4.13. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	91
4.14. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.20 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	93
4.15. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	94
4.16. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.50 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	96
4.17. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.70 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	97
4.18. $\text{VO}_2^{+}$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	98
5. YORUM.....	103
6. KAYNAKLAR.....	105
EKLER .....	115

EK 1 - $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgedeki Yüzey Piki .....	115
EK 2 - $VOSO_4$ 'ın $CH_3SO_3H$ İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgedeki Yüzey Piki	117
EK 3 - $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametik Davranışlarının Karşılaştırılması .....	118
EK 4 - $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Anodik ve Katodik Bölgelerde Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri .....	121
EK 5 - $VOSO_4$ 'ın $CH_3SO_3H$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	122
EK 6 - $VOSO_4$ 'ın $H_2C_2O_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	124
EK 7 - $VOSO_4$ 'ın $HCl$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	126
EK 8 - $VOSO_4$ 'ın $CH_3COOH$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı .....	128
EK 9 - Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $H_2SO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrileri .....	130
EK 10 - Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrileri .....	131
EK 11 - Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $CH_3SO_3H$ İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrileri .....	132
EK 12 - Tez Çalışması Orijinallik Raporu.....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	134

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b> Farklı Uygulama Alanlarında Kullanılan Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemlerinin Çalışma Aralıkları (IESAcademy 2016) .....	5
<b>Şekil 2.2.</b> Bir Lityum Bataryanın Bileşenleri ve Genel Görünümü (Bullis 2012) .....	7
<b>Şekil 2.3.</b> Klasik Bir Süperkapasitör Hücresi ve Bileşenleri (Deepak et al. 2012).....	9
<b>Şekil 2.4.</b> Klasik Bir Yakıt Hücresi ve Bileşenleri (MEED 2019).....	11
<b>Şekil 2.5.</b> NASA Araştırmacıları Tarafından Geliştirilen 1 kW Güç 13 kWh Enerji Kapasitesine Sahip Redoks Akış Bataryası (Hagedorn 1984) .....	13
<b>Şekil 2.6.</b> Redoks Akış Batarya Sistemi ve Elektrolit Çözeltilerinin Genel Görünümü (Jens et al. 2015; Prashant et al. 2017) .....	13
<b>Şekil 2.7.</b> Redoks Akış Bataryası ve Hücre Yığını Bileşenleri (Jae et al. 2015) .....	14
<b>Şekil 2.8.</b> Redoks Akış Bataryası Elektrolitlerinde Kullanılan Redoks Çiftleri (Fraunhofer 2014).....	18
<b>Şekil 2.9.</b> Redoks Akış Bataryası Elektrolitlerinde Kullanılan Redoks Çiftleri ve Yarı Hücre Potansiyel Değerleri (Jens et al. 2015) .....	20
<b>Şekil 2.10.</b> Vanadyumun İyonik Çözeltilerinde Sahip Olduğu Yükseltgenme Basamakları ve Renkleri (Salvador 2018).....	22
<b>Şekil 2.11.</b> Şarj/Deşarj Anında Vanadyum Redoks Akış Batarya Sisteminin Genel Görünümü ve Elektrolit Çözeltilerinin Renkleri (Xiangrong et al. 2018).....	23
<b>Şekil 3.1.</b> Dönüşümlü Voltametri Yönteminde Kullanılan Tipik Bir Potansiyel-Zaman Eğrisi (Wang 2006) .....	30
<b>Şekil 3.2.</b> Tersinir Reaksiyonların Dönüşümlü Voltamogram Eğrisi (Wang 2006) .....	30
<b>Şekil 3.3.</b> Tersinir Bir Reaksiyonda Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerlerinin Gösterildiği Dönüşümlü Voltamogram (LibreTexts and Harvey 2019).....	32
<b>Şekil 3.4. a.</b> Doğrusal Bir Sisteme Uygulanan Sinüzoidal Akım ve <b>b.</b> Yanıtı (Bard et al. 1980).....	35
<b>Şekil 3.5. a.</b> ve <b>b.</b> Bir Sistemin Bode Eğrileri (Bard et al. 1980).....	37
<b>Şekil 3.6. a</b> ve <b>b.</b> Farklı Sistemlerin Nyquist Eğrileri (Spinner 2019) .....	38
<b>Şekil 3.7. a.</b> Bir Sistemin Empedans Vektörü ile Nyquist Eğrisi ve <b>b.</b> Eşdeğer Devre Şeması (Bard et al. 1980) .....	38
<b>Şekil 3.8.</b> Bir Randles Devresi Bileşenleri (Pyun et al. 2012) .....	39

<b>Şekil 4.1.</b> Akseptör Tipi GIC'ler İçin Caronen Modeli <b>a.</b> Caronen Kinon, <b>b.</b> Grafit Üzerindeki o-Kinoid Yüzey Grupları (Fritz 1997).....	42
<b>Şekil 4.2.</b> Grafit İnterkalasyon Bileşiğinin (GIC) Yük Dağılımındaki Yapısal Detaylar; $\oplus, \ominus$ : Solvate Asit Molekülleri, $\circ$ :Grafit İnterkalasyon Bileşiği Birinci Aşaması (Elman et al. 1982; René and Alastair 1960) .....	42
<b>Şekil 4.3.</b> (1) $H_2SO_4$ Boş Çözeltisinin ve (2) $VOSO_4$ 'ın $H_2SO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	43
<b>Şekil 4.4.</b> (1) $H_2SO_4$ Boş Çözeltisinin ve (2) $VOSO_4$ 'ın $H_2SO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin -0.8 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	44
<b>Şekil 4.5.</b> $VOSO_4$ 'ın $H_2SO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.85 V Potansiyel Aralığındaki Voltamogramları ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	45
<b>Şekil 4.6.</b> $VOSO_4$ 'ın $H_2SO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V Potansiyel Aralığındaki Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	46
<b>Şekil 4.7.</b> $VOSO_4$ 'ın $H_2SO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Alınan Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.85 V Potansiyel Aralığında Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	47
<b>Şekil 4.8.</b> (1) $H_3PO_4$ Boş Çözeltisinin ve (2) $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	49
<b>Şekil 4.9.</b> (1) $H_3PO_4$ Boş Çözeltisinin -1.2 V ile 1.5 V ve (2) $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.3 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	50
<b>Şekil 4.10.</b> $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Farklı Tarama Hızlarında Çözeltisinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'daki Voltamogramları ( $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	51
<b>Şekil 4.11.</b> $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	52

<b>Şekil 4.12.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	53
<b>Şekil 4.13. (1)</b> CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H Boş Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	55
<b>Şekil 4.14. (1)</b> CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H Boş Çözeltisinin -0.8 V ile 1.5 V ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	56
<b>Şekil 4.15.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	57
<b>Şekil 4.16.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	58
<b>Şekil 4.17.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	58
<b>Şekil 4.18. (1)</b> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Boş Çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	61
<b>Şekil 4.19. (1)</b> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Boş Çözeltisinin -1.0 V ile 1.4 V ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -0.9 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	62
<b>Şekil 4.20.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.4 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.9 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	62
<b>Şekil 4.21.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.4 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	63
<b>Şekil 4.22.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.9V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	64

<b>Şekil 4.23.</b> (1) HCl Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.7 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	66
<b>Şekil 4.24.</b> (1) HCl Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.4 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	67
<b>Şekil 4.25.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.0 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	68
<b>Şekil 4.26.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	69
<b>Şekil 4.27.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.0 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	69
<b>Şekil 4.28.</b> (1) HClO <sub>4</sub> Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	72
<b>Şekil 4.29.</b> (1) HClO <sub>4</sub> Boş Çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V ve (2) VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.4 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	72
<b>Şekil 4.30.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.8 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	73
<b>Şekil 4.31.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	74
<b>Şekil 4.32.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.8 V'da Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	75
<b>Şekil 4.33.</b> (1) CH <sub>3</sub> COOH Boş Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V ve (2) VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 2.0 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	77
<b>Şekil 4.34.</b> (1) CH <sub>3</sub> COOH Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin -0.8 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	78

<b>Şekil 4.35.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V, Katodik Bölgede -0.7 V ile 0.0 V'daki Voltamogramları (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	78
<b>Şekil 4.36.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki v <sup>1/2</sup> 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, v = 10, 20, 50, 100, 200 mV s <sup>-1</sup> (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	79
<b>Şekil 4.37.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyelde Alınan Nyquist Eğrisi (Kırmızı) İle Bu Eğriye Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modelinden R <sub>s</sub> (C(R <sub>ct</sub> Q)) Türetilen Teorik Eğrisinin (Yeşil) Çakıştırılması (C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	86
<b>Şekil 4.38.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ün Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Grafit Disk Elektrot İle Alınan EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modelinin R <sub>s</sub> (C(R <sub>ct</sub> Q)) Çizimi .....	87
<b>Şekil 4.39. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	87
<b>Şekil 4.40. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	88
<b>Şekil 4.41. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	88
<b>Şekil 4.42. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	88
<b>Şekil 4.43. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	89
<b>Şekil 4.44. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	90
<b>Şekil 4.45. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	90
<b>Şekil 4.46. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	90
<b>Şekil 4.47. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	92
<b>Şekil 4.48. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	92

<b>Şekil 4.49. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.20 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	94
<b>Şekil 4.50. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.20 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	94
<b>Şekil 4.51. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	95
<b>Şekil 4.52. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	95
<b>Şekil 4.53. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.50 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	96
<b>Şekil 4.54. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.50 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	97
<b>Şekil 4.55. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.70 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	97
<b>Şekil 4.56. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.70 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	98
<b>Şekil 4.57. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	98
<b>Şekil 4.58. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	99



<b>Şekil 1.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	115
<b>Şekil 2.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki $v$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	115
<b>Şekil 3.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği, $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	117
<b>Şekil 4. (1)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V Aralığında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	118
<b>Şekil 5. (1)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V Aralığında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	118
<b>Şekil 6. (1)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V Aralığında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	119
<b>Şekil 7. (1)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V Aralığında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	119
<b>Şekil 8. (1)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V Aralığında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	120
<b>Şekil 9. (1)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin ve <b>(2)</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V Aralığında Alınan Dönüşümlü Voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	120
<b>Şekil 10. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	122
<b>Şekil 11. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	122

<b>Şekil 12. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	122
<b>Şekil 13.a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	123
<b>Şekil 14. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	124
<b>Şekil 15. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	124
<b>Şekil 16. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	124
<b>Şekil 17. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	125
<b>Şekil 18. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	126
<b>Şekil 19. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	126
<b>Şekil 20. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	126
<b>Şekil 21. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	127
<b>Şekil 22. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	128
<b>Şekil 23. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	128
<b>Şekil 24. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	129
<b>Şekil 25. a. ve b.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	129
<b>Şekil 26. a. ve b.</b> Farklı Derişimlerdeki VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M).....	130
<b>Şekil 27.</b> Farklı Derişimlerdeki VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrisi (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M).....	130
<b>Şekil 28. a. ve b.</b> Farklı Derişimlerdeki VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M).....	131

<b>Şekil 29.</b> Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrisi ( $C_{H_3PO_4} = 3.0$ M, $C_{VOSO_4} = 0.5$ M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M) .....	131
<b>Şekil 30. a. ve b.</b> Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $CH_3SO_3H$ İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$ M) .....	132
<b>Şekil 31.</b> Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $CH_3SO_3H$ İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrisi ( $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$ M) .....	132

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 4.1.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Alınan Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V Potansiyel Aralığında Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	47
<b>Çizelge 4.2.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.85 V Aralığında Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	48
<b>Çizelge 4.3.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	53
<b>Çizelge 4.4.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	54
<b>Çizelge 4.5.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	59
<b>Çizelge 4.6.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	59
<b>Çizelge 4.7.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.4 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	64
<b>Çizelge 4.8.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.9 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	65
<b>Çizelge 4.9.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	70
<b>Çizelge 4.10.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.0 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	71

<b>Çizelge 4.11.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	75
<b>Çizelge 4.12.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın HClO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.8 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	76
<b>Çizelge 4.13.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın CH <sub>3</sub> COOH İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M.....	80
<b>Çizelge 4.14.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	82
<b>Çizelge 4.15.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Katodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	83
<b>Çizelge 4.16.</b> Farklı Asitlerin Boş Çözeltisinin ve VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin GIC Oluşumu Görünümü, Hidrojen Oluşumu Görünümü ve Katodik Son Görünümüne Ait Potansiyel ve Akım Yoğunluğu Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M).....	84
<b>Çizelge 4.17.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R <sub>s</sub> (C(R <sub>ct</sub> Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	89
<b>Çizelge 4.18.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen R <sub>s</sub> (C(R <sub>ct</sub> Q)) Eşdeğer Devre Modeli İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	91
<b>Çizelge 4.19.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R <sub>s</sub> (C(R <sub>ct</sub> Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C <sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C <sub>HCl</sub> = 3.0 M, C <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C <sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M) .....	93
<b>Çizelge 4.20.</b> VOSO <sub>4</sub> 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R <sub>s</sub> (C(R <sub>ct</sub> Q))	

İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3COOH} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) ..... 96

**Çizelge 4.21.**  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3COOH} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ )..... 99

**Çizelge 4.22.**  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3COOH} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) ..... 100

**Çizelge 4.23.**  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3COOH} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) ..... 100

**Çizelge 4.24.**  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri..... 101

**Çizelge 1.**  $VOSO_4$ 'ın  $H_3PO_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) ..... 116

**Çizelge 2.**  $VOSO_4$ 'ın  $CH_3SO_3H$  İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ ) ..... 117

**Çizelge 3.**  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{HClO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3COOH} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ )..... 121

**Çizelge 4.**  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Katodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{H_2SO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_3PO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{HClO_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{CH_3COOH} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ )..... 121

<b>Çizelge 5.</b> $\text{VOSO}_4$ 'ın $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	123
<b>Çizelge 6.</b> $\text{VOSO}_4$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	125
<b>Çizelge 7.</b> $\text{VOSO}_4$ 'ın $\text{HCl}$ İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ).....	127
<b>Çizelge 8.</b> $\text{VOSO}_4$ 'ın $\text{CH}_3\text{COOH}$ İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli $R_s(C(R_{ct}Q))$ İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ , $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ ) .....	129

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

E	Potansiyel
i	Akım
J	Akım Yoğunluğu
V	Volt
mV	Milivolt
A	Amper
mA	Miliamper
W	Watt
kW	Kilowatt
C	Derişim
M	Molar
mM	Milimolar
L	Litre
mL	Mililitre
g	Gram
kg	Kilogram
t	Zaman
h	Saat
s	Saniye
R	Korelasyon Katsayısı
v	Tarama Hızı



$E^0$	Standart Elektrot Potansiyeli
$E_p$	Pik Potansiyeli
$E_{pa}$	Anodik Pik Potansiyeli
$E_{pk}$	Katodik Pik Potansiyeli
$\Delta E_p$	Pik Potansiyel Farkı ( $E_{pa}-E_{pk}$ )
$i_p$	Pik Akımı
$i_{pa}$	Anodik Pik Akımı
$i_{pk}$	Katodik Pik Akımı
$Z$	Empedans
$Z'$	Gerçek Empedans
$Z''$	Sanal Empedans
$R$	Direnç
$R_s$	Çözelti Direnci
$R_{ct}$	Yük Transfer Direnci
$R_t$	Toplam Direnç
$Q$	Sabit Faz Elemanı (CPE)
$C$	Kapasitans
$\chi^2$	Ki Kare (Chi Square)

## Kısaltmalar

AC	Alternatif Akım
DC	Doğru Akım
RAB	Redoks Akış Bataryası
VRAB	Vanadyum Redoks Akış Bataryası
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu
OCP	Açık Devre Potansiyeli
GIC	Grafit İnterkalasyon Bileşiği
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik Asit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik Asit
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Metansülfonik Asit
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oksalik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HClO <sub>4</sub>	Perklorik Asit
CH <sub>3</sub> COOH	Asetik Asit
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sodyum Sülfat
VO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vanadil Sülfat
V	Vanadyum Elementi
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Hidronyum İyonu

# 1. GİRİŞ

Enerji, geçmişten bugüne kilit bir kavram olmuştur. Bu alanda yapılan çalışmaların artarak devam etmesi de bu durumu destekler niteliktedir. Fosil yakıt kaynaklarının azalarak tükeniyor olması, giderek artan küresel ısınma problemi, ulusal ve uluslararası enerji-çevre krizleri ve artan nüfusla birlikte artan talepler sebebiyle enerjiye olan bağımlılık her geçen gün artmaktadır. Günümüzde ise bu sorunları çözmek için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı daha fazla tercih edilen bir konuma gelmiştir. Çünkü yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgâr ve güneş gibi kaynağını doğadan alan, çevreye dost, verimli ve güvenli enerji kaynaklarıdır. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının güç üretim oranları mevsimler, günler hatta saatler içerisinde bile değişkenlik gösterebilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının istenilen zaman aralığında kullanılamaması da maliyet sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bu tür problemler, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji depolama sistemleri ile birlikte kullanımı sonucu çözülebilmektedir (Kousksou et al. 2014).

Enerji depolama sistemleri ile yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin fazlası depolanır ve gerekli olduğu zaman gerekli olduğu yerde tekrar kullanılabilir.

Bu bağlamda enerji depolama sistemleri;

- Enerji santrallerinde oluşan enerjideki dalgalanmalara karşı yapılan frekans düzenleme uygulamalarında tampon görevi görebilmeli ve böylece değişken enerji taleplerine de olumlu yanıt verebilmeli,
- Şebekelerdeki potansiyel düşüş ve artışlarını tolere edebilmeli ve beraberinde harmonik bozulmaları giderebilmeli,
- Günlük oluşan enerji pik değerlerini optimize edebilmeli,
- Harcanılmayan enerjinin gün içerisinde normal ya da artan talepler doğrultusunda ilave kullanımlarında devreye alınabilmelidir (Kousksou et al. 2014).

Enerji depolama sistemleri kullanım alanlarına göre çeşitli gruplara ayrılır. Kullanım alanlarına göre; anlık yüksek güç, uzun süreli enerji depolama kapasitesi, yüksek güç yoğunluğu, patlama riski olmayan, uygulanabilirlik açısından güvenli gibi talep edilen özellikler de değişkenlik gösterebilmektedir.

Yüksek performansı, uzun çalışma ömrü, sahip olduğu tasarımının esnekliği, çevre dostu teknolojisi ve güvenli çalışma koşulları gibi özellikleri sebebiyle redoks akış bataryaları büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde önemli bir yere sahiptir.

Vanadyum redoks akış bataryalarında ise, her iki yarı hücrede aynı tür element ile hazırlanan çözelti kullanılması sebebiyle elektrolitlerin çapraz kontaminasyonu büyük sorunlar teşkil etmemektedir. Bu batarya sistemi, vanadyum (V) / vanadyum (IV) ve vanadyum (III) / vanadyum (II) redoks çiftlerini kullanır ve burada bütün türler vanadyum elementinin farklı yükseltgenme basamaklarındaki bileşiklerinden oluşur. Buradaki redoks çiftlerini içeren bileşikler, çeşitli asitler içerisinde çözünmüş olarak, sırasıyla anot ve katot tarafındaki bölmelerde bulunur. Anot ve katot bölmeleri, redoks çiftlerinin karışmasını engellemek için sadece belirli iyonları geçirebilen iyon değiştirici membranlar ile birbirlerinden ayrılmıştır.

Bu çalışmada, vanadyum redoks akış bataryaları için kullanılacak elektrolit olarak vanadyumun; sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), metansülfonik asit ( $CH_3SO_3H$ ), oksalik asit ( $H_2C_2O_4$ ), hidroklorik asit (HCl), perklorik asit ( $HClO_4$ ) ve asetik asit ( $CH_3COOH$ ) içerisindeki çözeltilerinin elektrokimyasal davranışları Dönüşümlü Voltametri ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemleriyle incelendi.

Dönüşümlü Voltametri yönteminde; grafit disk elektrot kullanılarak, aynı derişimdeki (0.5 M) her bir çözelti ve boş çözelti için optimum potansiyeller belirlendi ve bu potansiyellerdeki indirgenme-yükseltgenme davranışları incelendi.

Empedans Spektroskopisi Yönteminde ise; grafit disk elektrot ile farklı derişim ve farklı potansiyeldeki çözeltilerin empedans ölçümleri yapıldı. Bu parametrelere uygun eşdeğer devre modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  belirlendi.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Enerjiye olan bağımlılık insanlık tarihi boyunca hızla artarak günümüz bilgi ve iletişim toplumlarında en üst seviyelere ulaşmıştır. Enerji teknolojisi alanındaki yenilikler, üretici güçlerin hızla ilerlemesi, insan yaşam kalitesinin büyük ölçüde üst seviyelere çıkarılması gibi kayda değer değişikliklere eşlik etmektedir. Enerji yenilenebilir ve yenilenemez enerji olarak iki ayrı gruba ayrılmaktadır. Yenilenemez enerji kaynakları kömür, petrol gibi fosil yakıtlar ve nükleer enerji kaynaklarını içermektedir. Yenilenemeyen enerjinin kısa vadede tekrar üretilmesi oldukça zordur ve bu enerji kaynakları çevreye verdikleri zararları sebebiyle önemli sorunlar teşkil etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ise hidroelektrik, rüzgâr, güneş, jeotermal, deniz, dalga ve gelgit enerjisi gibi kaynaklardan elde edilip, tekrar tekrar üretilmektedir. Küresel ısınma ve değişen iklim koşulları sonucu oluşan kirlilikleri azaltmak için toplumlar, çevreye duyarlı dost teknolojiler olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir (Huamin et al. 2017).

Doğası gereği yenilenebilir enerji kaynakları iklim ve zaman ile değişkenlik gösterebilmektedir. Kararlı güç gereksinimini karşılamak için en önemli konu, yenilenebilir enerji kaynaklarının arz ve talebi arasındaki açığın en aza indirilmesidir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük handikabı ise sürekli olmamaları yani istenilen anlarda üretilemez olmalarıdır (Haisheng et al. 2009; Khodadoost et al. 2017).

Bu bağlamda enerji santrallerinde ortaya çıkan değişken güç üretimi çözülmesi gereken önemli bir sorun haline gelmektedir. Enerji depolama sistemleri tüm bu sorunlara yönelik oldukça başarılı bir çözüm yoludur (Zhipeng et al. 2013).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri; yüksek enerji yoğunlukları, yüksek deşarj kapasiteleri ve düşük sıcaklıklarda yüksek performans gösterebilmeleri gibi sahip oldukları üstün özellikleri ile enerji depolama sistemleri içerisinde oldukça ilgi ve dikkat çekmektedir (Zhipeng et al. 2013).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri (EES), geleneksel enerji depolama sistemlerinin dezavantajlarının üstesinden gelmek için geliştirilmiş olan enerji depolama konusundaki alternatif bir çözümdür. Bir EES sistemi, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanmasını sağlar. Bu sistemler bir anot ve bir katottan oluşur. Buradaki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları, elektrot yüzeylerinde bir elektrolit çözeltisinin varlığında meydana gelir. Çıkış elektronları anottan katoda harici bir devre ile aktarılır (Dominik 2011).

Elektrokimyasal enerji depolama için birçok uygun teknoloji vardır. Bunlar genel olarak süperkapasitörler, sabit bataryalar, yakıt hücreleri ve redoks akış bataryaları olarak belirtilebilir (Haasa and Cairns 1999; Soloveichik 2011).

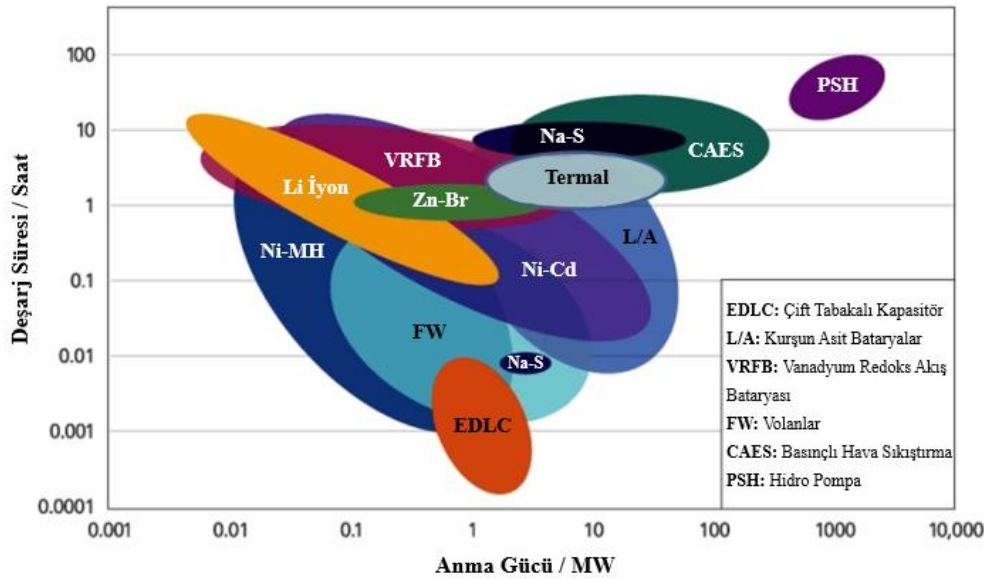
Bu teknolojiler arasında yer alan kurşun asit bataryaların çevreye olan zararlı etkileri, düşük döngü ömürleri ve düşük enerji yoğunlukları gibi dezavantajları dikkate alındığında sürdürülebilirlikleri tartışılmaktadır (Joseph et al. 2017). Lityum bataryalarda gözlenen yanma ve patlama riskleri, hafıza etkisinin olması gibi batarya ömrünü azaltan özellikleri yanı sıra lityum kaynaklarının yakın gelecekte tükenebilir olması bu bataryaların gelecekte uzun vadede kullanılmasını kısıtlamaktadır (George 2016; Joseph et al. 2017).

Yenilenebilir enerjinin kullanımı ile çevreye duyarlı ve mevcut şebeke altyapısının etkinliğinin artırılması için yüksek verimliliğe sahip enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi son yıllarda enerji konusunda çalışan araştırmacıların temel odağı haline gelmiştir. Rüzgâr, güneş gibi enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması ve istenildiği zaman kullanılmasına olanak tanıyan, kurşun asit ve lityum bataryalara alternatif olarak geliştirilen yeni nesil enerji depolama sistemleri olan redoks akış bataryaları son yıllarda oldukça önemli bir araştırma-geliştirme konusu olmuştur (Lawrence 1976; Ponce et al. 2006).

Şekil 2.1’de farklı uygulama alanlarında kullanılan enerji depolama sistemleri yer almaktadır. Bu sistemlerin anma güçlerine karşı çizilen deşarj sürelerinin grafiği verilmiştir. Bu grafik, ihtiyaca ve talebe göre en uygun teknolojinin belirlenmesi açısından oldukça kullanışlıdır. Bu teknolojiler arasında yer alan kurşun asit bataryalar kullanılan en eski ve olgunluğa ulaşmış olan enerji depolama sistemleridir. Lityum iyon, nikel kadmiyum (Ni-Cd), sodyum sülfür (Na-S) gibi bataryalar ise yüksek güç ve güç yoğunluğu gerektiren uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Lityum iyon bataryalar gelişim ve kararlılık açısından bu bataryalara göre daha ön plandadır. Boyut ve ağırlık olarak daha küçük olması, yüksek depolama kapasitesi ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi avantajları bu batarya teknolojisinin daha çok uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Yeni bir teknoloji olan redoks akış bataryaları, self (kendi kendine) deşarj olmaması yönü ile uzun süreli enerji depolanması istenilen uygulamalar için kurtarıcı bir teknolojidir. Yüksek performansı, uzun çalışma ömrü, sahip olduğu tasarımının esnekliği, çevre dostu teknolojisi ve güvenli çalışma koşulları gibi özellikleri redoks akış bataryalarını son zamanlarda araştırma-geliştirme konularında oldukça ilgi çeken bir konuma getirmiştir.

Ayrıca redoks akış bataryalarının ticarileşmiş olan türü vanadyum redoks akış bataryaları ile yenilenebilir enerji kaynaklarının birlikte kullanılması gittikçe yaygınlaşmakta ve akıllı elektrik şebekelerinin kaliteli, güvenilir, verimli gibi özelliklere sahip olmasının istenilmesi de bu durumu desteklemektedir.

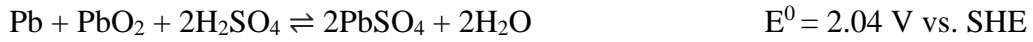


**Şekil 2.1.** Farklı Uygulama Alanlarında Kullanılan Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemlerinin Çalışma Aralıkları (IESAcademy 2016)

### 2.1.1. Kurşun Asit Bataryalar

1859 yılında Gaston Plante tarafından icat edilen kurşun asit bataryalar ilk şarj edilebilir bataryalardır. Kurşun asit bataryalar otomobillerde ilk çalıştırma, telekomünikasyon, güç yedekleme, elektrikli taşıtlar gibi birçok farklı uygulama alanlarında kullanılmıştır. Şarj anındaki kurşun asit bataryaların elektrokimyası; pozitif kurşun dioksit (PbO<sub>2</sub>) elektrot (anot), negatif kurşun (Pb) elektrot (katot) ve elektrolit olarak sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözeltisi içeren niteliktedir. Deşarj durumunda pozitif kurşun dioksit elektrot ile negatif kurşun elektrot kurşun sülfata (PbSO<sub>4</sub>) çevrilir. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının miktarı azaldıkça elektrolitin yoğunluğu suyun yoğunluğuna yaklaşır. Kurşun asit bataryaların döngü ömrü ve performansını etkileyen en önemli bileşeni pozitif elektrottur (PbO<sub>2</sub>) (Jung et al. 2015).

Kurşun asit bataryanın içeriğindeki kimyasal reaksiyonu ve bu reaksiyonun potansiyel değeri aşağıdaki gibidir.



Düşük maliyetli enerji depolama uygulamalarında genellikle kurşun asit bataryalar tercih edilir. Ancak kısa kullanım ömründen dolayı uygulama alanları sınırlıdır. Daha çok motosiklet, otomobil, botlar ve çeşitli diğer endüstrilerde çalışma, ateşleme, aydınlatma gibi amaçlarla kullanılır. Yüksek güç yoğunluğu, düşük maliyeti, düşük-yüksek sıcaklıklarda yüksek performansı, servis ağının yüksek ve dönemsel bakımlarının kolay olması gibi avantajlara sahiptir. Enerji depolama süresinin az (self deşarj sebebiyle), kullanım ömrünün kısa ve deşarj durumunda iken enerji depolamadaki verimsizliği dezavantajları olarak belirtilebilir (ESA 2018).

### 2.1.2. Lityum Bataryalar

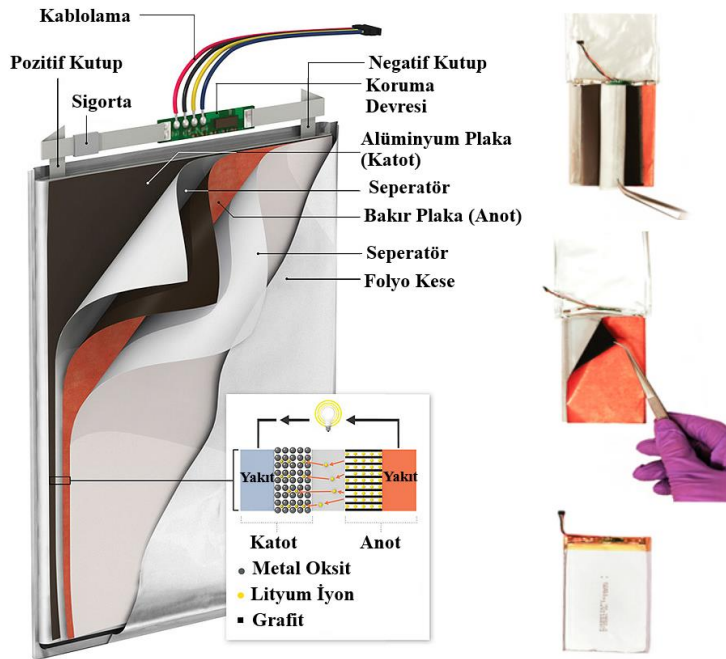
Lityum iyonu, Standart Hidrojen Elektroduna (SHE) göre indirgenme potansiyeli metal iyonları içerisinde en düşük olanıdır. Lityum, metal türleri içerisinde en yüksek enerji yoğunluğu ve en düşük kütle-hacimsel yoğunluğa sahip olan türdür. Bu özellikleri sayesinde yüksek güç ve enerji yoğunluğu, düşük self (kendi kendine) deşarj oranına sahiptir (Koji and Nobuhiro 1998; Lu et al. 2013).



Enerji depolama sistemleri içerisinde lityum bataryalar; yüksek hacimsel enerji yoğunluğu, yüksek enerji/ağırlık oranı, yüksek güç yoğunluğuna sahip olan enerji depolama teknolojileridir. Aynı zamanda hafıza etkisinin olmaması, kullanılmadığı durumlarda bataryada kayıplara neden olmadığı için çoğu uygulama alanında lityum bataryalar tercih edilen bir konuma gelmiştir (Lu et al. 2013).

Bir lityum batarya anot ve katot elektrot ve bu iki elektrot arasında istenilen türlerin geçişine izin veren ayırıcı seperatör gibi temel bileşenleri içerir (Şekil 2.2).

Lityum bataryalarda şarj sırasında lityum iyonları seperatörden geçerek pozitif elektrottan negatif elektroda doğru ilerler. Deşarj sırasında ise bu durumun tersi gerçekleşir.



Şekil 2.2. Bir Lityum Bataryanın Bileşenleri ve Genel Görünümü (Bullis 2012)

Lityum iyon bataryaların; hem yüksek güç ve enerji yoğunluğu gibi özellikleri ile hem de ağırlıkça hafif, hacim olarak çok yer kaplamayan batarya teknolojisine sahip olduğu için uygulama alanı geniştir. Elektrikli ve hibrit taşıtlar, dizüstü bilgisayarlar, telefonlar, cep bilgisayarları gibi taşınabilir uygulama alanlarının yanı sıra büyük ölçekteki sabit enerji depolama sistemlerinde de kullanımları mevcuttur (Neelu et al. 2011).

Saf haldeki lityum metali oldukça aktiftir. Bu aktif özelliği sebebiyle su ile tepkime vererek lityum hidroksit ve hidrojen gazı oluşturur. Bu ekzotermik bir tepkimedir ve yanma-patlama riski taşıdığı için dikkatli olunmalıdır. Bu sebeplerle lityum bataryalarda çözücü olarak susuz türler seçilir. Lityum bataryaların çalışmasında sıcaklık ve potansiyel aralığı uygulama alanları ve prosedürünü belirlemektedir (Liu et al. 2019).

Bir lityum batarya 1.5 V ile 4.2 V arasında çalışma potansiyel aralığı ve -30°C ile 55°C arasında çalışma sıcaklık aralığına sahiptir. Lityum bataryaların 0°C'nin altında şarj edilmesi negatif elektrot yüzeyinde biriken metalik lityuma zarar vererek bataryanın kullanım ömrünü azaltır (Arora et al. 1998; Bandhauer et al. 2011).

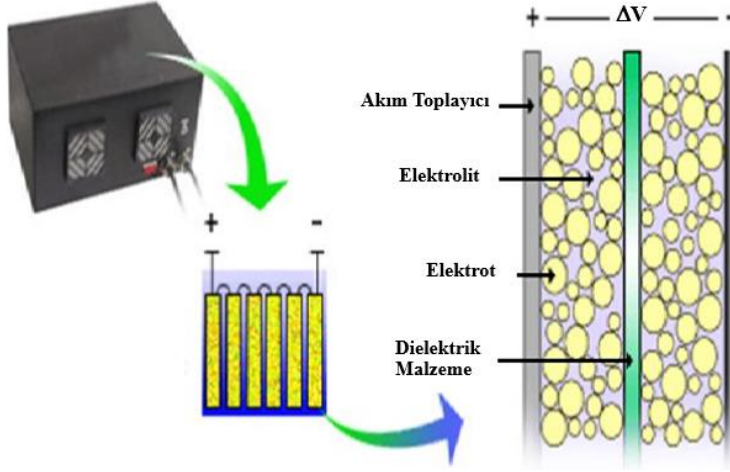
Lityum iyon bataryalar çok hızlı şarj olamazlar ve iç dirençleri yüksektir. Aynı zamanda maliyeti yüksek olan enerji depolama sistemleridir. Lityum kaynaklarının yakın gelecekte tükenebilir olması da bu bataryaların gelecekte uzun vadede kullanılmasını kısıtlamaktadır.

### **2.1.3. Süperkapasitörler**

Süperkapasitörler, elektrolit-elektrot ara yüzeyindeki tabakada elektron transferi ile elektrik enerjisi depolayan enerji depolama sistemleridir. Ultrakapasitör ya da elektrokimyasal kapasitör olarak da adlandırılırlar (Kuldeep and Bharti 2009; Marin and James 2006).

Süperkapasitörler döngü ömrü, güç yoğunluğu, depolama ömrü, verimli ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme kapasitesi gibi özellikleri sayesinde enerji depolama konusundaki çalışmalarda oldukça ilgi görmektedir. Süperkapasitörlerde yüksek güç elde edebilmek için yüksek yüzey alanlı elektrot ve ince elektrolitik dielektrik malzemeler kullanılır. Böylelikle yüksek enerji yoğunluklarına da erişilebilir (Marin and James 2006).

Geleneksel kapasitörler bir dielektrik malzeme ile ayrılmış iki elektrottan oluşur. Bir kapasitöre voltaj uygulandığında zıt yükler her elektrodun yüzeyinde birikir. Dielektrik boyunca tutulan yük, kapasitörün enerji depolamasına izin veren bir elektrik alan oluşturmuş olur (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Klasik Bir Süperkapasitör Hücresi ve Bileşenleri (Deepak et al. 2012)

Bir süperkapasitörde kapasitans ( $C$ ), depolanan pozitif yükün ( $Q$ ) uygulanan potansiyele ( $V$ ) oranı olarak tanımlanır.

$$C = Q/V$$

Kapasitans, elektrodun her bir yüzey alanı ile ( $A$ ) doğru, elektrotlar arasındaki mesafe ile ters orantılıdır.

$$C = (\epsilon_0 \epsilon_r A)/D$$

Bu eşitlikte  $\epsilon_0 \epsilon_r$  çarpımı sabittir.  $\epsilon_0$  boş alanın dielektrik sabiti,  $\epsilon_r$  ise elektrotlar arasındaki yalıtkan malzemenin dielektrik sabiti olarak ifade edilir.

Bir süperkapasitörde enerji ve güç yoğunluğunun yüksek olması oldukça önemli bir özelliktir ve depolanan enerji kapasitans ile doğru orantılıdır.

$$E = (CV^2)/2$$

Geleneksel kapasitörler, diğer elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine göre nispeten daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olmasına karşın enerji yoğunlukları daha düşüktür. Diğer bir ifadeyle diğer enerji depolama sistemleri daha fazla enerji depolarken bunu süperkapasitörler kadar hızlı bir şekilde geri veremezler. Süperkapasitörler ise az enerjiyi çok hızlı bir şekilde geri verebilirler. Bu özellikleri ile uygulama alanları farklılık göstermektedir. Elektrikli ve hibrit araçlarda ilk çalıştırma, fren yapma, hızlanma, yokuş çıkma gibi anlık olarak yüksek güç yoğunluğu gerektiren durumlarda kullanılırlar. Ayrıca

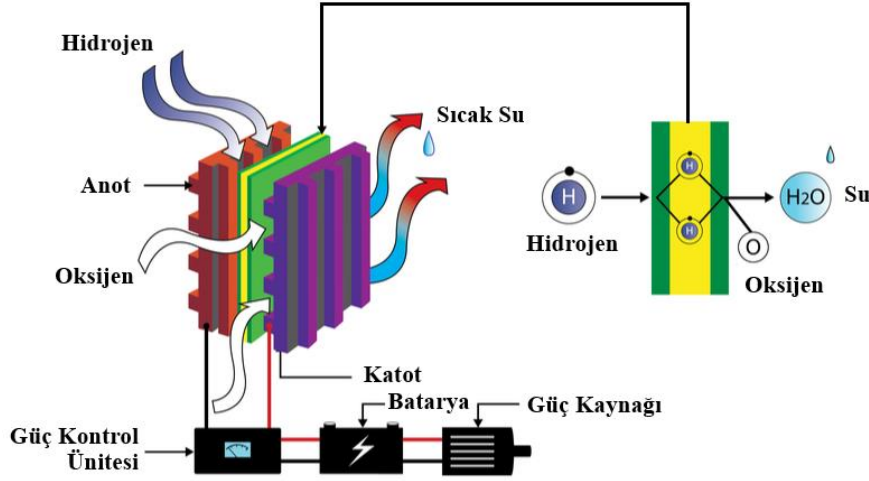
çalışma sıcaklıkları çok geniş olduğu için askeri amaçlı savunma sanayide kullanım alanları da oluşmaktadır (Bentley 2006; Christian and Simon 2005).

Süperkapasitörler kendi içlerinde kullanım alanına göre; pseudo kapasitörler, çift tabakalı kapasitörler (EDLC), hibrit kapasitörler gibi gruplara ayrılmaktadır. Pseudo kapasitörlerde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesi için elektrotlarında kompozit malzemeler kullanılır. Çift tabakalı kapasitörlerde elektrot yüzey alanı çok büyük ve elektrot malzemeleri arasındaki mesafe azdır. Bu sebeplerle çift tabakalı kapasitörün kapasitansı, geleneksel kapasitörden oldukça büyüktür ve depolayabileceği enerji de daha fazla olur (Burke 2000).

#### **2.1.4. Yakıt Pilleri**

Yakıt pilleri olarak da bilinen yakıt hücreleri; indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği, reaktif türlerin sürekli olarak dışarıdan verilerek ürünlere dönüştürüldüğü ve bu reaksiyonlar sonucunda kimyasal enerjiden elektrik enerjisinin üretildiği elektrokimyasal sistemlerdir.

Klasik elektrolizde su ( $H_2O$ ) katot bölmesinde  $H_2$  ve anot bölmesinde  $O_2$  gazları olacak şekilde bileşenlerine ayrılır. Yakıt pillerinde ise elektroliz reaksiyonunun tam tersi meydana gelerek hidrojen ve oksijen birleşip su molekülünü meydana getirir. Açığa çıkan elektriksel akım sebebi ile  $H_2$  gazının  $H^+$  iyonuna dönüşmesi esnasında açığa çıkan elektronların dış devredeki hareketleri sonucu elektriksel enerji açığa çıkmış olur. Yakıt pillerinde bulunan elektrotlar, elektrolitik pillerdekinden farklı olarak herhangi bir tepkimeye girmezler (Joseph 2006; Sébastien et al. 2005). Yakıt pili temel olarak; elektrolit çözeltisi ve her bir yüzeyi bu çözelti ile temas eden geçirgen yapıdaki anot ve katot elektrot bileşenlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.4). Yakıt pillerinde kullanılan elektrot malzemelerin yarı geçirgen bir yapısı vardır. Elektrolit çözeltileri, ilgili olduğu her bir elektrot bileşeninin arasında yer almaktadır. Anot bölmesindeki elektroda gaz yakıt, katot bölmesindeki elektroda ise oksitleyici hava (oksijen) verilir. Gaz yakıt ile oksitleyici havanın elektrokimyasal reaksiyonu sonucu oluşan elektron akışı bir potansiyel fark meydana getirir. Böylelikle bir elektriksel gerilim de oluşur. Buradaki elektrokimyasal reaksiyon sonucunda ısı ve su, içeriğinde karbon olan yakıtların kullanıldığı durumlarda ise ilaveten  $CO_2$  açığa çıkmaktadır (Lars and Roger 2001; Wright 2004).



**Şekil 2.4.** Klasik Bir Yakıt Hücresi ve Bileşenleri (MEED 2019)

Katod-elektrolit-anottan oluşan her bir birime yakıt hücresi adı verilir. Yakıt hücresinde oluşan potansiyel 1.0 V'un altında olduğundan hücreler birbirlerine seri bağlanarak yüksek potansiyel değerlerine ulaşabilmektedir. Katod-elektrolit-anottan oluşan yakıt pillerinde, hava ve yakıt akışını yönlendirerek hücrelerdeki bağlantıyı sağlayan akım toplayıcılar vardır. Akım toplayıcı olarak genellikle; iyi bir elektriksel ve ısıl iletken, kimyasal olarak kararlı ve mekanik olarak rijit olması gibi özellikleri sebebiyle grafit malzemeler kullanılmaktadır. Ancak grafit malzemelerin yüksek maliyeti ve işlenme güçlüğü nedeniyle araştırma çalışmaları, çelik ve benzer karbon içerikli metallere yönelmektedir (Hottinen 2004). Çoğu uygulamada yakıt dağıtım kanalları akım toplayıcı plakalar üzerinde yer alır. Bu kanallar çalışma şartlarına ve istenilen verime göre farklı geometri ve farklı akış biçiminde oluşturulabilmektedir (Mennola 2000). Çalışma sıcaklıklarına göre yüksek ve düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilir (Pakalapati 2003). Günümüzde ise bu sınıflandırma yerine yakıt pilleri, elektrolit çözeltisi içeriğine göre farklı türlere ayrılmaktadır. Bu durum çalışma prensiplerini etkilemez ancak yakıt pillerinin performansları, (Yoshihiro and Koichi 2002) uygulama alanları ve çalışma koşullarının farklılaşmasına yol açar. Buna göre yakıt pilleri; katı oksit, alkalın, fosforik asit, proton dönüşüm zarlı (PEM), erimiş karbonat ve metanol yakıt pili şeklinde sınıflandırılmaktadır (Acres 2001).

### 2.1.5. Redoks Akış Bataryaları

Mevcut olan enerji depolama teknolojileri arasında sınırsız kapasite, tasarım esnekliği ve güvenilir olması gibi özellikleri açısından redoks akış bataryaları en umut verici şarj edilebilir enerji depolama sistemleri olarak kabul edilmektedir (Adam et al. 2011; Puiki et al. 2012; Skyllas-Kazacos and Kazacos 2011; Wei et al. 2013).

Redoks akış bataryaları, enerji dönüşümlerinin iki redoks çiftin geri dönüşümlü elektrokimyasal reaksiyonlarına dayandığı ikincil bataryalardır. Bu bataryalar pompalar yoluyla bağlanan iki birimden oluşur. Bunlar elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği hücre yığını ve elektrolitlerin depolandığı tanklardır (Skyllas-Kazacos and Kazacos 2011; Vijayakumar et al. 2011).

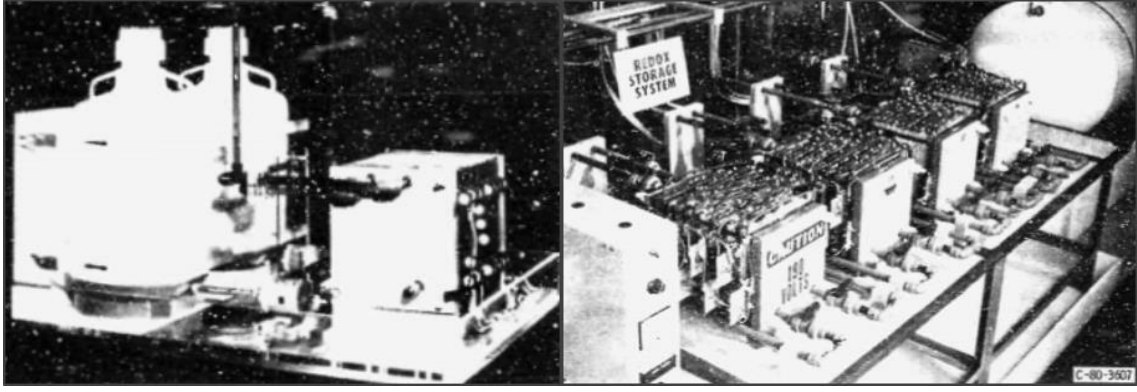
Redoks akış batarya sistemlerinin çalışma prensibi, sıvı elektrolitler içerisinde çözülmüş elektroaktif türlerin yani redoks çiftlerinin elektrokimyasal redoks reaksiyonları sayesinde kimyasal enerjiyi elektrik enerjisi olarak depolaması temeline dayanmaktadır.

Genel olarak batarya sistemi farklı redoks çiftlerini içeren anolit ve katolit tankı, çözelti bileşenlerinin karışmasını önlemek amacıyla kullanılan iyon değiştirici membran ve elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği elektrot bileşenlerinden oluşmaktadır. Sistem çalışırken çözeltiler pompalar yardımıyla elektrotlara gönderilmekte ve elektrokimyasal redoks reaksiyonları her bir elektrodun yüzeyinde gerçekleşmektedir. Sistemin çalışma potansiyeli, iki yarı-hücre elektrolitleri içerisinde çözünen ilgili redoks çiftlerinin kimyasal potansiyelleri tarafından belirlenmektedir.

Redoks çift kombinasyonlarında pratik uygulamalar için iyi bir hücre voltajı ve iyi bir çözünürlük değerine sahip olan aktif iyon türleri tercih edilmektedir.

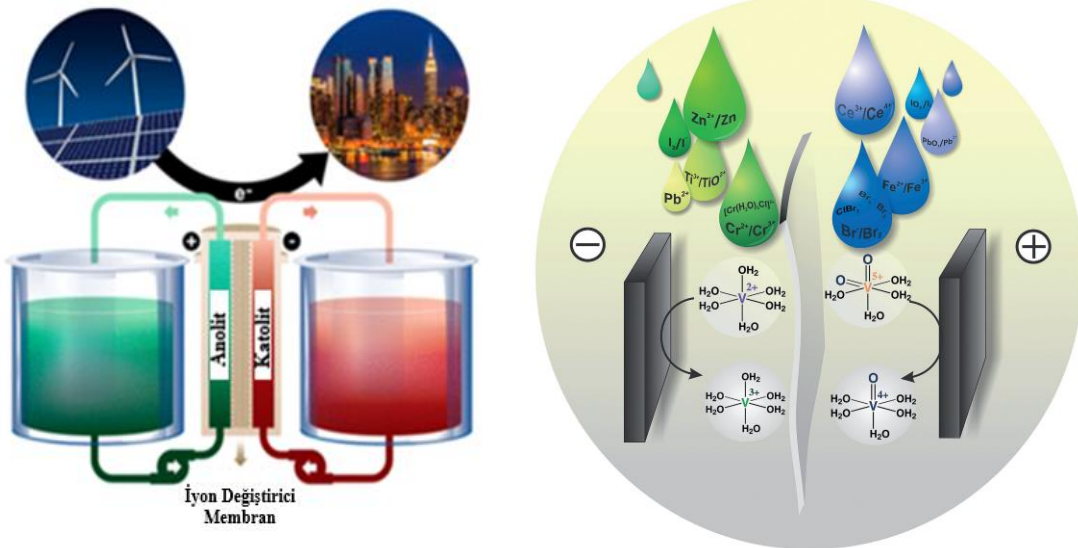
Redoks akış bataryaları ilk olarak vanadyum redoks çifti ile 1933 yılında P.A. Pissort (Patent: 754065-1933, Fransa) tarafından patentlenmiştir. Daha sonra 1954 yılında Almanya'da Walter Kango tarafından titanyum klorür akış hücresi üzerinde tescillenmiştir (Bartolozzi 1989). Sistematik çalışmalar 1970'lerde Thaller tarafından NASA'nın uzay çalışmalarında Fe-Ti elektrolitleri ile başlamıştır (Giner et al. 1976; Reid and Gahn 1977; Thaller 1974). Şekil 2.5'de ilk örneği verilen çalışma Fe-Cr dâhil olmak üzere diğer redoks çiftlerinin de araştırmasını içermekteydi (Thaller 1979) ve 1984'de bu araştırma sona ermiştir (Hagedorn 1984).



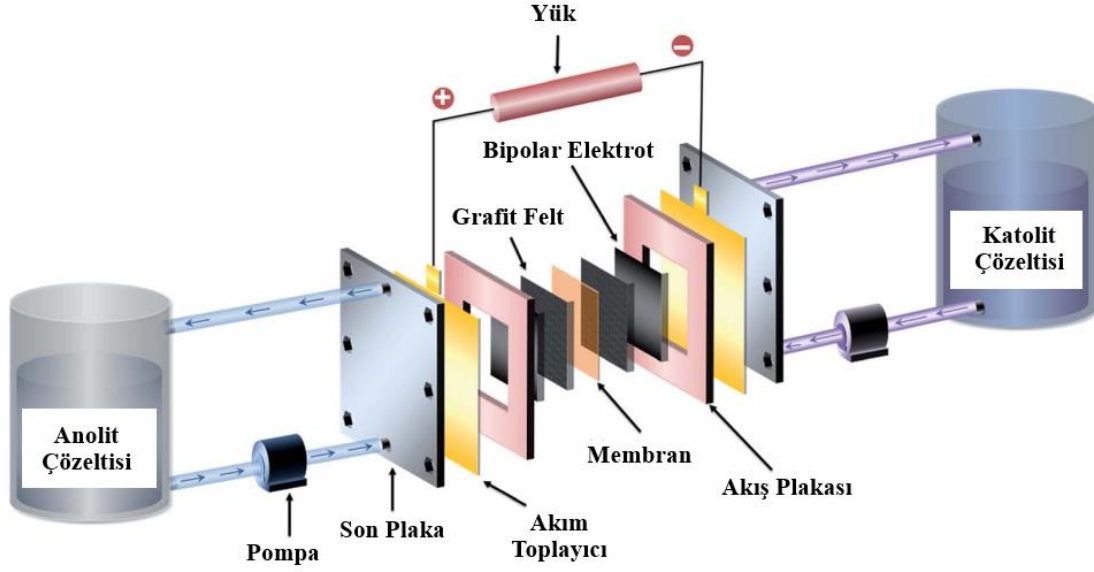


**Şekil 2.5.** NASA Araştırmacıları Tarafından Geliştirilen 1 kW Güç 13 kWh Enerji Kapasitesine Sahip Redoks Akış Bataryası (Hagedorn 1984)

Geçmişten günümüze daha yüksek verimlilik, daha iyi çevrim ömrü, yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip alternatif redoks çift kombinasyonları (V/V (Sum and Skyllas-Kazacos 1985), Zn/Br (Pritam and Bjorn 1991), Zn/Ce (Ponce et al. 2006), V/Br (Skyllas-Kazacos and Limantari 2004) ve V/Fe (Wei et al. 2011)) için yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları tüm hızıyla devam etmektedir. Redoks akış bataryaları temel olarak hücre yığını, elektrolit tankları ve pompalardan oluşmaktadır. Hücre yığını ise; elektrot, membran ve akım toplayıcı bileşenlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.6 ve Şekil 2.7).



**Şekil 2.6.** Redoks Akış Batarya Sistemi ve Elektrolit Çözeltilerinin Genel Görünümü (Jens et al. 2015; Prashant et al. 2017)



Şekil 2.7. Redoks Akış Bataryası ve Hücre Yığını Bileşenleri (Jae et al. 2015)

### 2.1.5.1. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Elektrot Bileşeni

Redoks akış bataryaları için kullanılan elektrot, elektrolitlerde çözülmüş olan redoks çiftlerinin reaksiyonu için aktif bölgelerin sağlanmasında önemli rolü olan sistemin temel bileşenidir (Jae et al. 2011).

Redoks akış bataryalarında elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için aktif bir yüzey alanı oluşturmak amacıyla kullanılan elektrot bileşeni; bataryanın çalışma ömrü, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği aktif yüzey alanı, akım yoğunluğu ve hücre sayısı gibi önemli parametrelerin belirlenmesini sağlar (Ponce et al. 2006). Bu sebeple elektrot malzemelerinde düşük elektronik direnç, yüksek yüzey alanı, redoks reaksiyonlarına karşı yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olması beklenir. Ayrıca elektrolit akışını kolaylaştırmak için gözenekli ve kimyasal-mekanik olarak inert yapıda olması istenir (Ponce et al. 2006; Wei et al. 2013).

Bir redoks akış bataryanın çalışması sırasında enerji verimliliği esas olarak, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonları yüksek oranda batarya elektrodu tarafından belirlenir. Batarya elektrotları için istenen özellikler şu şekilde belirtilebilir.

★ Kendisi ile tepkime vermemeli; sadece belirli redoks çiftinin redoks reaksiyonu için aktif bölge sağlamalıdır.



★ Bataryanın destek elektrolit çözeltisi kuvvetli asitlerden oluştuğu için yüksek asidik ortamda kimyasal olarak kararlı olmalıdır.

★ Bataryanın çalışma potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır.

★ Yük transfer reaksiyonlarının hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için yüksek elektrik iletkenliğe sahip olmalıdır (Kim et al. 2015).

Bu özellikleri göz önüne alındığında redoks akış bataryaların en önemli bileşenlerinden biri olan elektrot için kararlı, yüksek yüzey alanına sahip ve iletken malzemelerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Redoks akış bataryalarında elektrolit olarak yüksek oranda asidik çözelti kullanılması sebebiyle metal elektrotların çoğu mevcut çalışma koşullarında aşınmaktadır. Bu sebeple anot bölgesinde kullanılacak elektrot malzemelerin seçimi ve kullanımı sınırlıdır.

UNSW (University of New South Wales) grubu redoks akış bataryaları için hem anot hem de katot bölgesinde kullanılabilecek elektrot konusunda çeşitli malzemeler üzerine araştırmalar yapmışlardır. Kurşun, altın, platin, titanyum ve iridyum oksit esaslı yapısal olarak kararlı elektrotların farklı uygulama alanına sahip olduğu; grafit ve karbonun çubuk, plaka, kumaş, keçe gibi elektrotların katot bölgesinde daha iyi performans göstermiş olduğu sonuçlarına varmışlardır (Rychcik and Skyllas-Kazacos 1987).

Grafit ve karbon keçe malzemeler, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bazı elektrot türlerinde redoks reaksiyonlarını kolaylaştırmak için katalizörler kullanılır (Nobuyuki et al. 1998).

Grafit ve karbon tabanlı elektrotların performanslarını iyileştirmek için kimyasal işlem, ısı işlem (Sun and Skyllas-Kazacos 1992) elektrokimyasal oksidasyon (Pittman et al. 1999) doping ya da metal katalizör ekleme gibi çalışmalar yapılmaktadır (Bianting and Skyllas-Kazacos 1991). Bunların dışında inert metal bazlı elektrotlar kullanılmıştır. Karbon bazlı elektrotlar kimyasal oksidasyon sırasında çözünmeden ve oksit oluşturmadan kaldıkları için daha fazla tercih edilmektedir (Ludwig et al. 2004; Rychcik and Skyllas-Kazacos 1987). Ancak vanadyum redoks çiftlerine karşı zayıf elektrokatalitik aktivitesi, şarj-deşarj anında gözlenen yüksek polarizasyon direnci ve enerji kayıpları pratikte bu elektrotlarla yapılan uygulamaları önemli ölçüde kısıtlamaktadır (Kartom et al. 2007).

### **2.1.5.2. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Membran Bileşeni**

Redoks akış batarya sistemlerinin iyon alışverişine olanak tanıyan bir diğer bileşen ise membranlardır. Membran, elektrotlar arasında kısa devre oluşumunu, elektroaktif pozitif ve negatif elektrolitlerin karışmasını engellemekle birlikte izin verilen gerekli anyon ve katyonların geçişini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır.

Membran, anot ve katot bölmelerini ayırarak devreyi tamamlayan iyonların ( $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$  gibi) taşınmasını imkan sağlar. Anyon değiştirici ve katyon değiştirici olarak iki türdür. Akış bataryaları için kullanılan membranlar iyonik olarak iletken, elektrolitlere karşı kimyasal ve pompa basınçlarına karşı mekanik olarak dayanıklı olmalıdır (Wei et al. 2013).

Redoks akış bataryası membranı için istenen özellikler şu şekilde belirtilebilir.

- ★ Hücrede I.R kayıplarını en aza indirmek için düşük özdirence (yüksek elektrolitik iletkenliğe) sahip olmalıdır.
- ★ Yüksek kulombik verimi sağlamak amacıyla redoks çiftleri için düşük iyon geçirgenliğine sahip olmalıdır.
- ★ Hücrelerde aşırı şarj sırasında yüksek kararlılık göstermelidir.
- ★ Düşük maliyetli, çevreci gibi önemli özelliklere sahip olmalıdır (Menictas et al. 2014).

En yaygın membran malzemesi olarak güçlü asidik ve yükseltgen elektrolit çözeltilerine karşı dayanım gösteren perflorlanmış polimer tabanlı Nafion membranlar kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda Nafion membranların düşük iyon seçicilikleri ve yüksek maliyetleri sebebiyle, sülfolanmış poli-eter-eter-eton (SPEEK) membranlar kullanılmaya başlanmıştır. Bu polimerin daha yüksek seçiciliğe ve daha düşük maliyete sahip olması, redoks akış batarya sistemleri için daha uygun bir malzeme olmasını sağlamaktadır (Eckroad 2007).

### **2.1.5.3. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Akım Toplayıcı Bileşeni**

Redoks akış bataryaları için hücre yığımında anot ve katot olarak ayrı ayrı son plakada (end plate) akım toplayıcı olarak bakır, alüminyum ve kurşun gibi elektriksel iletkenliği yüksek metaller kullanılır. Akım toplayıcılar oksitlenme olmaması için elektrolit çözeltileri ile temas etmemelidir.

Hücre yığınındaki bu malzemeleri bir arada tutmak ve elektrolit çözeltilerini hem kendi içerisinde hem de dışarıya sızdırmamak için çalışma sıcaklığına ve kullanılan kimyasallara karşı dayanıklı PTFE, PVC, PP, PVDF, EPDM gibi polimerik tabanlı sızdırmazlık malzemeleri kullanılır (Nobuyuki et al. 1998).

#### **2.1.5.4. Redoks Akış Bataryaları İçin Kullanılan Elektrolit Bileşeni**

Redoks akış bataryalarında elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan iyonların teminini sağlayan, bataryanın elektrokimyasal performansını belirleyen en önemli bileşen elektrolittir.

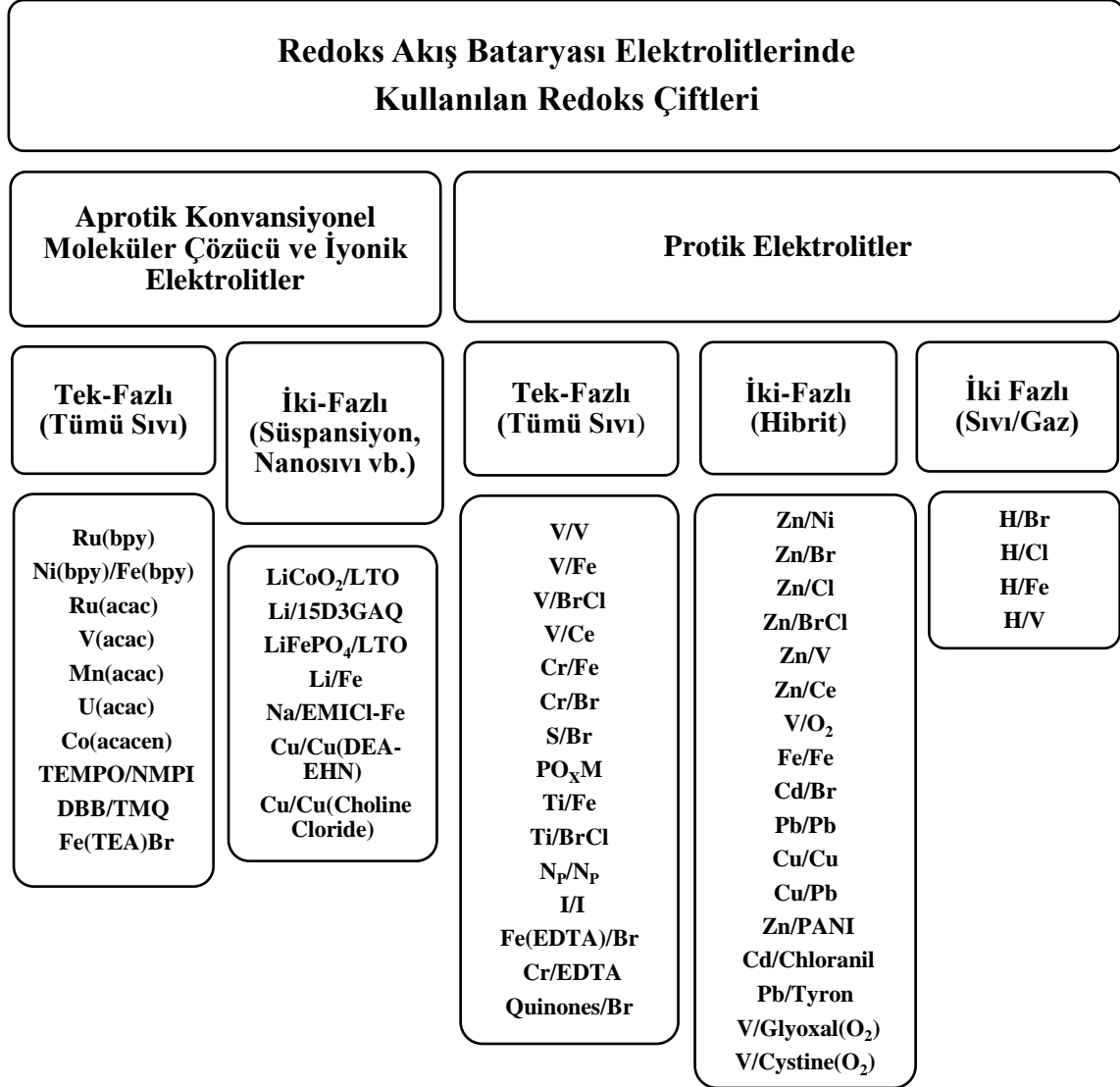
Elektrolit bileşeninde yükseltgenme reaksiyonlarının (elektron verilen) gerçekleştiği elektrolit türü anolit, indirgenme reaksiyonlarının (elektron alınan) gerçekleştiği elektrolit türü ise katolit olarak adlandırılır. Elektrolitler ayrı bölmelerde depolanır ve elektrokimyasal hücrede bir iyon (anyon veya katyon) değiştirici membran ile birbirlerinden ayrılırlar (Skylas-Kazacos and Kazacos 2011; Zhang et al. 2017).

Bataryanın enerji kapasitesi (kWh) içerdiği elektrolit miktarı ile belirlenir. Diğer bir ifadeyle, bataryanın elektrokimyasal reaksiyonları elektrot yüzeyinde, enerji depolanması ise elektrolit çözeltilerinde meydana gelir. Enerji depolamayı sağlayan elektrolit çözeltilerinin teorik olarak kullanımı sınırsız ve ömürleri sonsuzdur (Skylas-Kazacos and Kazacos 2011).

Redoks akış bataryaları için kullanılan elektrolit içerisindeki redoks aktif türlerin iyonik olarak iletken, çözeltilerinde çözünürlük değerlerinin yüksek ve iyi bir indirgenme-yükseltgenme potansiyel aralığına sahip olması beklenir. Ayrıca bu türlerin kimyasal ve termal olarak kararlı olması da istenir (Zhang et al. 2017).

Çözünürlüğü arttırmak için elektrolit çözeltilerine destek elektrolitlerin eklendiği bazı örnek durumlar vardır. Böyle durumlarda destek elektrolit sayesinde bataryanın şarj-deşarj döngülerinde; redoks aktif türlerin kristallenerek oluşan çökme durumlarının ve batarya performansı ile veriminde meydana gelen kayıplarının önüne geçilmiş olunur. Ayrıca bataryanın enerji depolama ve çevrim kapasitesinin arttırılmasına da yardımcı olunur (Zhang et al. 2017).

Üzerinde araştırma çalışmaları yapılan, prototip ve ticari aşamasında örnekleri bulunan redoks akış bataryası elektrolitlerinde kullanılan negatif/pozitif hücrelerdeki redoks çiftleri Şekil 2.8’de özetlenerek verilmiştir.



Şekil 2.8. Redoks Akış Bataryası Elektrolitlerinde Kullanılan Redoks Çiftleri (Fraunhofer 2014)

Genel olarak aprotik susuz çözücü ve iyonik sıvılarda, tümü sıvıdan oluşan tek fazlı sistemlerde Ru(bpy), Ni(bpy)/Fe(bpy) kompleksleri ve vanadyum asetilasetonat gibi susuz çözücülerde çözünen elektrolitler kullanılmıştır. Bu tür çalışmalar henüz araştırma aşamasındadır.

Nano-parçacık ağırlı redoks akış bataryalarında ince dağıtılmış  $\text{LiCoO}_2/\text{LTO}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$  gibi lityum bileşiklerinin süspansiyonları kullanılmıştır. Bunun yanında oda sıcaklığındaki iyonik sıvılardan kolin klorür içerisindeki Bakır/Bakır (I) elektrolitleri araştırılmaktadır. Bu tür elektrolitleri içeren bataryalar yükün iletken bir plaka ile doğrudan temas halinde olan parçacıkların içine ve dışına doğru hareket etmesini ortadan kaldıran sistemlerdir (Bullis 2014).

Organik redoks akış bataryaları, sulu ve susuz olmak üzere iki türdür. Elektrolit çözeltisi olarak inorganik bileşikler yerine kinonlar, TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil), organometalik kompleksler gibi organik bileşikler kullanılır (Tianbiao et al. 2016).

Ticari uygulama alanı bulmuş redoks akış bataryaların elektrolitlerinde genellikle protik sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi V/V, V/Fe, V/Ce, Cr/Fe, Ti/Fe, S/Br gibi çok sayıda redoks çifti araştırılmasına rağmen uygulamalarda en çok kullanılan tüm-V/V türüdür.

Hibrit redoks akış bataryaları, katı bir tabaka halinde biriktirilmiş bir veya daha fazla elektroaktif bileşenin kullanıldığı bataryalardır (Bartolozzi 1989). Bu tip bataryalarda enerji, elektrodun yüzey alanı ile sınırlıdır. İki fazlı hibrit bataryalar içerisinde Zn/Br, Zn/Ni, Zn/V, Fe/Fe gibi redoks çiftlerinin yaygın olarak araştırılmaları yapılmaktadır. Bu türlerin içerisinde Zn/Br ticari uygulama aşamasına gelmiş en yaygın redoks akış bataryası türüdür. Metalik Zn katı olarak negatif batarya elektrodu üzerinde birikmekte, Br ise polimerik matriks içerisinde depolanmaktadır (Leung et al. 2011). Ayrıca iki fazlı sıvı-gaz elektrolitli redoks akış bataryalarında H/Br, H/Cl, H/Fe, H/V türlerinin denemeleri de yapılmaktadır. Yarı-katı redoks akış bataryalarında, pozitif ve negatif elektrotlar bir taşıyıcı sıvı içerisinde süspansiyon haline getirilmiş parçacıklardan oluşur. Pozitif ve negatif süspansiyonlar ayrı tanklarda depolanır ve ayrı kanallardan akış sağlanır (Qi and Koenig 2017).

Membransız redoks akış bataryaları, iki sıvının bir kanaldan geçtiği laminar akışa dayalı bataryalardır. İki elektrot arasında küçük bir kanal kullanılarak akış sağlanır. Membranlar genellikle aynı tür elektrolitlere maruz kaldığı için zamanla yıpranmaktadır. Bu tür bataryalarda bu durumun önüne geçilmektedir. Primus Power çinko-bromlu membransız redoks akış bataryasını geliştirerek patentini almıştır. Günümüzde de ticari olarak ikinci nesil ürünü ile çalışmaktadır (AI 2013; William et al. 2013).

Redoks akış batarya elektrolitlerinde kullanılan redoks çiftlerinde; araştırma aşamasında olan, prototip denemeleri yapılmış geliştirme çalışmaları devam eden ve ticarileşmiş türleri içeren sistemler hücre potansiyel değerleri ile birlikte Şekil 2.9’da verilmiştir. A ile belirtilen çalışmalar yarı-hücre, B ile belirtilen çalışmalar prototip ve C ile belirtilen çalışmalar ise teknolojisi ticarileşmiş olan redoks akış batarya türlerini temsil etmektedir. Ayrıca kırmızı renk ile belirtilen asidik, mavi renk ile belirtilen bazik ve turuncu-sarı renk ile belirtilen nötr yapıdaki elektrolitleri ifade etmektedir.

ANOT	E <sup>0</sup> [V]	KATOT														
		MnO <sub>2</sub> /Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Cu <sup>+</sup> /Cu	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	ClBr <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> [a]	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /O <sup>2-</sup>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>
		0.15	0.36	0.52	0.77	0.99	1.04	1.09	1.14	1.2	1.23	1.35	1.36	1.46	1.54	1.72
Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Zn	-1.22	B	B													
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0.76					B	B	C					B			B
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0.45				A											
S/S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-0.43							C								
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	-0.41				C			A				B				
Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0.40				B											
V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>	-0.26				B	C	B				B				B	B
Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0.13													B		
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0				B	B		B					B			
TiO <sup>2+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	0.04				A		A						A			
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	0.15			B												
Np <sup>4+</sup> /Np <sup>3+</sup>	0.15								B							
Cu <sup>2+</sup> /Cu	0.34													B		
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0.54									A						

Şekil 2.9. Redoks Akış Bataryası Elektrolitlerinde Kullanılan Redoks Çiftleri ve Yarı Hücre Potansiyel Değerleri (Jens et al. 2015)

### 2.1.6. Vanadyum Redoks Akış Bataryası

Redoks akış bataryalarında vanadyum fikri 1978 yılında İtalya'da A. Pelligri ve P.M. Spaziante (Patent: 2030349-1978, İtalya) ile yeniden canlanmıştır. Ancak önemli bir gelişme kaydedilmemiştir.

Her iki yarı hücrede de vanadyum kullanılan ilk başarılı batarya 1986 yılında New South Wells Üniversitesi'nde araştırmacı olan Maria Skyllas-Kazacos (Patent: 575247-1986, Avustralya) tarafından geliştirilmiştir (Rychik and Skyllas-Kazacos 1988; Sum et al. 1985).

Skyllas-Kazacos ve ekibi tarafından geliştirilen vanadyum redoks akış bataryası (VRAB), geniş yelpazede sabit uygulamalar için başarılı bir şekilde uygulanarak gelişimini tamamlamıştır (Skyllas-Kazacos et al. 1986; Skyllas- Kazacos and Grossmith 1987). Maria Skyllas-Kazacos batarya geliştirme çalışmalarını günümüzde de devam ettirmektedir.

Hem anot hem de katot elektrolitinde aktif madde olarak aynı metal iyonu (vanadyum) kullanılan VRAB sistemi önemli avantajlara sahiptir.

Diğer redoks çiftlerinden farklı olarak istenmeyen iyon geçişi sonucu oluşan performans kayıpları, VRAB sistemlerinde meydana gelmemektedir (Sum and Skyllas-Kazacos 1985).

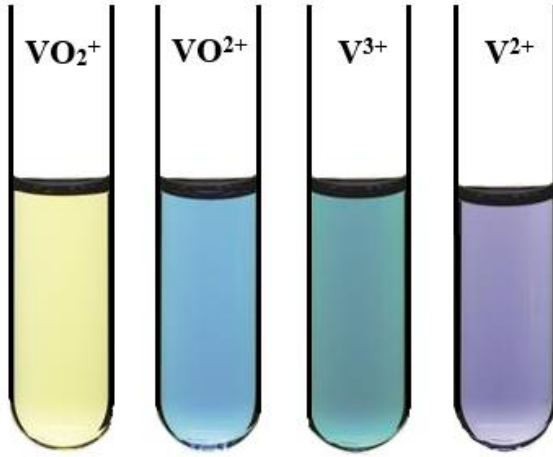
Herhangi bir kapasite kaybının olması durumunda ise her iki yarı hücre elektrolitlerinin periyodik olarak yeniden karıştırılması ile bu durumun kolaylıkla önüne geçilebilmektedir (Skyllas-Kazacos and Kazacos 2011).

VRAB sistemleri; sınırsız enerjiye sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaktadır. Yüksek oranda şarj-deşarj verimliliğine sahip olmaları, yüksek hızda şarj-deşarj edilebilmeleri, alev alma, yanma, patlama gibi risklerinin olmayışı, bakım ihtiyacının az ve servis maliyetlerinin düşük olması, kW değerlerinden MW değerlerine kadar geniş bir yelpazede tasarlanabilmeleri gibi önemli avantajlara sahiptir.

Ayrıca bu sistemler atık sorunu olmayan temiz ve çevre dostu teknolojilerdir (Chanyong et al. 2017; Xinxing et al. 2013). VRAB başta güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması olmak üzere elektrikli araçlar dâhil geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu sistemlerin yeni kullanım alanlarına uygulanabilirliği açısından da oldukça önemli bir potansiyeli bulunmaktadır (Chenxi et al. 2010).

Vanadyum redoks akış bataryaları, redoks akış batarya sistemlerinin bilinen en yaygın türü olmakla birlikte farklı yükseltgenme basamağında bulunan vanadyum iyonlarının yükseltgenip indirgenmesi temeline dayanan ve elektrik enerjisini kimyasal enerji formunda depolanmasına olanak tanıyan sistemlerdir.

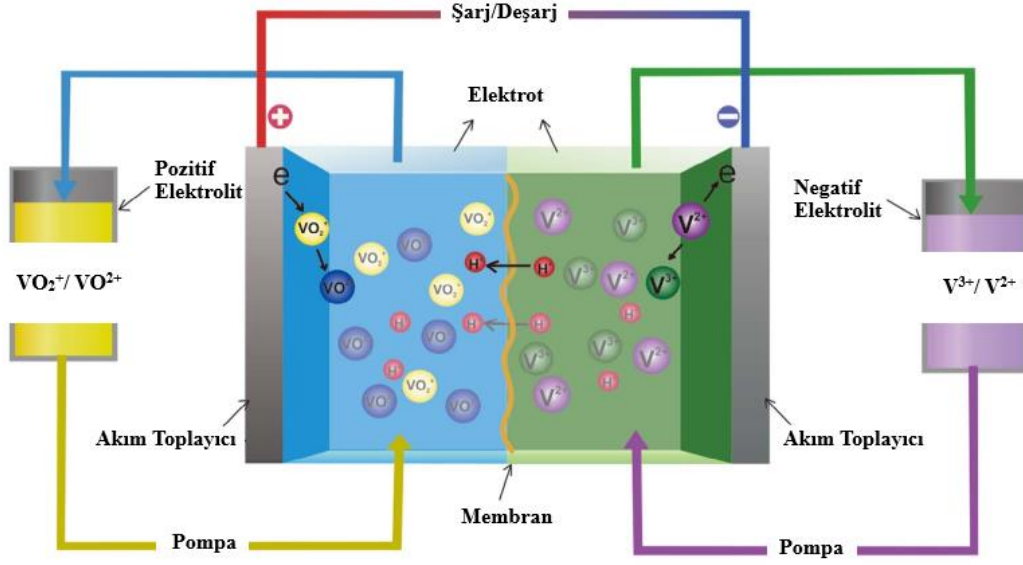
Vanadyum sembolü V olan, 23 atom numaralı sert yapıda, gümüş gri renkli bir geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu [Ar] 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup> şeklinde olan vanadyum metali, iyonik çözeltilerinde VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (Vanadyum (V)), VO<sup>2+</sup> (Vanadyum (IV)), V<sup>3+</sup> (Vanadyum (III)) ve V<sup>2+</sup> (Vanadyum (II)) olmak üzere dört farklı yükseltgenme basamağında bulunur (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** Vanadyumun İyonik Çözeltilerinde Sahip Olduğu Yükseltgenme Basamakları ve Renkleri (Salvador 2018)

Vanadyum redoks akış bataryasında sistem deşarj durumunda iken anolit bölmesinde VO<sup>2+</sup> (mavi) türü, katolit bölmesinde V<sup>3+</sup> (yeşil) türü bulunur. Sistem şarj durumunda iken anolit bölmesinde VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (sarı) türü, katolit bölmesinde V<sup>2+</sup> (mor) türü bulunur. Şarj/deşarj anında sistemin genel görünümü ve elektrolit çözeltilerinin renkleri Şekil 2.11’de verilmiştir.





**Şekil 2.11.** Şarj/Deşarj Anında Vanadyum Redoks Akış Batarya Sisteminin Genel Görünümü ve Elektrolit Çözeltilerinin Renkleri (Xiangrong et al. 2018)

Vanadyum redoks akış bataryaların kullanım alanları, avantaj ve dezavantajları ise şu şekilde belirtilebilir.

- ★ Enerji dengeleme özelliği ile elektrik enerjisinin kullanılmadığı zaman diliminde depolanarak talep edildiği zaman diliminde kullanılmasına olanak tanır.
- ★ Güneş, rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından depolanan enerjinin talebin en yüksek olduğu durumlarda kullanımına olanak sağlar.
- ★ Şebekeden kaynaklı elektrik kesintileri olduğu zaman kesintisiz enerji sağlar.
- ★ Şebekeden bağımsız olan sistemler ve şebekeden bağımsız baz istasyonlarına enerjinin sağlanmasında ve yine şebekeden bağımsız olan güneş ve rüzgâr ile çalışan sistemlerdeki kararlılığı ya da bu sistemlerdeki yakıt tasarrufunu sağlama çalışmalarında kullanılabilir.
- ★ Elektrolitlerin tekrar yerine konulmasıyla çok kısa sürede şarj edilebilme özelliği ile elektrikli taşıtlarda kullanılabilmesi mümkündür. Ancak bu alandaki çalışmalar henüz araştırma aşamasındadır.

✓ Sadece elektrolit tankları büyütülerek istenilen miktardaki enerjiyi depolamak mümkün hale gelmektedir. Elektrolit ve sisteme herhangi bir kalıcı zarar vermeksizin derin deşarj yapılabilir.

✓ Elektriksel olarak şarj edilebildiği gibi istenildiğinde şarjlı elektrolit çözeltileri konularak şarjlı batarya sistemi elde edilebilir.

✓ Diğer batarya teknolojileri ile karşılaştırıldığında çok yüksek çevrim ömrüne sahiptir (15000-25000 döngü, %80 derin deşarj).

✓ Yüksek sıcaklıklarda ömür ve performans kaybetmeksizin çalışabilir.

✓ Değişken güç kaynaklarının sabit bir şekilde güç vermesini sağlar.

✓ Küçük sistemlerde %65-80 ve büyük sistemlerde %80-90 gibi nispeten yüksek çevrim verimliliği sağlar.

X Enerji yoğunluğu diğer batarya teknolojilerine kıyasla daha düşüktür (5-20 Wh/kg elektrolit çözeltisi). Dolayısıyla vanadyum redoks akış batarya sistemleri kütle olarak ağır ve hacim olarak fazla yer kaplarlar. Bu yüzden sabit (stationary) sistemlerde kullanımları daha uygundur.

Hareketli sistemlerde kullanılması için yapılan araştırma çalışmaları günümüzde devam etmektedir.

X Boyut olarak küçük ve az miktarda enerji depolanması gereken (<5kW 10 kWh gibi) uygulamalarda kullanımı çok uygun değildir. Genellikle 6-8 saat enerji depolanmasını sağlayacak uygulamalar için kullanımı daha uygundur (Zheng et al. 2017).

VRAB sistemlerinde elektrolit olarak farklı asit çözeltileri içerisinde çözülmüş vanadyum tuzları kullanılır.

Vanadyum redoks akış batarya elektrolitlerinin iyonik olarak iletken, kimyasal ve termal olarak kararlı, yüksek çözünürlük değerlerine sahip ve iyi bir indirgenme-yükseltgenme potansiyel aralığında çalışıyor olması beklenir. Yapılan çalışmalar da bataryaya bu özellikleri kazandıran çözeltilerin araştırılması yönündedir (Zhang et al. 2017).

VRAB elektrolitleri ile ilgili yapılan ilk çalışma olan vanadyum sülfat elektrolitinin hazırlanması işlemi,  $\text{VO}_2$  tuzunun  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisinde çözünmesiyle Skyllas-Kazacos ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir (Rychik and Skyllas-Kazacos 1988).

Skyllas-Kazacos ve ekibi sonraki çalışmalarında; artan sıcaklık ve azalan asit derişimi ile sülfürik asit içerisindeki  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  ve  $\text{V}^{2+}$  iyonlarının çözünürlüğünün arttığı,  $\text{V}^{5+}$  iyonlarının çözünürlüğünün ise azaldığı bilgisine ulaşmışlardır. Ayrıca artan vanadyum derişimi ile çözelti viskozitesinin artarak iyonik iletkenliği düşürdüğü ve bataryanın kulombik verimini azalttığı sonuçlarına da varmışlardır. Bu ekip çalışmalarında batarya çalışma parametreleri olarak vanadyum derişimi 1.5 M, sülfürik asit derişimi 3.0 M ve çalışma sıcaklığı  $10^\circ\text{C}$  ile  $40^\circ\text{C}$  aralığının en ideal olduğunu kanıtlamıştır (Rahman and Skyllas-Kazacos 2009).

Skyllas-Kazacos ve ekibi daha sonraki araştırmalarında; metansülfonik asit, borik asit, hidroklorik asit, hidrojen bromür, hidrojen florür, silikotungstik asit ve fosfotungstik asit gibi türleri vanadyum çözeltilerine ekleyerek  $\text{V}^{5+}$ 'nın etkinliği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir (Roe et al. 2016).

Farklı bir grup araştırmacı çalışmalarında elektrolitlerdeki iletkenlik ve çözünürlük değerlerini arttırmak için inorganik yapıda destek elektrolit çözeltilerini kullanmışlardır. Bu çalışmaların odak noktası ise, yüksek sıcaklık ve derişimde  $\text{V}^{5+}$  türünün etkinliğini arttırmak olmuştur. Araştırmacılar farklı sıcaklık ve farklı derişimlerde  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 'un sülfat, fosfat, nitrat gibi inorganik tuzlarını vanadyum çözeltilerine eklemiş ve bu tuzların yapmış olduğu etkileri araştırmışlardır (Wang et al. 2014; Wu et al. 2010; Wu et al. 2014).

Diğer yandan organik yapıda destek elektrolitler kullanılarak batarya elektrolitlerin verimini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Malik asit gibi karboksil grubu içeren organik asitler, etilendiamin tetra asetik asit (EDTA), amonyum oksalat, bir poliol bileşiği olan gliserolün vanadyumun elektrolit çözeltileri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca polihidrik ikincil (sekonder) ve üçüncül (tersiyer) alkoller (inositol, fitik asit gibi),  $\text{SH}$   $\text{NH}_2$  gruplarına sahip moleküller, glikoz, sükroz, fruktoz gibi yaygın karbonhidrat molekülleri, sorbitol, mannitol gibi katkı maddelerinin de elektrolit çözeltileri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda  $\text{OH}^-$  gruplarına sahip yapıların redoks reaksiyonlarının kinetiğini önemli ölçüde arttırdıkları sonucuna ulaşılmıştır (Chang et al. 2012; Kazacos and Skyllas-Kazacos 2006; Liu et al. 2014; Skyllas-Kazacos and Kazacos 2000).

Bazı vanadyum redoks akış bataryası elektrolit çalışmalarında ise  $VOSO_4$  veya  $V_2O_5$  tuzlarına hidroklorik asit (Vijayakumar et al. 2013), metansülfonik asit (Tang and Zhou 2012), poliakrilik asit ve metansülfonik asit (Peng et al. 2012), fosforik asit ve EDTA (Li et al. 2011), fosforik asit ve amonyum sülfat (Kausar et al. 2016) gibi türlerin uygun oranlardaki karışımları eklenerek çözünme işlemleri yapılmıştır. Ayrıca düşük maliyetli olmaları sebebiyle rutenyum bipyridin kompleksi, rutenyum asetil asetonat, uranyum beta-diketonatlar, krom asetilasetonat gibi organik elektrolitlerdeki aktif metal iyonlarının susuz çözeltileri kullanılmıştır. Buradaki destek elektrolit tetraetil amonyum tetrafloraborat ile asetonitril içerisindeki vanadil (III) asetilasetonattan oluşur (Chakrabarti et al. 2007; Liu et al. 2010; Matsuda et al. 1988; Yamamura et al. 2002). Yapılan çalışmalarda bu karışımlarla elde edilen elektrolit çözeltilerinin batarya performansına olan etkileri karşılaştırılmıştır. Batarya verim ve performansını arttırmak amacıyla farklı tür ve yapıdaki çözeltiler ile yapılan elektrolit araştırma-geliştirme çalışmaları günümüzde de devam etmektedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar

Dönüşümlü Voltametri Yönteminde, deneyler beş girişli rodajlı hücrede ve azot gazı altında gerçekleştirildi. Buradaki girişlerden üç tanesi elektrotlar (çalışma, karşıt ve referans elektrot) için, diğer iki tanesi ise gaz giriş ve gaz çıkışının sağlanması için kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak 2.0 mm çapında Grafit Disk Elektrot ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Spektroskopik Grafit (Grafit S) Elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak Doymun Kalomel Elektrot (SCE) kullanıldı.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yönteminde, çalışma elektrodu olarak 4.0 mm çapında Grafit Disk Elektrot ( $0.1257 \text{ cm}^2$ ) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt Tel Elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak Doymun Kalomel Elektrot (SCE) kullanıldı. Empedans ölçümleri  $10^{-2}$  Hz ile  $10^5$  Hz aralığında yapıldı. Bazı deneylerde 1 Hz ile  $10^4$  Hz aralığındaki ölçümler kullanıldı. AC genliği 5 mV olarak belirlendi. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yönteminde deneyler -0.2 V, -0.4 V gibi negatif potansiyel ile 0.5 V, 0.7 V, 0.9 V gibi pozitif potansiyeller uygulanarak gerçekleştirildi. Ayrıca her bir çözeltinin OCP değerindeki empedans ölçümleri yapıldı.

Tüm çalışmalarda grafit disk elektrotların yüzeyleri her deney öncesinde temizlendi.

#### 3.2. Elektrokimyasal Hücresinin Hazırlanması

Deneyler başlamadan önce kullanılacak tüm elektrokimyasal hücreler sırasıyla  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'li yıkama suyu çözeltisi ve saf su ile yıkandı.

Dönüşümlü Voltametri Yönteminde ortamdaki oksijeni gidermek ve inert ortam sağlamak amacıyla deneyler başlamadan elektrokimyasal hücreler azot gazından (%99.9) geçirildi.

### 3.3. Kullanılan Cihazlar

Dönüştürümlü Voltametri Yöntemi ile yapılan deneyler için cihaz olarak AutoLab PGSTAT100N modeli kullanıldı.

Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile yapılan deneyler için cihaz olarak CH Instrument 6011D modeli kullanıldı.

ZSim yazılım programında, Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile yapılan deneyler sonucu elde edilen verilere uygun eşdeğer devre modeli (R(C(RQ))) belirlendi.

### 3.4. Kullanılan Kimyasallar

Farklı asitler kullanılarak hazırlanan vanadyum çözeltileri için  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katısı ve blank (boş) çözeltiler için  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  katısı kullanıldı.

Kimyasal	Üretici Firma
$\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Katısı	BDH
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ Katısı	Merck
Derişik $\text{H}_2\text{SO}_4$	Riedel-de Haën
Derişik $\text{H}_3\text{PO}_4$	Riedel-de Haën
Derişik $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	Sigma-Aldrich
Derişik $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Fluka
Derişik HCl	Riedel-de Haën
Derişik $\text{HClO}_4$	Sigma-Aldrich
Derişik $\text{CH}_3\text{COOH}$	Riedel-de Haën

### 3.5. Kullanılan Yöntemler

#### 3.5.1. Dönüşümlü Voltametri

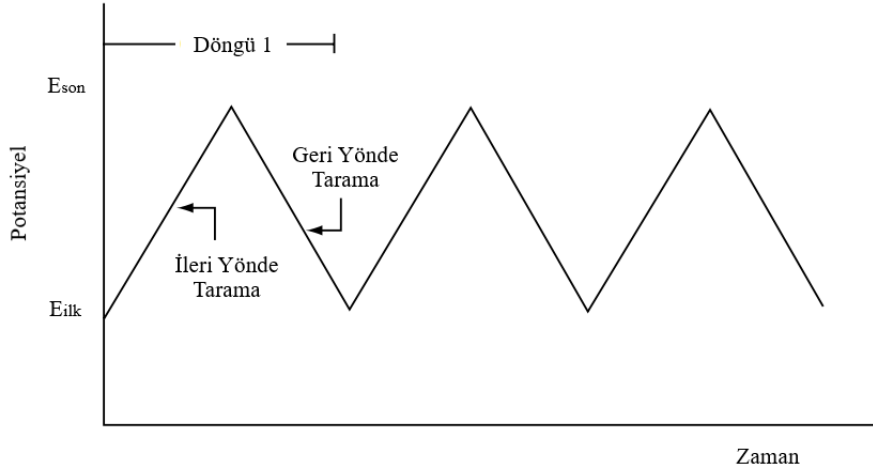
Dönüşümlü voltametri (CV) elektrokimyasal tepkimelerdeki nitel bilgiye ulaşmak için kullanılan, çok sayıdaki kimyasal ve fiziksel parametrenin zamana bağlı bir fonksiyonu olarak verildiği bir tekniktir.

Heterojen elektron-transfer reaksiyonlar kinetiği, redoks proseslerin termodinamikleri, adsorpsiyon prosesleri ve ardışık kimyasal reaksiyonlar gibi pek çok bilgiyi verir. Özellikle redoks tepkimelerinde ortamın etkisinin değerlendirilmesi, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin bilgisinin edinilmesinde oldukça iyi sonuçlar verir.

Elektroanalizlerde, bir elektrokimyasal sistemin karakterizasyonu için uygunluğu ile basit bir CV deneyi yapılarak elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon hakkında bilgi alınması sağlanır. Buna karşılık birden çok CV deneyleri bir redoks çiftinin tersinir veya tersinmez davranışlarının belirlenmesi, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısı, formal potansiyelleri, denge sabitleri, oluşum sabitleri, reaksiyon mekanizmaları ve difüzyon katsayısı gibi çeşitli parametreler hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri yönteminde tarama hızının değiştirilmesiyle pik yüksekliğinde oluşan değişimin sonucu elde edilen difüzyon, adsorpsiyon gibi reaksiyonların varlığına dair oldukça önemli bilgiler edinilir.

Elektroaktif madde içerikli çözeltilerde, elektroda zamana bağlı olarak doğrusal şekilde artan potansiyel taraması yapılır. Potansiyel taramasında belirli bir değere ulaşıldıktan sonra, doğrusal şekilde azalan tekrar bir potansiyel taraması yapılır (Şekil 3.1). Ulaşılması gereken bilginin durumuna göre tekli veya çoklu döngüler kullanılabilir (Wang 2006).

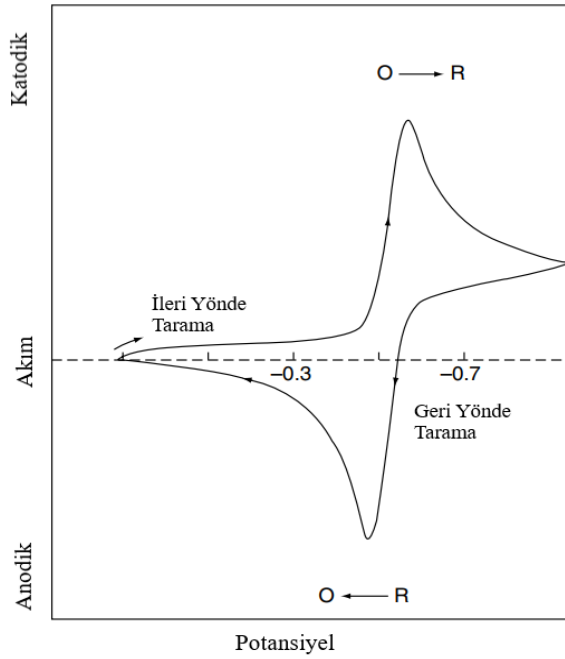
Bir CV deneyinde potansiyostat, çalışma elektroduna kademeli olarak değişen bir potansiyel uygular ve ters taramada başlangıç potansiyeline geri döner (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Dönüşümlü Voltametri Yönteminde Kullanılan Tipik Bir Potansiyel-Zaman Eğrisi (Wang 2006)

Dönüşümlü voltametri yönteminde geri ve ileri yönde yapılan potansiyel tarama hızları eşit tutulabildikleri gibi istenildiğinde farklı olarak da yapılabilmektedir.

Potansiyostat, uygulanmış olan potansiyelden kaynaklı oluşan akımın ölçümünü yapar. Burada ortaya çıkan akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram adı verilir (Wang 2006).



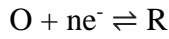
**Şekil 3.2.** Tersinir Reaksiyonların Dönüşümlü Voltamogram Eğrisi (Wang 2006)



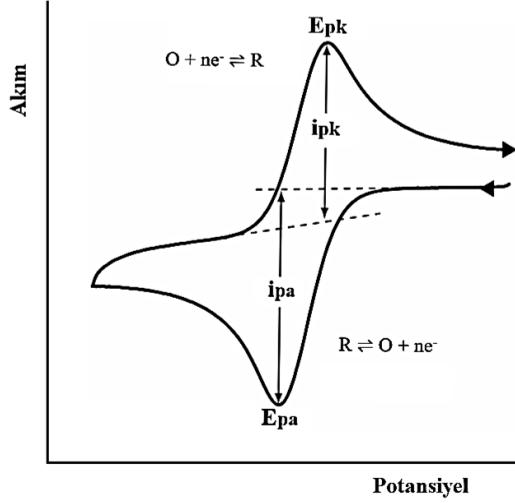
Şekil 3.2’de verilen potansiyele karşı tek döngüdeki tersinir redoks çiftin davranışı gösterilmektedir. Başlangıçta, ortamda yalnızca yükseltgenmiş formdaki O türünün olduğu kabul edilir ve böylelikle ilk yarı döngüde indirgenme reaksiyonunun olmadığı bir noktadan negatif tarafa doğru olan potansiyel taraması yapılır. Uygulanmış olan bu potansiyel değeri her bir reaksiyona özgü olan  $E^0$  değerlerine yaklaşmaya başladıkça, katodik akım değeri pik noktasına kadar yükselmeye devam eder. Potansiyel değerlerinde indirgenme reaksiyonu bölgesine geçildiğinde, potansiyel taramanın yönü aksine döner. Böylelikle R molekülleri geri yöndeki tarama boyunca ilk yarı döngüde oluşur ve sonra yüzeye yakın bir yerde birikir. Tekrar O türüne yükseltendiğinde anodik bir pik gözlenir. Her bir türe özgü bu pikler, elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakanın oluşumu sonucu ortaya çıkar (Wang 2006).

Dönüşümlü voltametri yönteminde edinilen bilgiler ile bir tepkimenin tersinirlik testi yapılabilir. Elektrokimyasal tepkimeler elektrot yüzeyindeki davranışlarına göre tersinir, tersinmez ve yarı tersinir olarak adlandırılır (Bard et al. 1980; Greff et al. 1990).

- Tersinir Reaksiyonlar:



Reaksiyonunda ilk başta çözeltide yalnızca O türü bulunurken elektron aktarılması haricinde başka bir tepkime gerçekleşmiyor ve elektrodun yüzeyinde de adsorpsiyon tepkimesi meydana gelmiyorsa akım-potansiyel eğrisi (voltamogram) bir pik şeklinde gözlenmektedir. Burada tarama hızı arttıkça beraberinde pik yüksekliği de artar. Burada akım değerinin en yüksek olduğu noktadaki potansiyeline pik potansiyeli ( $E_p$ ) adı verilir. Bu tür reaksiyonlarda ileri yönde tarama yapılırken yükseltgenmiş türün (O) indirgenmiş türe (R) dönüşümü sırasında katodik bir pik elde edilir. Bu pikin sahip olduğu potansiyele katodik pik potansiyeli ( $E_{pk}$ ), akıma ise katodik pik akımı ( $i_{pk}$ ) adı verilir (Şekil 3.3). Geri yönde tarama yapılırken indirgenmiş türün (R) yükseltgenmiş türe (O) dönüşümü sırasında anodik pik elde edilir. Bu pikin sahip olduğu potansiyele anodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ ), akıma ise anodik pik akımı ( $i_{pa}$ ) adı verilir (Şekil 3.3).  $\Delta E_p$  değeri ise anodik pik ile katodik pik potansiyelleri arasındaki fark olarak tanımlanır ( $E_{pa}-E_{pk}$ ) (Bard et al. 1980).



**Şekil 3.3.** Tersinir Bir Reaksiyonda Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerlerinin Gösterildiği Dönüşümlü Voltamogram (LibreTexts and Harvey 2019)

Tersinir reaksiyonlarda katodik ve anodik pik akımlarının mutlak değerleri eşittir ( $|i_{pk}| = |i_{pa}|$ ). Ayrıca katodik pik potansiyeli ( $E_{pk}$ ), anodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ )'nden  $58/n$  mV daha negatiftir (Bard et al. 1980). Bu parametreler tersinirlik için oldukça önemlidir.

Formal redoks potansiyel değerini hesaplamak kullanılan yarı dalga potansiyeli ise;

$$E_{1/2} = (E_{pk} + E_{pa})/2 \quad \text{şeklinde bulunur.}$$

Tersinirlik azaldıkça iki pik potansiyeli arasındaki fark artar. Eğer sistem tersinmez ise ölçülebilen potansiyel aralığında anodik pik görülmez (Bard et al. 1980).

Tersinir reaksiyonda pik akım değeri ( $25^\circ\text{C}$ ), Randles-Sevcik eşitliği ile verilmektedir.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

$i_p$ : Pik Akım Değeri, A

$n$ : Aktarılan Elektron Sayısı

$A$ : Kullanılan Elektrot Alanı,  $\text{cm}^2$

$C$ : O Türünün Çözelti İçerisindeki Derişimi, M

D: O Türünün Difüzyon Katsayısı,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$v$ : Tarama Hızı,  $\text{V s}^{-1}$

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Eğer  $v^{1/2}$ 'ye karşı çizilen  $i_p$  grafiği orijinden geçiyor ve bu grafik doğrusal ise sistem tersinirdir. Bunun dışında tersinirlik için sistem bazı özelliklere de sahip olmalıdır.

- ✓  $\Delta E_p = 58/n$  mV değerinde olmalıdır.
- ✓  $E_p$  değeri tarama hızı ile değişmemelidir.
- ✓  $|i_{pa}/i_{pk}| = 1$  olmalı ve tarama hızı ile değişmemelidir.
- ✓  $E_p$  değerinden daha negatif potansiyeller değerlerinde akım,  $t^{-1/2}$  ile orantılı olmalıdır (Bard et al. 1980; Greff et al. 1990).

- Tersinmez Reaksiyonlar:

Tersinmez reaksiyonlarda elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük bir değerde olmadığı için elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlarda Nernst eşitliği geçerli olmamaktadır. Tersinmez reaksiyonlarda tarama hızı düşük bir değerde iken, kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından daha düşük olur ve böylece tersinir bir sistem gibi davranabilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı ile elektron aktarım hızı birbirlerine yakın değerlere gelebilirler. Böylelikle tarama hızı arttıkça katodik ve anodik pik potansiyelleri birbirlerinden uzaklaşır. Tersinmez reaksiyonlardaki standart hız sabiti, tersinir reaksiyonlardaki standart hız sabitinden daha küçüktür.

Tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmemektedir. Ancak anodik pikin gözlenmemesi bir sistemin tersinmez olduğu anlamına gelmeyebilir. Bazı durumlarda elektron aktarımı sonrasında oldukça hızlı gerçekleşen reaksiyon sonrasında oluşmuş olan ürün, yine yüksek bir hızda başka bir türe dönüştüğü durumda da anodik pik gözlenmemektedir.

Tersinir olmayan bir sistemin, bunların dışında bazı özelliklere sahip olması beklenir.

- ✓  $i_{pa}$  ile  $v^{1/2}$  doğru orantılı olarak değişmelidir.
- ✓ Tarama hızının 10 kat artması ile  $E_{pa}$  kayması  $30/\alpha_c n \alpha$  mV kadar olmalıdır (Greff et al. 1990).

- Yarı Tersinir Reaksiyonlar:

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 değışmeli ancak buradaki değışim tarama hızının artması sonucu negatif değerlere gitme yönünde olmalıdır.
- ✓  $|i_{pa}/i_{pk}| = 1$  olmalıdır. ( $\alpha = 0.5$  ise)
- ✓  $\Delta E_p$  düşük tarama hızlarında  $58/n$  değerine yaklaşmalıdır (Greff et al. 1990).

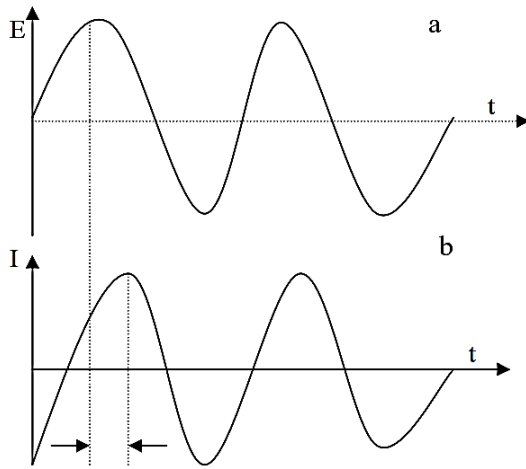
### 3.5.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), denge halindeki bir sisteme AC akım veya potansiyel verilerek sistemin verdiği yanıtın teorisine dayanmaktadır (Şekil 3.4 a ve b). Uygulanan ya da ortaya yanıt olarak çıkan potansiyel (E) ile akımın (I) birbirlerine olan oranları sabittir. Bu sabit oran genellikle direnç (R) olarak ifade edilir (Yang and Rogach 2019).

$$E = I.R$$

Empedans ise; direnç, indüktör, kapasitör gibi parametrelerin toplamından oluşan ve sistemden bir akım geçirildiğinde ortaya çıkan toplam direnç olarak açıklanabilir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, uygulanan bu akım ve voltaj varlığında gerçekleşen elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının özelliklerinin incelenmesini mümkün kılar. Empedans ölçümleri örneği bozmaz, ona herhangi bir zarar vermez (Bard et al. 1980; Yang and Rogach 2019).



**Şekil 3.4. a.** Doğrusal Bir Sisteme Uygulanan Sinüzoidal Akım ve **b.** Yanıtı (Bard et al. 1980)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, üzerinde çalışılan elektriksel devrenin özelliklerinin anlaşılmasını mümkün kılar. Aktif türlerin difüzyonu, elektrolit-elektrot ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, yük transfer kinetiği ve diğer olası süreçler hakkında bilgi verir. Geniş frekans aralıklarında ( $10^{-3}$  ile  $10^5$  Hz gibi) ölçümler yapılmasına imkan tanır (Bard et al. 1980).

Gerçek elektrokimyasal sistemlerde, her durumda bir yük geçişi söz konusu olduğundan elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki oluşum ideal bir kapasitör gibi davranamaz. Bu yüzden sistem bileşenleri arasında bir sanal bir de gerçek olmak üzere iki ayrı empedanstan söz edilir ve aşağıdaki gibi formülize edilir (Bard et al. 1980).

$$Z_{Ge} = R_s + R_{ct} / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2)$$

$$Z_{Sa} = \omega C_{dl} R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2)$$

$Z_{Ge}$ : Gerçek Empedans

$Z_{Sa}$ : Sanal Empedans

$R_s$ : Çözelti Direnci

$R_{ct}$ : Yük Transfer Direnci

$C_{dl}$ : Çift Tabakalı Kapasitans

$\omega$ : Sistemin Sahip Olduğu Frekans

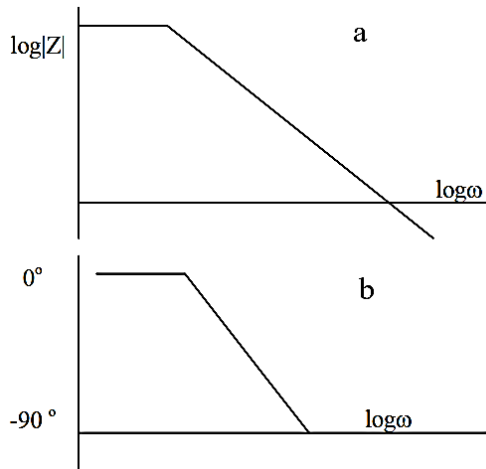
Elektrot ile elektrolit çözeltisi arasında bulunan ara yüzeyde, elektrolit çözeltisindeki iyonların ve su moleküllerinin elektrot yüzeyinde sahip olduğu yüküne göre yönelmesi sebebiyle bir elektriksel çift tabaka oluşur. Buradaki elektrodun yükü, iyonun sahip olduğu yükten farklıdır ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) olarak adlandırılan bu direnç elektrot malzemesinin elektron aktarımına karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük transfer hızı ortamın sıcaklığına, ürünün derişimine, tepkimenin türüne ve potansiyeline göre değişmektedir (Heide et al. 2011; Hejabi et al. 2006).

Çözelti direnci ( $R_s$ ), elektrokimyasal reaksiyonlarda elektrolit nedeniyle meydana gelen ohmik dirençtir. Temas yüzeyinin sınırlandırılmasından kaynaklanan iletkenlik düşmesi olarak da tanımlanmaktadır (Hejabi et al. 2006). Ohmik direnç, kullanılan elektrolitin cinsi, aktif kütlesi, sıcaklık ve viskozitesi gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir (Thele et al. 2006).

Warburg empedansı ( $Z_w$ ), elektrolit içerisindeki polar iyonların gözenekli elektrot yüzeyine nüfuz edebilme kapasiteleridir. Warburg empedansı kullanılan elektrot malzemesinin türü (gözenekli yapısı), elektrolit içerisindeki absorplayıcı madde miktarı ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir (Hejabi et al. 2006; Vinod and Vijayamohan 2000). Difüzyon kontrollü yük transferinin gerçekleştiği elektrokimyasal sistemlerde devre elemanı olarak Warburg empedansı gözlenir. Bu bileşenin değeri yüksek frekanslarda küçük, düşük frekanslarda ise büyüktür.

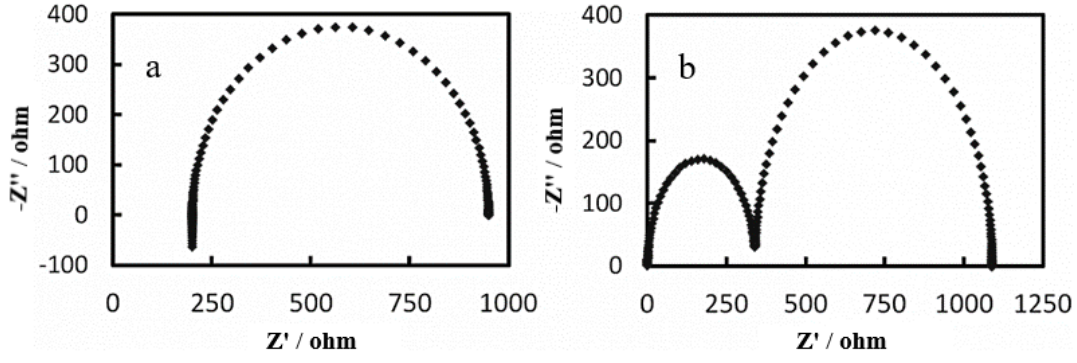
Kapasitans (C) temel olarak iletken iki yüzeyin, iletken olmayan bir ortam (dielektrik) ile ayrıldıklarında oluşur. Bu bileşen, gerçek elektrokimyasal sistemlerde elektrot/elektrolit ara yüzeyi gibi düşünülerek tasarlanmaktadır (Bard et al. 1980).

Elektrokimyasal empedans spektrumları genellikle Bode ve Nyquist eğrisi olarak iki şekilde verilir. Bode eğrisi; x ekseninde sistemin sahip olduğu frekansın logaritması ( $\log\omega$ ), y ekseninde ise empedansın logaritması ( $\log|Z|$ ) (Şekil 3.5 a) ya da faz kayması değerinin ( $\emptyset$ ) verildiği (Şekil 3.5 b) eğrilerdir.



Şekil 3.5. a. ve b. Bir Sistemin Bode Eğrileri (Bard et al. 1980)

Şekil 3.6 a ve b'de gösterilen Nyquist eğrilerinde ise; x ekseninde sistemin sahip olduğu gerçek empedans (reelZ yani  $Z'$ ), y ekseninde sanal empedans ( $-\text{Im}Z$  yani  $-Z''$ ) değerinin verildiği eğrilerdir. Nyquist eğrisinde  $|Z|$  vektörünün uzunluğu sistemin empedansını, eksen ile vektör arasındaki açı ise sistemin faz kayması değerini ( $\emptyset$ ) verir.

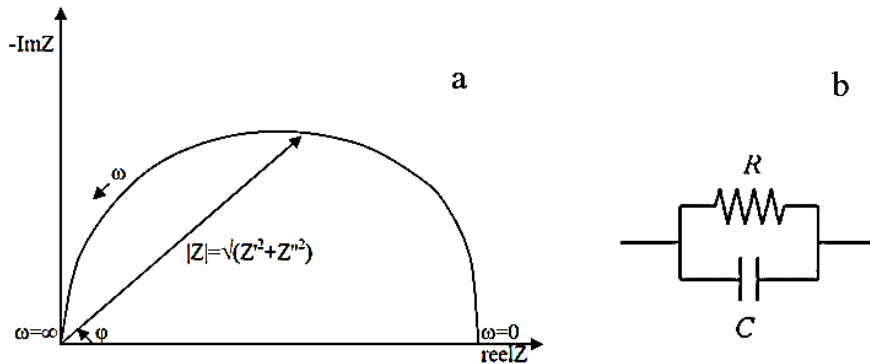


**Şekil 3.6. a ve b.** Farklı Sistemlerin Nyquist Eğrileri (Spinner 2019)

Şekil 3.6 a ve b’de verilen Nyquist eğrilerindeki yarım daireler, elektrokimyasal devredeki bir kapasitansın varlığını ifade eder Birden fazla yarım daire, birden fazla kapasitansın varlığını gösterir (Yang and Rogach 2019).

Elektrokimyasal empedans spektrumundan elde edilen ham veriler genellikle uygun bir eşdeğer devre modeli ile fit edilir. Devre elemanları çalışılan sistemin türüne göre direnç, indüktör ve kapasitör gibi bileşenlerden oluşabilir (Şekil 3.7 b).

Eşdeğer devre, empedans spektroskopisi ile elde edilen verilerin ilgili bilgisayar programlarında işlenmesiyle elde edilen devre sistemleridir. Bu devre sistemleri ile elde edilen çakıştırma grafikleri sayısal verilere dönüştürülerek direnç, difüzyon gibi parametrelerin yorumlanmasını sağlar (Wu et al. 2002).

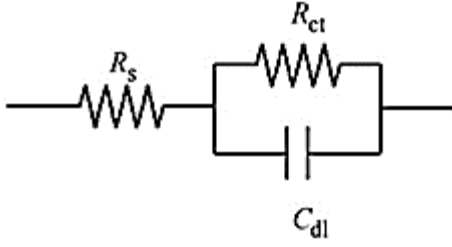


**Şekil 3.7. a.** Bir Sistemin Empedans Vektörü ile Nyquist Eğrisi ve **b.** Eşdeğer Devre Şeması (Bard et al. 1980)



Yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal hücrenin en basit devresi Randles devresi olarak bilinir (Şekil 3.8). Bu devre; bir çözelti direnci ( $R_s$ ), buna seri bağlı olan bir yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ve bu dirence paralel bağlı olan bir çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ) bileşenlerinden oluşur. Randles devresinin toplam empedansı;

$$Z = R_s + (R_{ct}^{-1} + j\omega C_{dl})^{-1} \quad \text{şeklinde formülize edilir.}$$



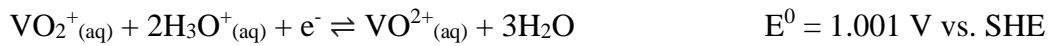
Şekil 3.8. Bir Randles Devresi Bileşenleri (Pyun et al. 2012)

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Vanadyum Bileşiklerinin Elektrokimyası

Üzerinde araştırmalar yapılan ve ticari uygulamaları bulunan, bölüm 2’de çalışma prensipleri özetlenen redoks akış bataryaları (RAB) arasında en yaygın olarak çalışılan ve kullanılan tüm-vanadyum redoks akış bataryası (VRAB) temel olarak, hem anolit hem de katolit bölmesinde farklı yükseltgenme basamağında bulunan vanadyum çözeltilerini içerir. Bu batarya sistemi; farklı türde vanadyum iyonlarının indirgenme-yükseltgenmesi, elektrik enerjisinin kimyasal enerji olarak depolanması ve elektrik enerjisi olarak kullanılmasını mümkün kılar.

Vanadyum; atom numarası 23 olan gümüş gri renğinde, sert yapılı bir geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu [Ar] 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup> şeklinde olan bu metal çözeltilerinde, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (sarı), VO<sup>2+</sup> (mavi), V<sup>3+</sup> (yeşil) ve V<sup>2+</sup> (mor) olmak üzere dört farklı yükseltgenme basamağında farklı renklerdeki iyonları halinde bulunur. Farklı yükseltgenme basamaklarındaki vanadyum iyonlarının yarı hücre standart elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir (Skoog et al. 2009).

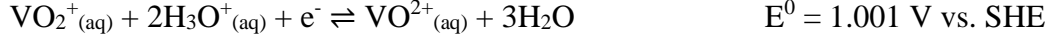


Vanadyum redoks akış batarya hücresinde;

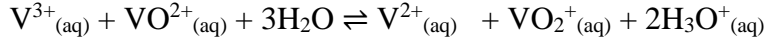
Negatif elektrotta (katot) aşağıdaki tersinir tepkimeye göre şarj sırasında V<sup>3+</sup> iyonları V<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenirken, deşarj sırasında ise V<sup>2+</sup> iyonları V<sup>3+</sup> iyonlarına yükseltgenir.



Pozitif elektrotta (anot) aşağıdaki tersinir tepkimeye göre şarj sırasında  $\text{VO}^{2+}$  iyonları  $\text{VO}_2^+$  iyonlarına yükseltgenirken, deşarj sırasında  $\text{VO}_2^+$  iyonları  $\text{VO}^{2+}$  iyonlarına indirgenmektedir.



Vanadyum redoks akış bataryasında toplam hücre reaksiyonu ise (ileri yönde şarj, geri yönde deşarj);



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{katot}} - E^0_{\text{anot}} = -1.256 \text{ V} \quad \text{şeklinde verilir.}$$

#### 4.2. Vanadyum Çözeltilerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

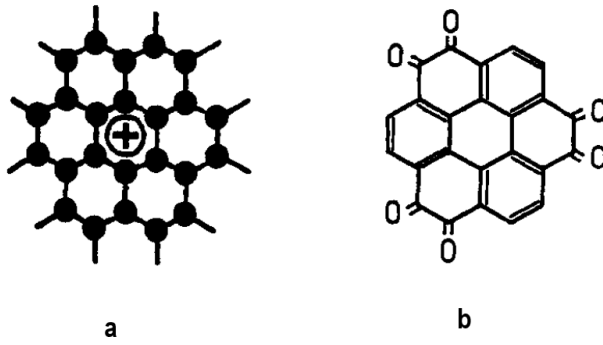
Vanadyum çözeltilerinin indirgenme-yükseltgenme davranışları farklı asit türlerini içeren elektrolit çözeltilerinde, grafit disk elektrot üzerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla farklı derişimlerdeki  $\text{VOSO}_4$ 'ın;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  içerisindeki çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bu asitlerin seçiminde ise endüstriyel olarak kullanım yaygınlığı, bağıl maliyetleri ve vanadyum redoks akış bataryaları için kullanım uygunlukları dikkate alınmıştır.

Grafit elektrot düşük maliyetlidir ve asit içeren sulu çözeltilerde -1.0 V ile 1.5 V (SCE) gibi geniş bir potansiyel aralığında kullanılabilir. Katodik bölgede bağıl olarak büyük hidrojen aşırı gerilimi nedeniyle Pt, Au gibi inert metal elektrotlardan daha negatif gerilimlerde, kaydedilir bir hidrojen gazı oluşumu gözlenmeksizin kullanılabilir. Bu nedenle grafit elektrodun katodik çalışma sınırı -1.0 V civarındadır ve çalışma sırasında daha negatif gerilimlere kaymaktadır. Grafit elektrotların redoks akış bataryalarında kullanılabilmesi bu özelliği ile mümkün olmaktadır.

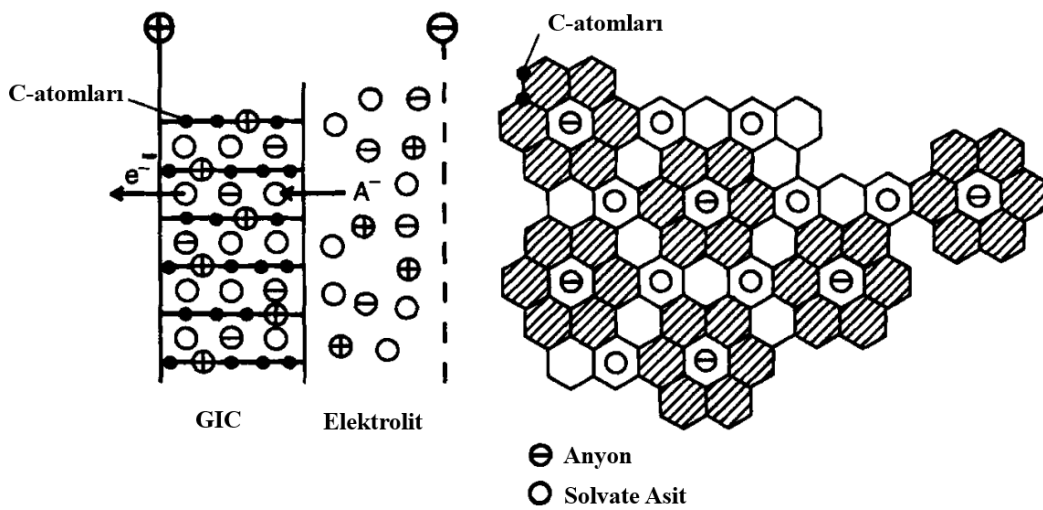
Grafit elektrotlar, asit içeren sulu çözeltilerde yaklaşık 1.5 V'un ötesinde grafit interkalasyon bileşikleri (GIC) oluşturarak yükseltgenme yoluyla bozunmaktadır. Başlangıç basamağında akseptör tipi grafit interkalasyon bileşiklerine (Şekil 4.2) dönüşerek grafit tabakaları dağılmaktadır. Akseptör tipi GIC oluşumu sırasında grafit içerisinde Caronen ( $\text{C}_{24}^+\text{A}^-$ ) yapıları oluşmakta, GIC yapısına asidin anyonuyla ( $\text{A}^-$ ) birlikte yaklaşık 6 solvate asit

molekülü katılmaktadır (Şekil 4.1 a ve b). GIC kimyasal olarak oluşabildiği gibi elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla da oluşmaktadır. Oluşan Caronen ( $C_{24}^+A^-$ ) yapısı bağıl olarak kararlıdır ve katodik yönde gerilim taraması sırasında geri indirgenmesi de mümkündür (Atlung et al. 1987; Fritz 1997; Riidorff et al. 1938).

Elektrokimyasal GIC oluşumu daha yüksek potansiyellerde sulu çözeltide suyun elektrolizi ile birlikte oksijen çıkışına neden olmaktadır. Sonuç olarak grafit Caronen yapısında interkalasyon bileşiklerinin oluşumu ile birlikte Caronen kinon ve o-kinoid yapıda grafit yüzey bileşikleri şeklinde (Şekil 4.1 a ve b) bozunmakta ve elektrokimyasal olarak korozyona uğramaktadır (Fritz 1997; Riidorff et al. 1938).



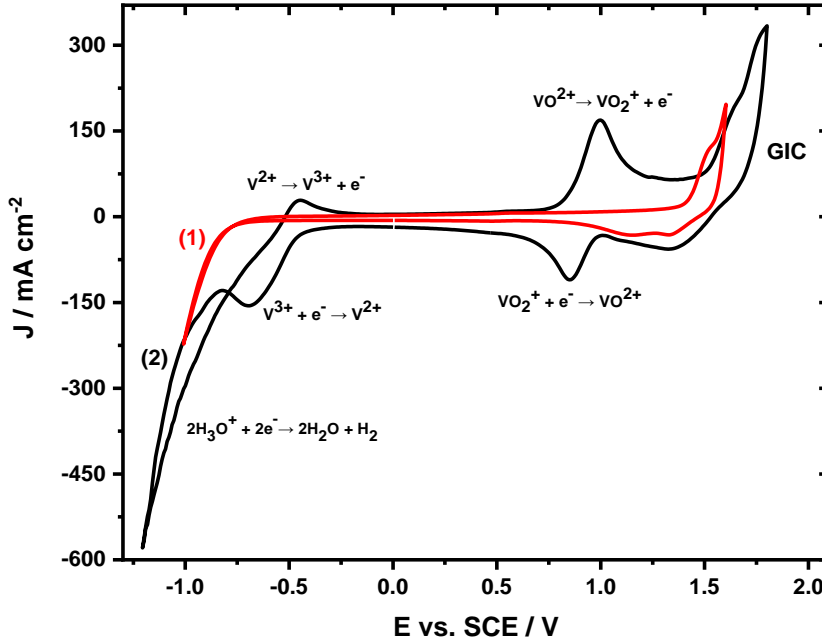
Şekil 4.1. Akseptör Tipi GIC'ler İçin Caronen Modeli a. Caronen Kinon, b. Grafit Üzerindeki o-Kinoid Yüzey Grupları (Fritz 1997)



Şekil 4.2. Grafit İnterkalasyon Bileşiğinin (GIC) Yük Dağılımındaki Yapısal Detaylar; ⊕, ⊖: Solvate Asit Molekülleri, ○: Grafit İnterkalasyon Bileşiği Birinci Aşaması (Elman et al. 1982; René and Alastair 1960)

### 4.3. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

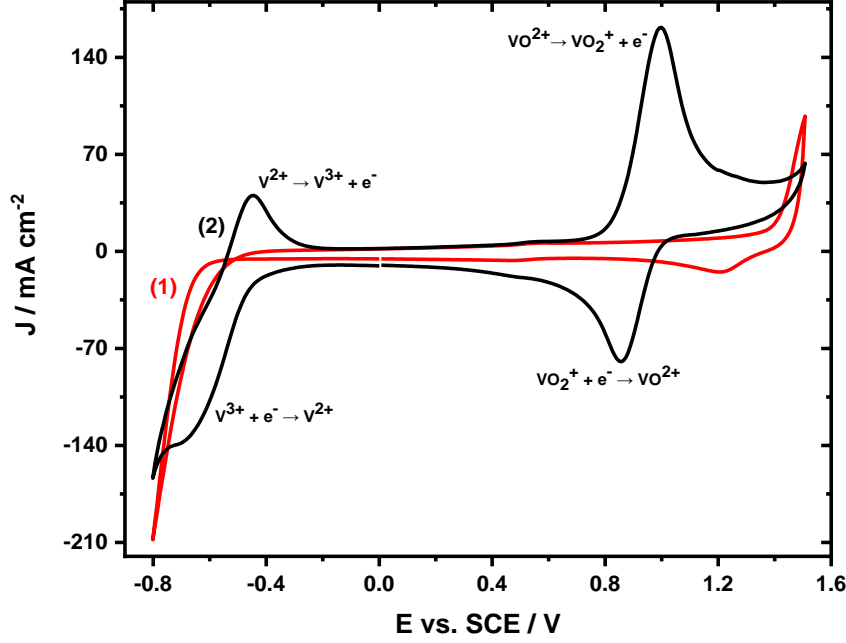
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de (1)'deki eğri ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde grafit elektrot -0.8 V ile 1.5 V arasında kullanılabilir (Şekil 4.4). Bununla birlikte katodik bölgede -0.8 V ile -1.0 V arasında suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.3). Anodik tarafta ise 1.5 V civarında grafitin yükseltgenmesi ve GIC oluşumuna ait akım artışı söz konusudur (Şekil 4.3). Bu voltamogram, grafit elektrodun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde ifade etmektedir.



Şekil 4.3. (1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

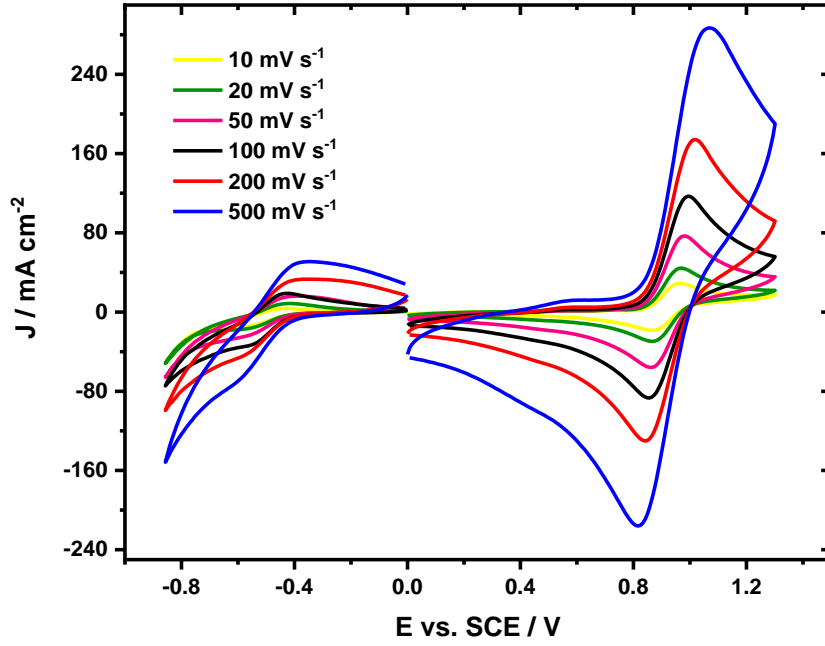
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de (2)'deki eğri ile VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Katodik bölgede -0.61 V'da V<sup>3+</sup> iyonunun V<sup>2+</sup> iyonuna indirgenmesi gözlenirken, geri döngüde oluşan V<sup>2+</sup> iyonunun tekrar V<sup>3+</sup> iyonuna yükseltgenmesi -0.44 V'da gözlenmektedir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 0.99 V'da VO<sup>2+</sup> iyonunun, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.86 V'da VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonunun, VO<sup>2+</sup>

iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir.  $\text{VOSO}_4$  içeren çözeltide 1.5 V ile 1.8 V arasındaki (Şekil 4.3) yükseltgenme akımı, GIC oluşumu nedeniyle oluşmakta; geri döngüde ise 1.5 V'daki zayıf indirgenme akımı, GIC yapısındaki  $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^-$  türünün geri indirgenmesine ait olan kısmi deinterkalasyonu nedeniyle gözlenmektedir.



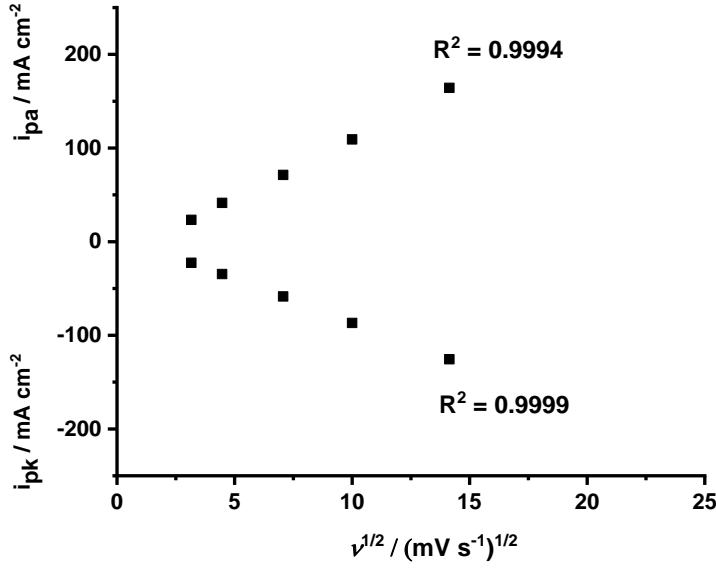
**Şekil 4.4.** (1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Boş Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -0.8 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.5'de  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500  $\text{mV/s}$  değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'daki voltamogramları ile katodik bölgede 0.0 V ile -0.85 V'daki voltamogramları karşılaştırıldığında, anodik bölgedeki akım yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu davranış  $\text{VO}^{2+}$  ve yükseltgenme ürünü olan  $\text{VO}_2^+$  iyonlarının, grafit yüzeyinde anodik potansiyelde oluşan ve oksijen içeren C=O ve C-OH fonksiyonel gruplarıyla etkileşmesi sonucu ortaya çıkan katalitik etkinin bir göstergesidir (Gençten et al. 2016).



**Şekil 4.5.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.85 V Potansiyel Aralığındaki Voltamogramları (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

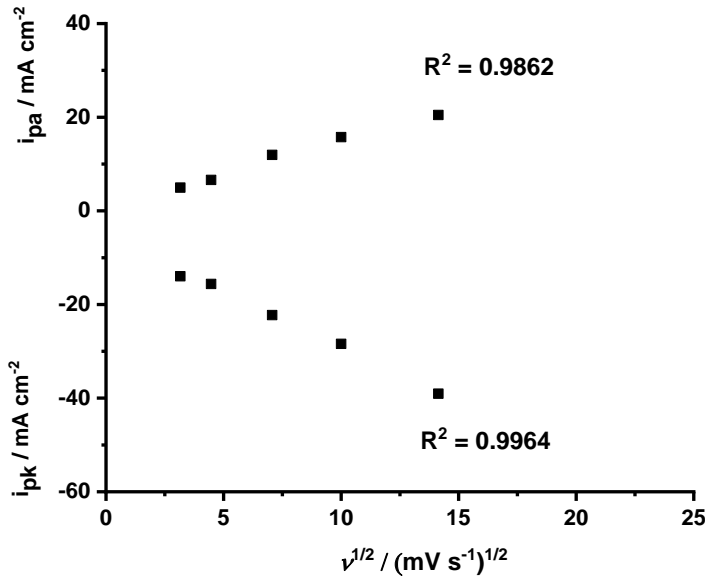
VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $v^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.6'da ileri döngüdeki 0.96 V potansiyeldeki VO<sup>2+</sup> iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{pa}$ ) ve geri döngüdeki 0.87 V potansiyeldeki VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{pk}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir.



**Şekil 4.6.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.7'de  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları içerisinde katodik bölgede 0.0 V ile -0.85 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramlarında bağıl olarak akım yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu aralıkta ileri yöndeki potansiyel taramasında grafit elektrot yüzeyinde  $\text{V}^{3+}$  iyonlarının  $\text{V}^{2+}$  iyonlarına indirgenmesi herhangi bir katalitik etki olmaksızın gerçekleşmektedir. Katodik bölgede 0.0 V ile -0.85 V aralığındaki tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim Şekil 4.7'de -0.60 V potansiyeldeki  $\text{V}^{3+}$  iyonunun indirgenme pik akımı ( $i_{pk}$ ) ve geri döngüdeki -0.47 V potansiyeldeki  $\text{V}^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımı ( $i_{pa}$ ) kullanılarak gösterilmiştir.





**Şekil 4.7.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Alınan Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.85 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.1.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Alınan Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$v^{1/2}$ ( $\text{mV s}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$i_{pk}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ ( $\text{mV}$ )	$E_{pk}$ ( $\text{mV}$ )	$\Delta E_p$ ( $\text{mV}$ )
10	3.16	23	-23	0.97	956	871	85
20	4.47	41	-35	0.84	964	868	96
50	7.07	71	-59	0.82	976	863	113
100	10.00	11	-87	0.80	996	856	140
200	14.14	16	-126	0.70	1012	842	170
500	22.36	27	-186	0.69	1075	818	257

Çizelge 4.1'de VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.5 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.97 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 85 mV gibi düşük bir potansiyel değerine ulaşması,

$VO^{2+}$  iyonunun  $VO_2^+$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltilde grafit elektrot yüzeyinde hemen hemen tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

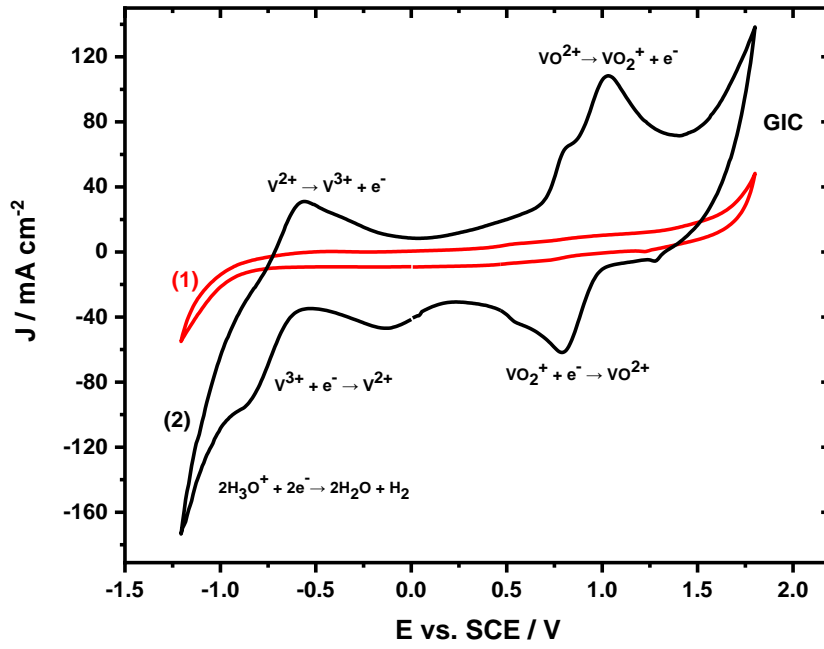
Çizelge 4.2’de  $VOSO_4$ ’ın  $H_2SO_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20,50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.5 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$ ,  $i_{pa}/i_{pk}$ ,  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pa}/i_{pk}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.36 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 127 mV potansiyel değerine ulaşması,  $V^{3+}$  iyonunun  $V^{2+}$  iyonuna indirgenmesinin bu çözeltilde grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

**Çizelge 4.2.**  $VOSO_4$ ’ın  $H_2SO_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.85 V’da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	-14	4.9	0.36	-598	-471	127
20	4.47	-16	6.6	0.42	-589	-426	163
50	7.07	-22	12	0.53	-602	-410	192
100	10.00	-28	16	0.56	-609	-436	273
200	14.14	-39	21	0.52	-676	-382	294
500	22.36	-56	26	0.47	-673	-352	321

#### 4.4. $VOSO_4$ ’ın $H_3PO_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

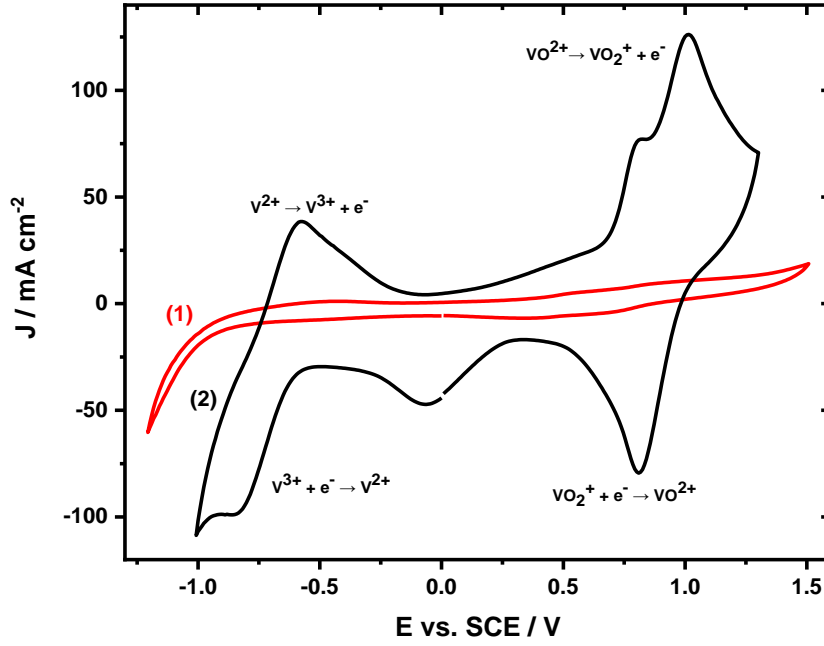
Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da (1)’deki eğri ile  $H_3PO_4$  boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.  $H_3PO_4$  içerisinde grafit elektrot -1.2 V ile 1.5 V arasında kullanılabilir (Şekil 4.9). Bununla birlikte katodik bölgede -1.0 V ile -1.2 V arasında suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.8). Anodik bölgede ise 1.5 V civarında grafitin yükseltgenmesi ve GIC oluşumuna ait akım artışı söz konusudur (Şekil 4.8). Bu voltamogram, grafit elektrodun  $H_3PO_4$  çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde ifade etmektedir.



**Şekil 4.8.** (1) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  (C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da (2)'deki eğri ile VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 0.98 V'da VO<sup>2+</sup> iyonunun, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.83 V'da VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonunun, VO<sup>2+</sup> iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide 1.5 V ile 1.8 V arasındaki (Şekil 4.8) yükseltgenme akımı, GIC oluşumu nedeniyle oluşmakta; geri döngüde ise 1.5 V'daki zayıf indirgenme akımı, GIC yapısındaki C<sub>24</sub><sup>+</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> türünün geri indirgenmesine ait olan kısmı deinterkalasyonu nedeniyle gözlenmektedir.

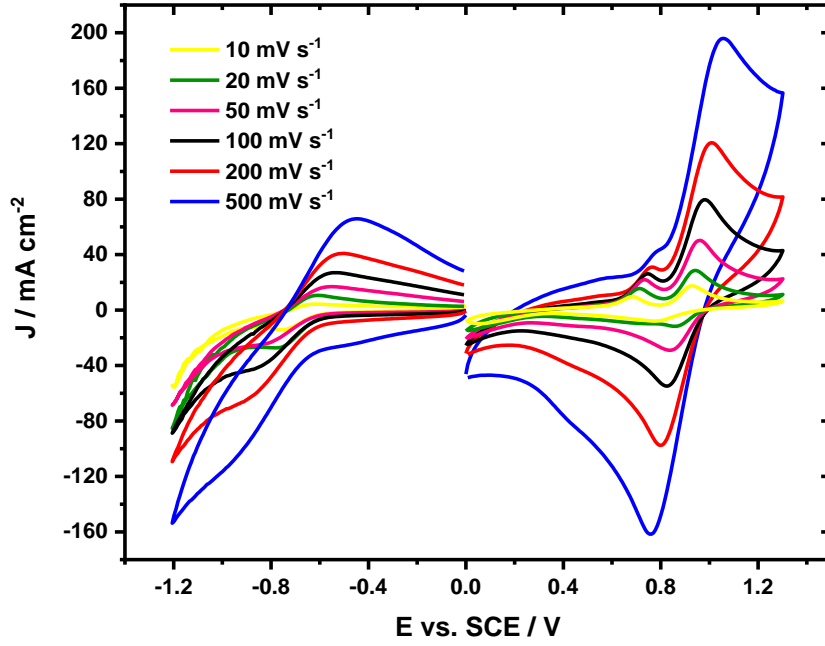
Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da (2)'deki eğri ile belirtilen VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramlarında 0.68 V'da gözlenen omuz, VO<sup>2+</sup> iyonunun VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenme ve geri döngüde VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonunun VO<sup>2+</sup> iyonuna geri indirgenmesi sırasında ürünlerin grafit yüzeye adsorpsiyonu nedeniyle gözlenmektedir. Ayrıca geri döngüde VO<sup>2+</sup> iyonunun V<sup>3+</sup> iyonuna tersinmez indirgenmesine ait 0.4 V ile -0.2 V potansiyel arasında geniş band görülmektedir.



**Şekil 4.9.** (1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Boş Çözeltisinin -1.2 V ile 1.5 V ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.3 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

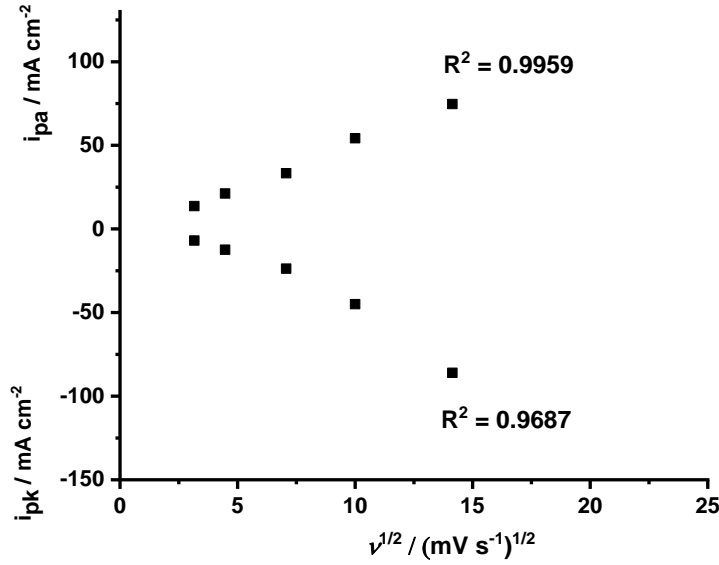
Şekil 4.10'da  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'daki voltamogramları incelendiğinde 0.68 V civarındaki omuz pik özellikle düşük tarama hızlarında daha belirgin olarak yükseltgenme ürününün grafit yüzeye adsorbsiyonu nedeniyle gözlenmektedir.

Şekil 4.10'da  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'daki voltamogramlarında özellikle düşük tarama hızlarında daha belirgin olarak; yükseltgenme ürününün grafit yüzeye adsorbsiyonu nedeniyle görünen 0.68 V civarındaki omuz piki akım yoğunluğunun, tarama hızları ( $\nu$ ) ve tarama hızlarının kareköküne ( $\nu^{1/2}$ ) karşı çizilen grafiklerde (EK 1) ayırt edici herhangi bir doğrusal korelasyon elde edilememiştir. Bu nedenle sadece düşük tarama hızlarında belirgin olarak gözlenebilen bu ön pikin; yükseltgenme ürünlerinin adsorbsiyonuna ait olduğuna karar verilmiştir.



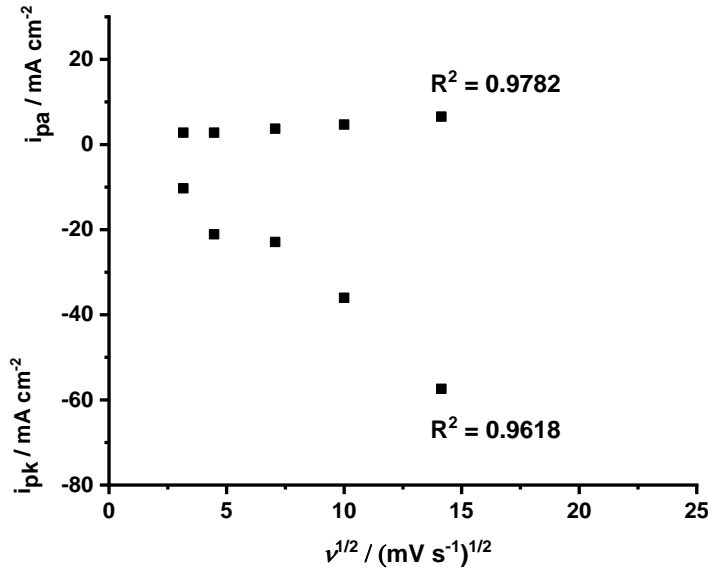
**Şekil 4.10.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki Farklı Tarama Hızlarında Çözeltisinin Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'daki Voltamogramları ( $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki çözeltisinin anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $v^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.11'de ileri döngüdeki 0.92 V potansiyeldeki  $\text{VO}^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{\text{pa}}$ ) ve geri döngüdeki 0.89 V potansiyeldeki  $\text{VO}_2^+$  ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{\text{pk}}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir.



**Şekil 4.11.**  $\text{VO}_2^+$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{PO}_4 = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.12'de  $\text{VO}_2^+$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile 10, 20, 50, 100, 200 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları içerisinde katodik bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da alınan dönüşümlü voltamogramlarında bağıl olarak akım yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu aralıkta ileri yöndeki potansiyel taramasında grafit elektrot yüzeyinde  $\text{V}^{3+}$  iyonlarının  $\text{V}^{2+}$  iyonlarına indirgenmesi herhangi bir katalitik etki olmaksızın gerçekleşmektedir. Katodik bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim Şekil 4.12'de -0.76 V potansiyeldeki  $\text{V}^{3+}$  iyonunun indirgenme pik akımı ( $i_{pk}$ ) ve geri döngüdeki -0.61 V potansiyeldeki  $\text{V}^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımı ( $i_{pa}$ ) kullanılarak gösterilmiştir.



**Şekil 4.12.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.3.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}, C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$v^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pk}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	14	-6.9	0.51	922	877	55
20	4.47	21	-12	0.59	940	855	85
50	7.07	33	-24	0.71	959	836	123
100	10.00	54	-45	0.83	981	825	156
200	14.14	75	-86	1.15	1007	807	200
500	22.36	124	-125	1.01	1051	780	271

Çizelge 4.3'de VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.10 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.51 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 55 mV gibi düşük bir potansiyel değerine ulaşması,

$\text{VO}^{2+}$  iyonunun  $\text{VO}_2^+$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

Çizelge 4.4’de  $\text{VOSO}_4$ ’ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.10 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$ ,  $i_{pa}/i_{pk}$ ,  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pa}/i_{pk}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.26 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 152 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{V}^{3+}$  iyonunun  $\text{V}^{2+}$  iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

**Çizelge 4.4.**  $\text{VOSO}_4$ ’ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V’da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

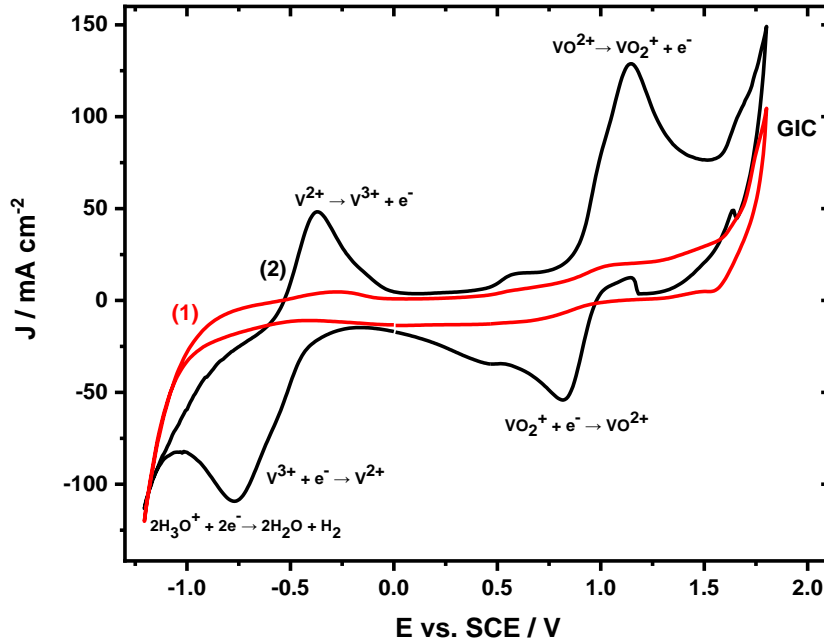
$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	-10	2.7	0.26	-758	-606	152
20	4.47	-21	2.8	0.13	-785	-601	184
50	7.07	-23	3.7	0.16	-867	-548	319
100	10.00	-36	4.7	0.13	-869	-534	335
200	14.14	-57	6.6	0.12	-959	-504	455
500	22.36	-65	5.6	0.09	-954	-449	505

#### 4.5. $\text{VOSO}_4$ ’ın $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de (1)’deki eğri ile  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  içerisinde grafit elektrot -0.8 V ile 1.5 V arasında kullanılabilir (Şekil 4.14). Bununla birlikte katodik bölgede -0.8 V ile -1.0 V arasında suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.13). Anodik bölgede ise 1.5 V civarında grafitin yükseltgenmesi ve GIC oluşumuna ait akım artışı söz konusudur (Şekil 4.13). Bu

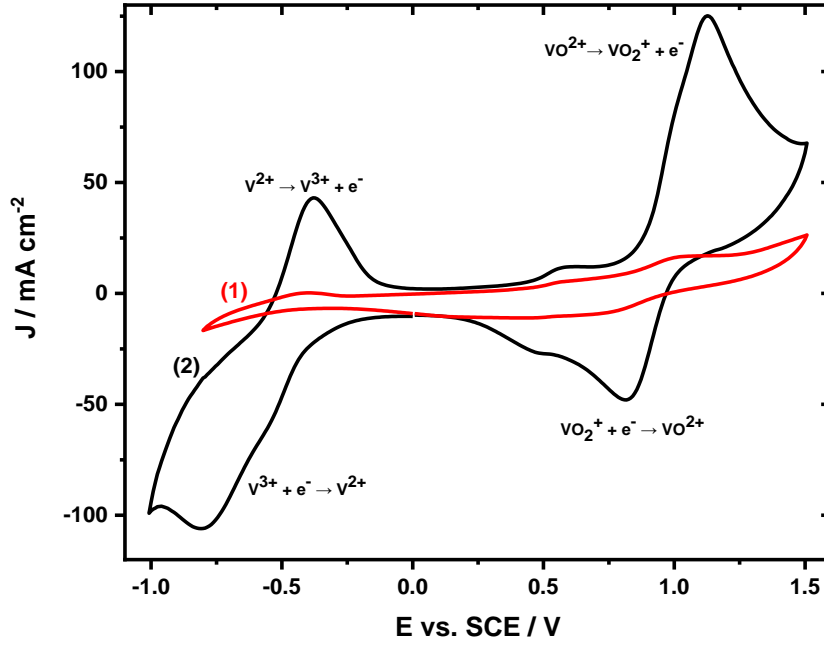


voltamogram, grafit elektrodun  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde ifade etmektedir.



**Şekil 4.13.** (1)  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  Boş Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

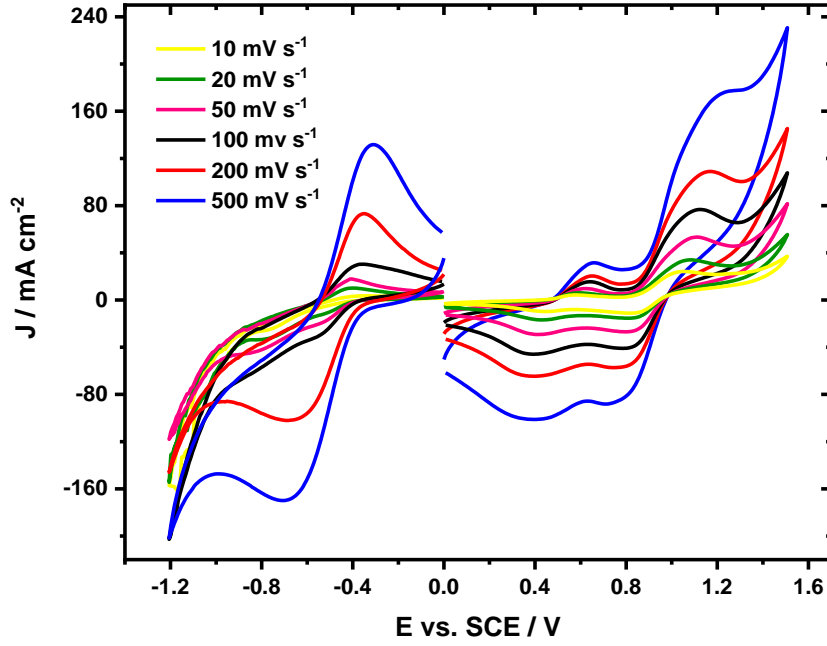
Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de (2)'deki eğri ile  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir  $\text{VOSO}_4$  içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 1.22 V'da  $\text{VO}^{2+}$  iyonunun,  $\text{VO}_2^+$  iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.79 V'da  $\text{VO}_2^+$  iyonunun,  $\text{VO}^{2+}$  iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir.  $\text{VOSO}_4$  içeren çözeltide 1.5 V ile 1.8 V arasındaki (Şekil 4.13) yükseltgenme akımı, GIC oluşumu nedeniyle oluşmakta; geri döngüde ise 1.5 V'daki zayıf indirgenme akımı, GIC yapısındaki  $\text{C}_{24}^+\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  türünün geri indirgenmesine ait olan kısmı deinterkalasyonu nedeniyle gözlenmektedir.



**Şekil 4.14.** (1) CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H Boş Çözeltisinin -0.8 V ile 1.5 V ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

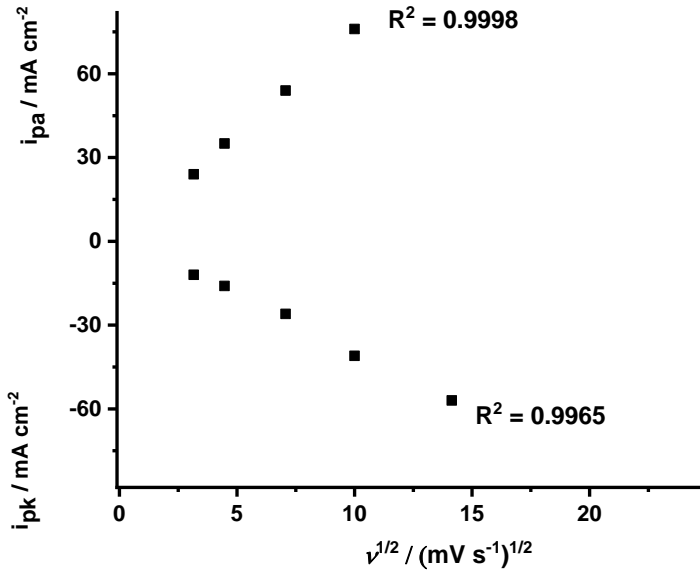
Şekil 4.15'de VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.5 V'daki voltamogramları ile farklı tarama hızlarında katodik bölgede 0.0 V ile -1.2 V'daki voltamogramları karşılaştırıldığında, akım yoğunluklarında farklılık gözlenmemektedir.

Şekil 4.15'de verilen voltamogramlarda; anodik bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $\nu^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.16'da ileri döngüdeki 1.05 V potansiyeldeki VO<sup>2+</sup> iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{\text{pa}}$ ) ve geri döngüdeki 0.82 V potansiyeldeki VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{\text{pk}}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir. Ayrıca H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltilerinde olduğu gibi geri döngüde VO<sup>2+</sup> iyonunun V<sup>3+</sup> iyonununa tersinmez yükseltgenmesine ait 0.4 V ile 0.7 V arasında ve geri döngüde 0.6 V ile 0.0 V arasında geri indirgenmesi gözlenmektedir.

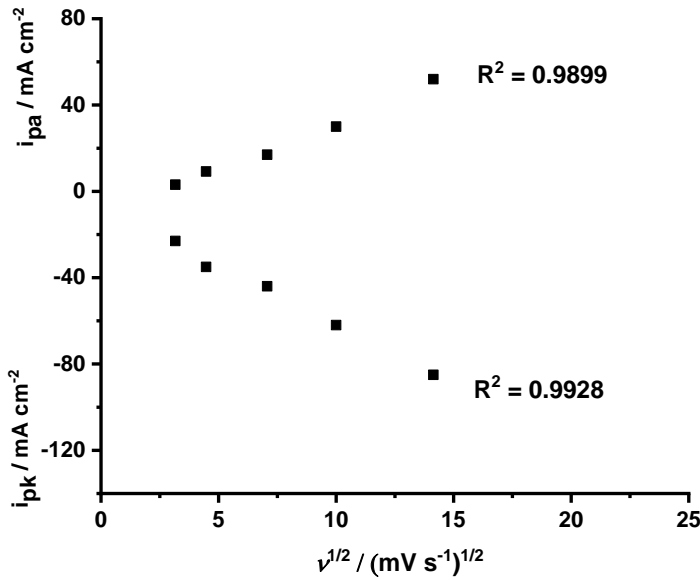


**Şekil 4.15.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.15'de  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200 mV/s değerlerinde tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları içerisinde katodik bölgede 0.0 V ile -1.2 V'daki voltamogramlarında tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim Şekil 4.17'de -0.78 V potansiyeldeki  $\text{V}^{3+}$  iyonunun indirgenme pik akımı ( $i_{\text{pk}}$ ) ve geri döngüdeki -0.32 V potansiyeldeki  $\text{V}^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımı ( $i_{\text{pa}}$ ) kullanılarak gösterilmiştir.



**Şekil 4.16.**  $\text{VO}_2^+$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 4.17.**  $\text{VO}_2^+$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.5'**de  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları **Şekil 4.17** üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.56 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 234 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{VO}^{2+}$  iyonunun  $\text{VO}_2^+$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

**Çizelge 4.5.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pk}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	24	-12	0.50	1049	815	234
20	4.47	35	-16	0.46	1082	810	272
50	7.07	54	-26	0.48	1106	790	316
100	10.00	76	-41	0.54	1223	787	436
200	14.14	108	-57	0.53	1241	750	491
500	22.36	170	-71	0.42	1265	710	555

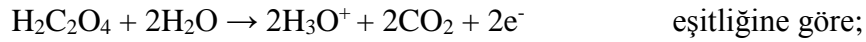
**Çizelge 4.6.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.2 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	-23	3.1	0.13	-783	-319	464
20	4.47	-35	9.2	0.27	-827	-399	428
50	7.07	-44	17	0.39	-864	-408	456
100	10.00	-62	30	0.49	-860	-358	502
200	14.14	-85	52	0.61	-684	-352	332
500	22.36	-135	93	0.69	-708	-310	398

Çizelge 4.6’da  $\text{VOSO}_4$ ’ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.15 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$ ,  $i_{pa}/i_{pk}$ ,  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pa}/i_{pk}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.13 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 464 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{V}^{3+}$  iyonunun  $\text{V}^{2+}$  iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

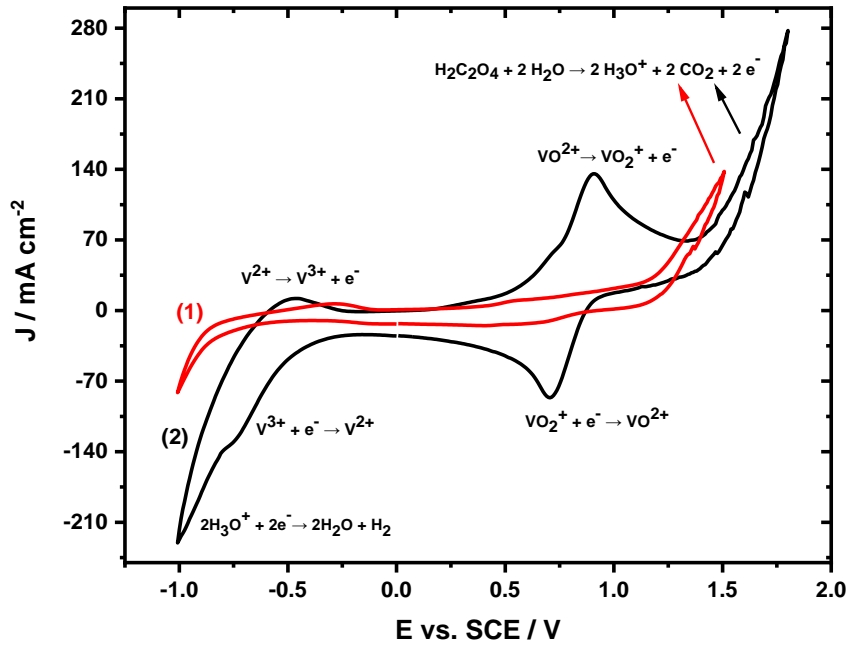
#### 4.6. $\text{VOSO}_4$ ’ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da (1)’deki eğri ile  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içerisinde grafit elektrot -1.0 V ile 1.4 V potansiyelleri arasında kullanılabilir (Şekil 4.19). Bununla birlikte katodik bölgede -1.0 V ile -1.2 V arasında suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.18). Ayrıca anodik bölgede ise 1.5 V civarında  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ’ın



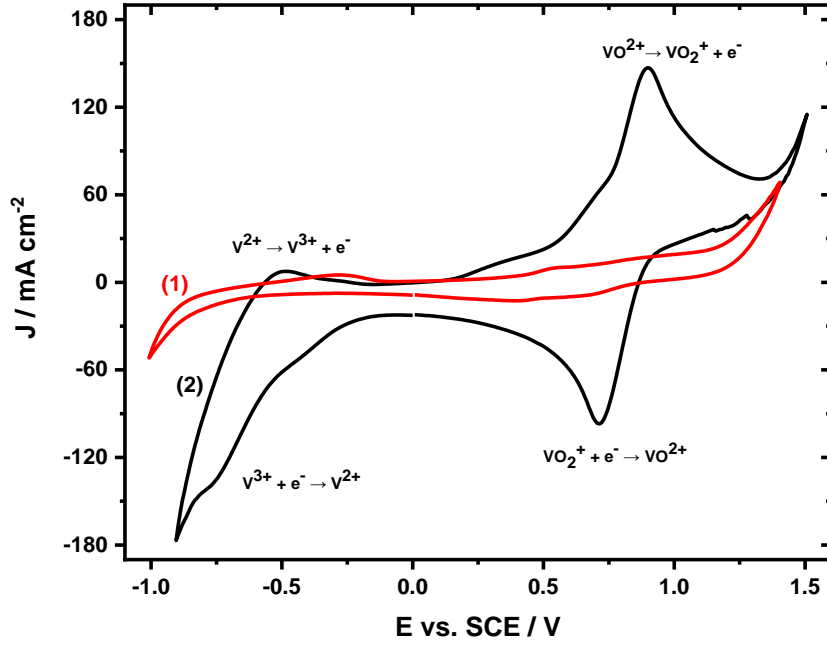
elektrokimyasal yükseltgenmesine ait akım artışı söz konusudur (Şekil 4.18). Oksalik asit elektroyükseltgenme esnasında parçalanarak  $\text{CO}_2$  açığa çıkarmaktadır. Eğer çözeltide  $\text{VO}_2^+$  (V(V)) iyonları (sarı renkli) elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla elde edilip üzerine  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  eklenirse hem gaz çıkışı ( $\text{CO}_2$ ) hem de  $\text{VO}_2^+$ ’ın  $\text{VO}^{2+}$  (V(IV))’e dönüşümü nedeniyle mavi renkli bir çözelti oluşmaktadır.

Şekil 4.18’deki voltamogram, grafit elektrodun  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde göstermektedir.

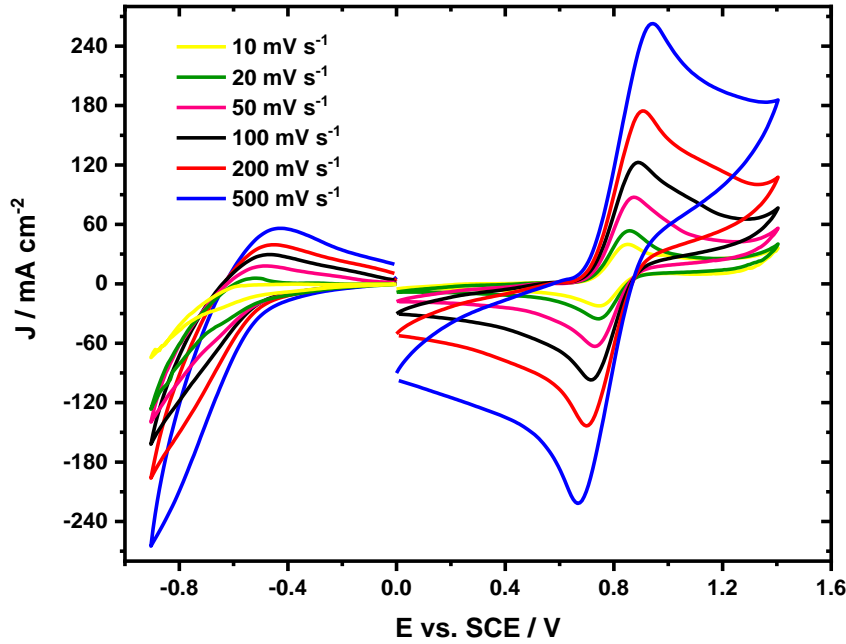


**Şekil 4.18.** (1)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  Boş Çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da (2)'deki eğri ile  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir  $\text{VOSO}_4$  içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 0.89 V'da  $\text{VO}^{2+}$  iyonunun,  $\text{VO}_2^+$  iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.72 V'da  $\text{VO}_2^+$  iyonunun,  $\text{VO}^{2+}$  iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir.  $\text{VOSO}_4$  içeren çözeltide 1.5 V ile 1.8 V arasındaki (Şekil 4.18) yükseltgenme akımı,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in elektrokimyasal yükseltgenmesi nedeniyle oluşmakta; geri döngüde ise 1.5 V'daki zayıf indirgenme akımı,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in elektrokimyasal indirgenmesi nedeniyle gözlenmektedir.



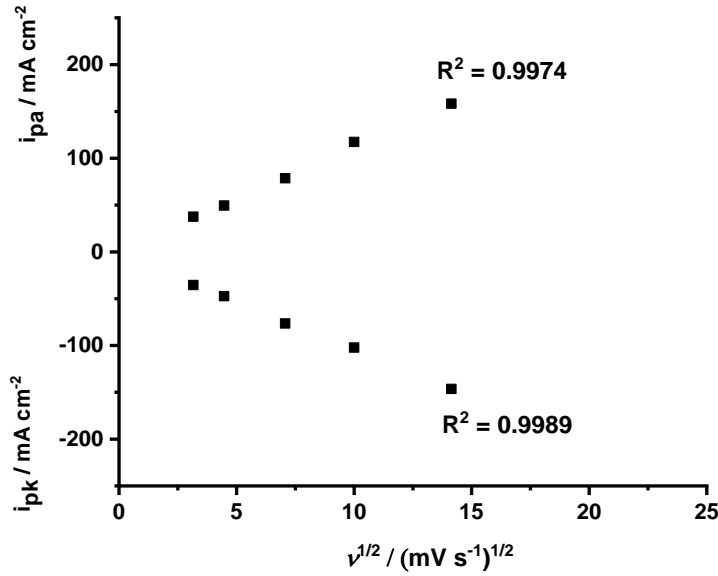
**Şekil 4.19.** (1)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  Boş Çözeltisinin -1.0 V ile 1.4 V ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -0.9 V ile 1.5 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 4.20.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.4 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.9 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



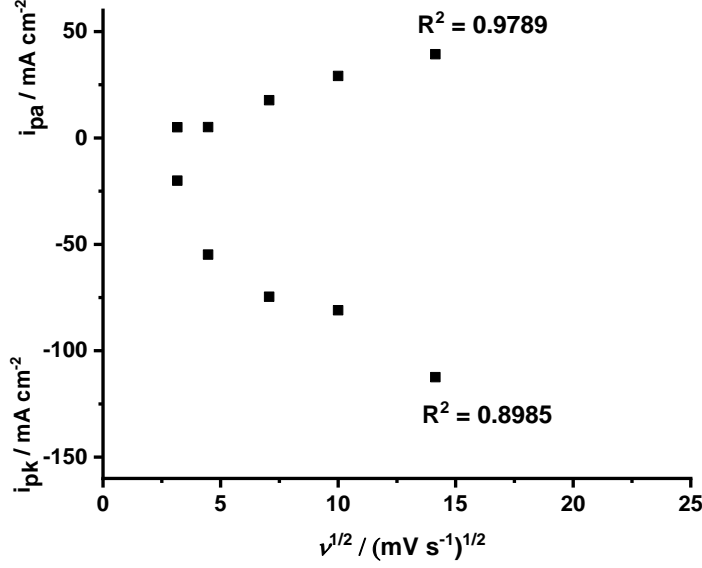
VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin, anodik bölgede 0.0 V ile 1.4 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $v^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.21'de ileri döngüdeki 0.85 V potansiyeldeki VO<sup>2+</sup> iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{pa}$ ) ve geri döngüdeki 0.75 V potansiyeldeki VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{pk}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir.



**Şekil 4.21.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.4 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'ye Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 mV s^{-1}$  ( $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 M, C_{VOSO_4} = 0.5 M$ )

Şekil 4.22'de VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları içerisinde katodik bölgede 0.0 V ile -0.9 V'daki voltamogramlarında bağıl olarak akım yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu aralıkta ileri yöndeki potansiyel taramasında grafit elektrot yüzeyinde V<sup>3+</sup> iyonlarının V<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenmesi herhangi bir katalitik etki olmaksızın gerçekleşmektedir. Katodik bölgede 0.0 V ile -0.9 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim Şekil 4.22'de -0.68 V potansiyeldeki V<sup>3+</sup> iyonunun indirgenme pik akımı ( $i_{pk}$ )

ve geri döngüdeki -0.54 V potansiyeldeki  $V^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımı ( $i_{pa}$ ) kullanılarak gösterilmiştir.



**Şekil 4.22.**  $VOSO_4$ 'ın  $H_2C_2O_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.9V Aralığında Farklı Tarama Hızlarında Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.7.**  $VOSO_4$ 'ın  $H_2C_2O_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.4 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{H_2C_2O_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$v^{1/2}$ ( $\text{mV s}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$i_{pk}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ ( $\text{mV}$ )	$E_{pk}$ ( $\text{mV}$ )	$\Delta E_p$ ( $\text{mV}$ )
10	3.16	38	-35	0.94	849	745	104
20	4.47	50	-47	0.96	854	741	113
50	7.07	79	-76	0.97	867	730	137
100	10.00	117	-102	0.87	886	717	169
200	14.14	158	-146	0.92	907	698	209
500	22.36	227	-220	0.97	939	669	270

**Çizelge 4.7'**de  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları **Şekil 4.20** üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.94 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 104 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{VO}^{2+}$  iyonunun  $\text{VO}_2^+$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

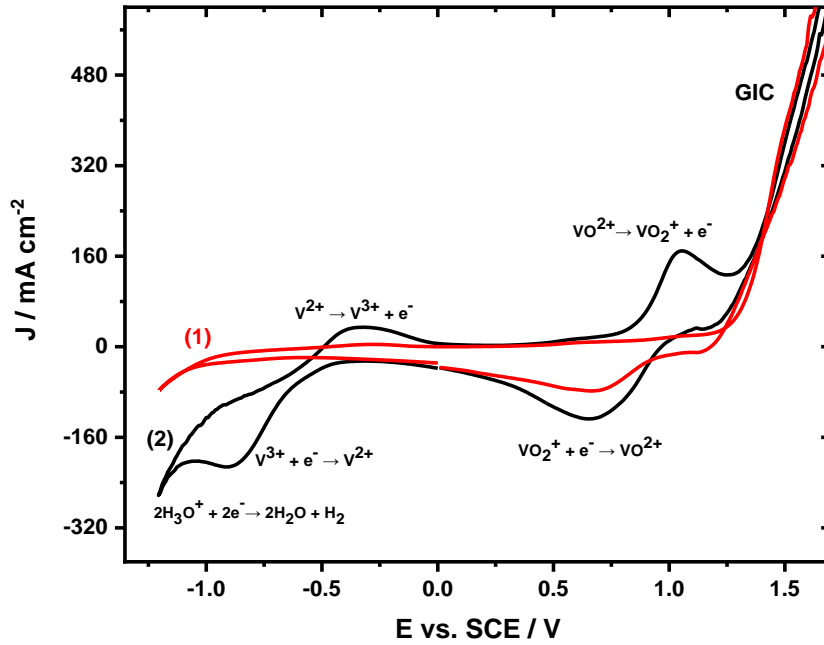
**Çizelge 4.8'**de  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları **Şekil 4.20** üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$ ,  $i_{pa}/i_{pk}$ ,  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pa}/i_{pk}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.24 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 147 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{V}^{3+}$  iyonunun  $\text{V}^{2+}$  iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

**Çizelge 4.8.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.9 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	-20	4.9	0.24	-682	-535	147
20	4.47	-55	5.1	0.09	-758	-521	237
50	7.07	-75	17	0.24	-765	-478	287
100	10.00	-81	29	0.36	-790	-469	321
200	14.14	-112	39	0.35	-801	-455	346
500	22.36	-172	56	0.33	-810	-425	385

#### 4.7. VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

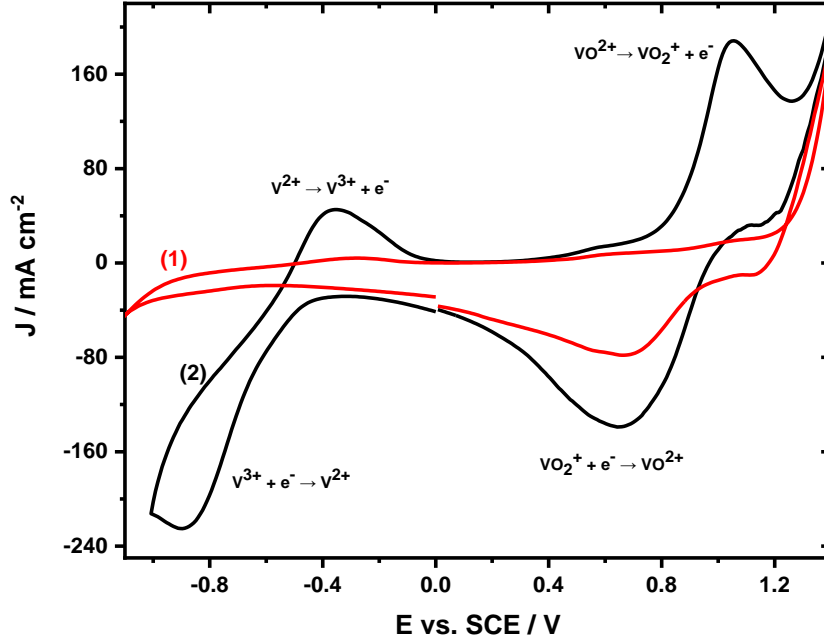
Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de (1)'deki eğri ile HCl boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. HCl içerisinde grafit elektrot -1.0 V ile 1.4 V potansiyel arasında kullanılabilir (Şekil 4.24). Bununla birlikte katodik bölgede -1.0 V ile -1.2 V arasında suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.23). Anodik bölgede ise 1.4 V civarında grafitin yükseltgenmesi ve GIC oluşumuna ait akım artışı söz konusudur (Şekil 4.23). Bu voltamogram, grafit elektrodun HCl çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde ifade etmektedir.



Şekil 4.23. (1) HCl Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.7 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

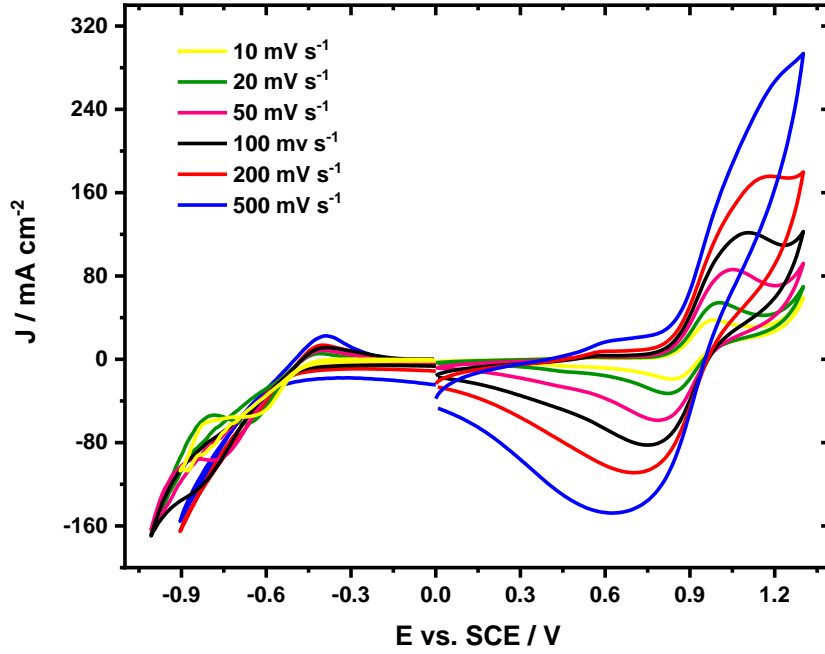
Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de (2)'deki eğri ile VOSO<sub>4</sub>'ın HCl içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir. VOSO<sub>4</sub>'ın HCl içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 1.11 V'da VO<sup>2+</sup> iyonunun, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.75 V'da VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonunun, VO<sup>2+</sup> iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide 1.4 V ile 1.7 V arasındaki (Şekil 4.23) yükseltgenme akımı, GIC oluşumu nedeniyle oluşmakta; geri

döngüde ise 1.4 V'daki zayıf indirgenme akımı, GIC yapısındaki  $C_{24}^+Cl^-$  türünün geri indirgenmesine ait olan kısmı deinterkalasyonu nedeniyle gözlenmektedir.



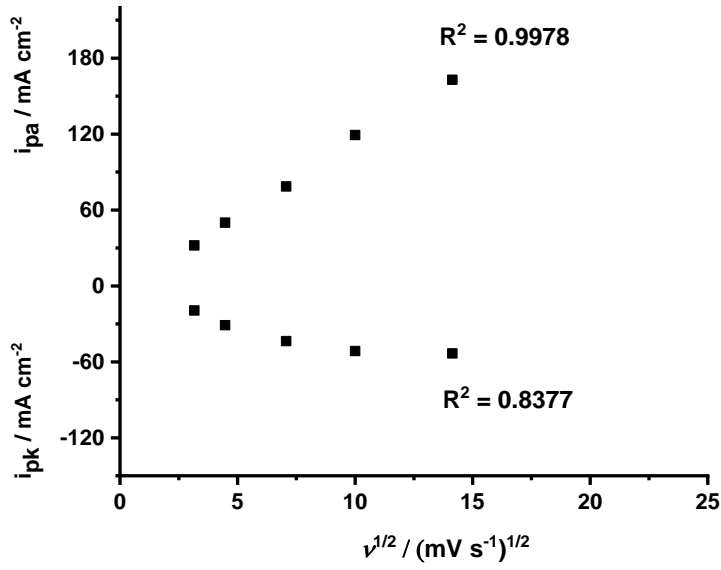
**Şekil 4.24.** (1) HCl Boş Çözeltisinin ve (2)  $VOSO_4$ 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.4 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{HCl} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{VOSO_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.25'de  $VOSO_4$ 'ın HCl içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.  $VOSO_4$ 'ın HCl içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'daki voltamogramları ile farklı tarama hızlarında katodik bölgede 0.0 V ile -1.0 V'daki voltamogramları karşılaştırıldığında, anodik bölgedeki akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir.

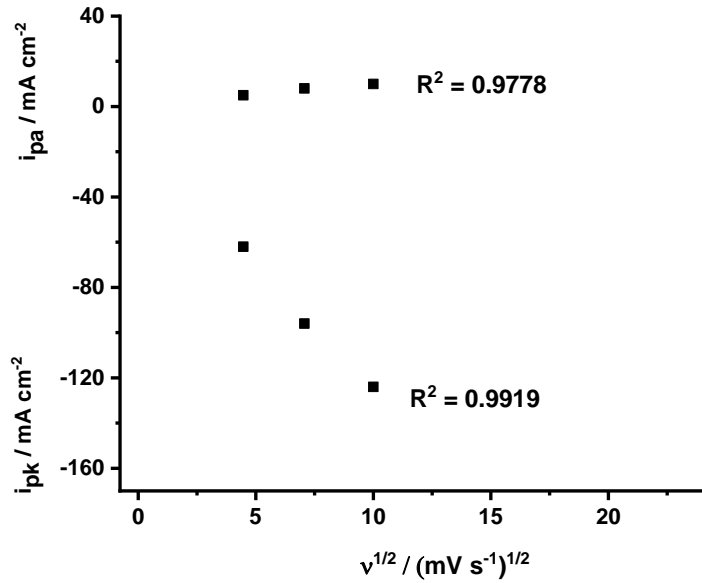


**Şekil 4.25.**  $\text{VO}_2^+$ 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.0 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )

$\text{VO}_2^+$ 'ın HCl içerisindeki çözeltisinin anodik bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $v^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.26'da ileri döngüdeki 0.98 V potansiyeldeki  $\text{VO}_2^+$  iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{\text{pa}}$ ) ve geri döngüdeki 0.85 V potansiyeldeki  $\text{VO}_2^+$  ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{\text{pk}}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir.



**Şekil 4.26.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 4.27.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.0 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Çizelge 4.9’da  $\text{VO}_2^+$ ’ın HCl içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.25 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru 0.60 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 132 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{VO}_2^+$  iyonunun  $\text{VO}^{2+}$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

**Çizelge 4.9.**  $\text{VO}_2^+$ ’ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V’da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pk}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	32	-19	0.60	981	849	132
20	4.47	50	-31	0.62	994	822	172
50	7.07	79	-44	0.56	1050	799	251
100	10.00	119	-51	0.43	1106	751	355
200	14.14	163	-53	0.33	1173	697	474
500	22.36	234	-39	0.17	1182	623	559

Çizelge 4.10’da  $\text{VO}_2^+$ ’ın HCl içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.25 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru ölçülemeyen değerlere yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 244 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{VO}_2^+$  iyonunun  $\text{VO}^{2+}$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot neredeyse tersinmez bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir. Bu nedenle bazı tarama hızlarında pik akımı ve gerilim değerleri ölçülememiştir.



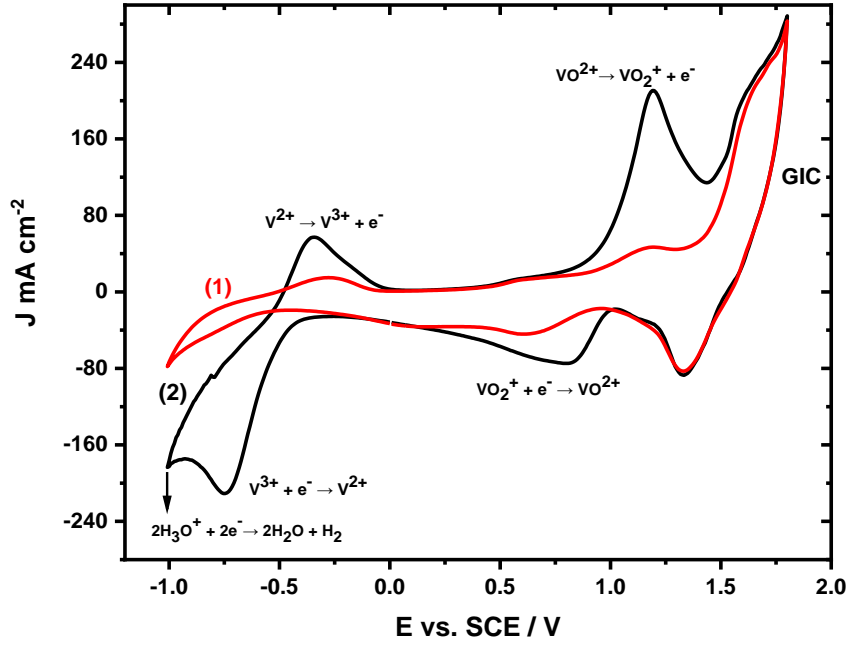
**Çizelge 4.10.** VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -1.0 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO4</sub> = 0.5 M)

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	-54	-	-	-624	-380	244
20	4.47	-62	5	0.080	-660	-410	250
50	7.07	-96	8	0.083	-790	-390	400
100	10.00	-124	10	0.081	-840	-390	450
200	14.14	-	-	-	-	-	-
500	22.36	-	-	-	-	-	-

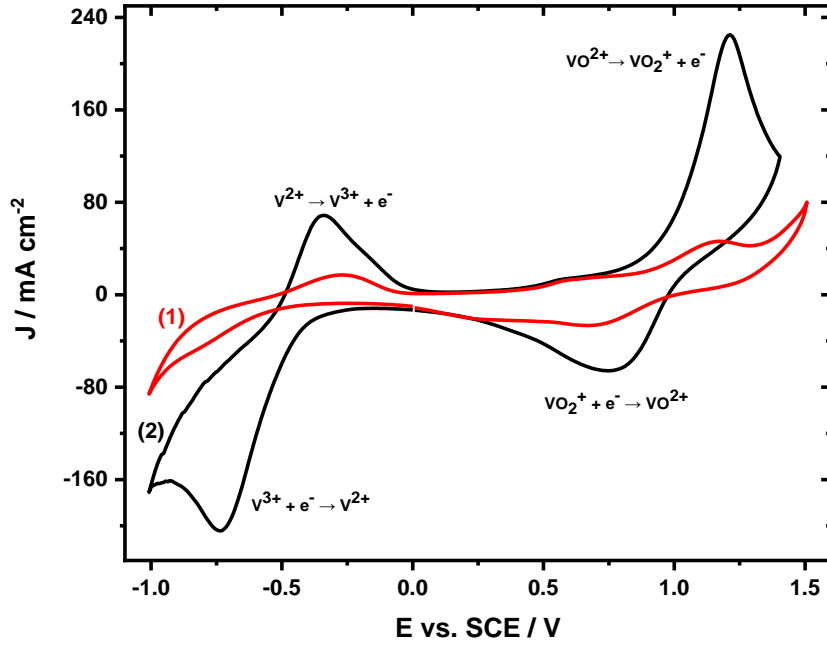
#### 4.8. VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da (1)'deki eğri ile HClO<sub>4</sub> boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. HClO<sub>4</sub> içerisinde grafit elektrot -1.0 V ile 1.5 V potansiyel arasında kullanılabilir (Şekil 4.29). Bununla birlikte katodik bölgede -1.0 V'un ilerisinde suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.28). Anodik bölgede ise 1.6 V civarında grafitin yükseltgenmesi ve GIC oluşumuna ait akım artışı söz konusudur (Şekil 4.28). Bu voltamogram, grafit elektrodun HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde ifade etmektedir.

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da (2)'deki eğri ile VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir. VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 1.17 V'da VO<sup>2+</sup> iyonunun, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.75 V'da VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonunun, VO<sup>2+</sup> iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide 1.6 V ile 1.8 V arasındaki (Şekil 4.29) yükseltgenme akımı, GIC oluşumu nedeniyle oluşmakta; geri döngüde ise 1.6 V'daki zayıf indirgenme akımı, GIC yapısındaki C<sub>24</sub><sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> türünün geri indirgenmesine ait olan kısmı deinterkalasyonu nedeniyle gözlenmektedir.



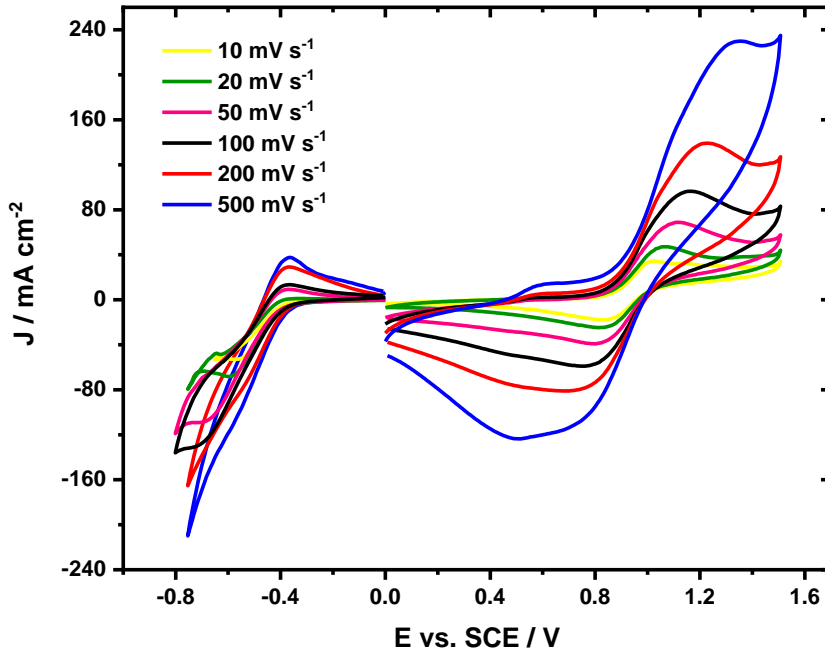
Şekil 4.28. (1) HClO<sub>4</sub> Boş Çözeltisinin ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



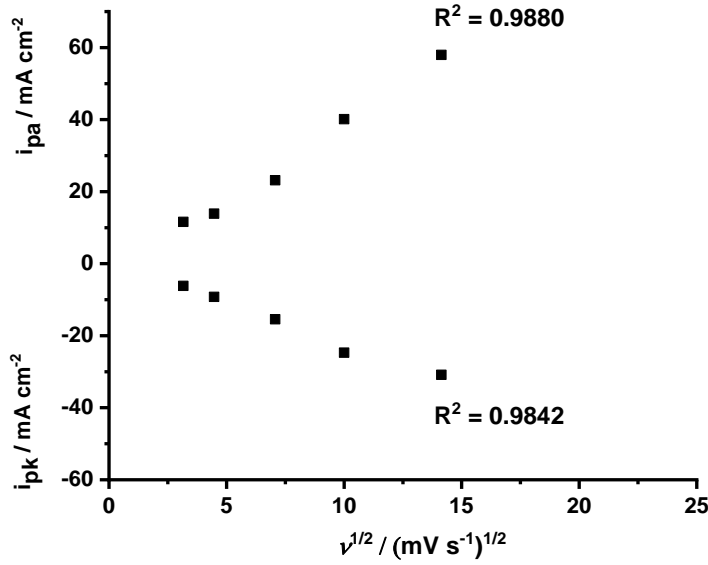
Şekil 4.29. (1) HClO<sub>4</sub> Boş Çözeltisinin -1.0 V ile 1.5 V ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.0 V ile 1.4 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.30'da  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{HClO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500  $\text{mV/s}$  değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{HClO}_4$  içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.5 V'daki voltamogramları ile farklı tarama hızlarında katodik bölgede 0.0 V ile -0.8 V'daki voltamogramları karşılaştırıldığında, anodik bölgedeki akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir.

Anodik bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $v^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.31'de ileri döngüdeki 1.02 V potansiyeldeki  $\text{VO}^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{pa}$ ) ve geri döngüdeki 0.83 V potansiyeldeki  $\text{VO}_2^+$  ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{pk}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir.

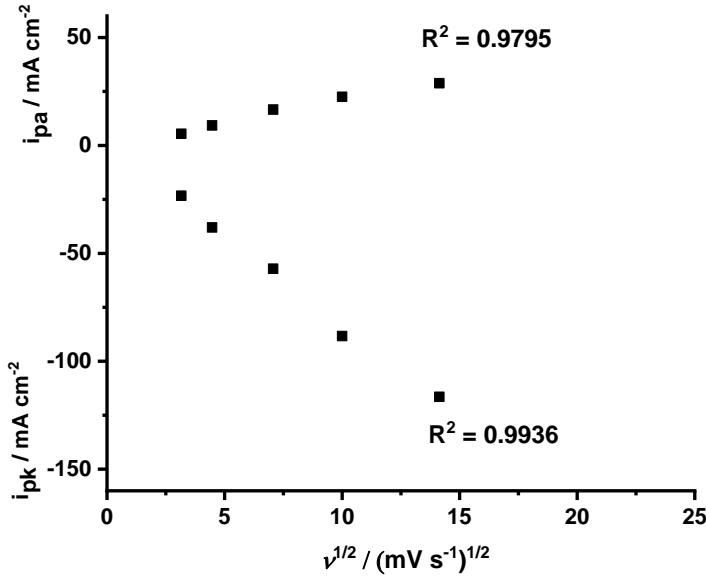


Şekil 4.30.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{HClO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V, Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.8 V'daki Voltamogramları ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 4.31.**  $\text{VO}_2^+$ 'ın  $\text{HClO}_4$  içerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.32'de  $\text{VO}_2^+$ 'ın  $\text{HClO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları içerisinde katodik bölgede 0.0 V ile -0.8 V'daki voltamogramlarında bağıl olarak akım yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu aralıkta ileri yöndeki potansiyel taramasında grafit elektrot yüzeyinde  $\text{V}^{3+}$  iyonlarının  $\text{V}^{2+}$  iyonlarına indirgenmesi herhangi bir katalitik etki olmaksızın gerçekleşmektedir. Katodik bölgede 0.0 V ile -0.8 V'daki tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim Şekil 4.32'de -0.56 V potansiyelindeki  $\text{V}^{3+}$  iyonunun indirgenme pik akımı ( $i_{pk}$ ) ve geri döngüdeki -0.34 V potansiyelindeki  $\text{V}^{2+}$  iyonunun yükseltgenme pik akımı ( $i_{pa}$ ) kullanılarak gösterilmiştir.



**Şekil 4.32.** VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.8 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.11.** VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$v^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pk}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	12	-6.2	0.53	1024	831	183
20	4.47	14	-9.2	0.66	1061	834	227
50	7.07	23	-15	0.66	1118	792	326
100	10.00	40	-25	0.2	1165	753	412
200	14.14	58	-31	0.53	1233	701	532
500	22.36	64	-38	0.59	1345	509	836

Çizelge 4.11'de VOSO<sub>4</sub>'ın HClO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.30 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.53 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 183 mV potansiyel değerine ulaşması, VO<sup>2+</sup>

iyonunun  $\text{VO}_2^+$  iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

Çizelge 4.12’de  $\text{VOSO}_4$ ’ın  $\text{HClO}_4$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.30 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$ ,  $i_{pa}/i_{pk}$ ,  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pa}/i_{pk}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.039 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 220 mV potansiyel değerine ulaşması,  $\text{V}^{3+}$  iyonunun  $\text{V}^{2+}$  iyonuna indirgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir. Yüksek tarama hızlarında (200 ve 500 mV s<sup>-1</sup>) belirgin bir indirgenme-yükseltgenme pik akımı görülmediği için  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$ ,  $i_{pa}/i_{pk}$ ,  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri alınamamıştır.

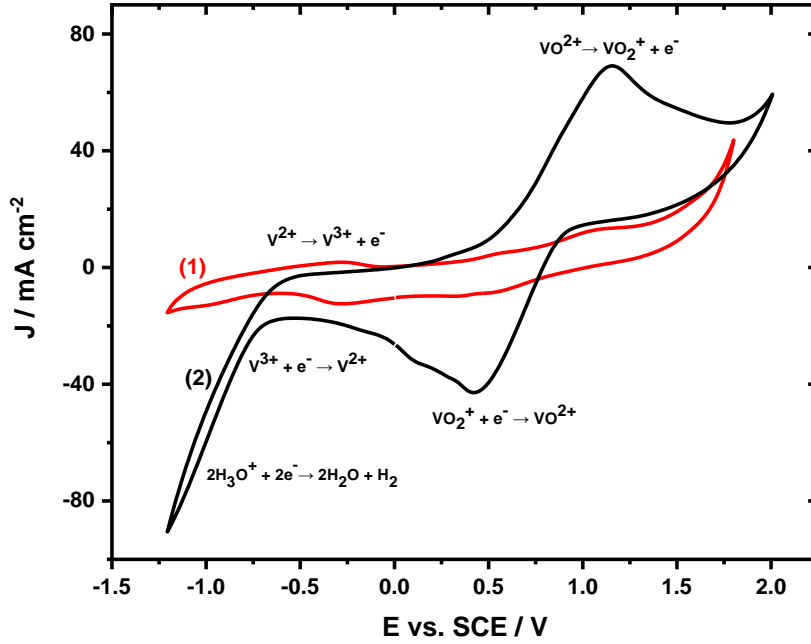
**Çizelge 4.12.**  $\text{VOSO}_4$ ’ın  $\text{HClO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Katodik Bölgede 0.0 V ile -0.8 V’da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	-51	2.0	0.039	-560	-340	220
20	4.47	-67	0.5	0.075	-610	-370	240
50	7.07	-108	9	0.083	-690	-370	320
100	10.00	-130	13	0.100	-720	-360	360
200	14.14	-	-	-	-	-	-
500	22.36	-	-	-	-	-	-

#### 4.9. $\text{VOSO}_4$ ’ın $\text{CH}_3\text{COOH}$ İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışı

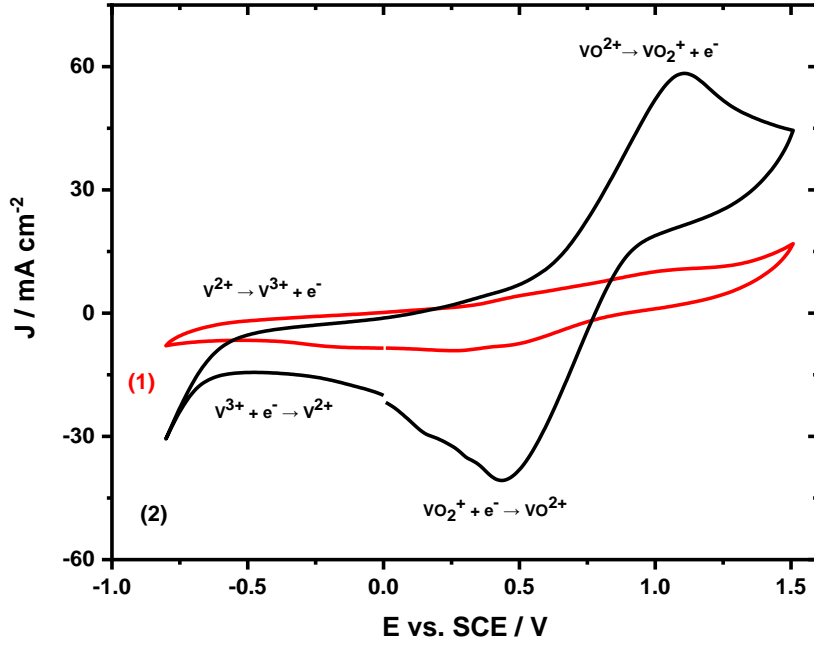
Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de (1)’deki eğri ile  $\text{CH}_3\text{COOH}$  boş çözeltisinin (blank) grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  içerisinde grafit elektrot -0.8 V ile 1.5 V arasında kullanılabilir (Şekil 4.34). Bununla birlikte katodik bölgede -0.8 V ile -1.2 V arasında suyun indirgenmesi yoluyla hidrojen oluşumuna ait akım artışı gözlenmemektedir.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zayıf asit olduğu için elektrokimyasal hidrojen oluşumu

daha negatif gerilimlere kaymaktadır.(Şekil 4.33). Anodik bölgede ise 1.8 V civarında grafitin yükseltgenmesi ve GIC oluşumuna ait az da olsa akım artışı söz konusudur (Şekil 4.33). Bu voltamogram, grafit elektrodun CH<sub>3</sub>COOH çözeltisindeki çalışma sınırlarını açık bir şekilde ifade etmektedir.

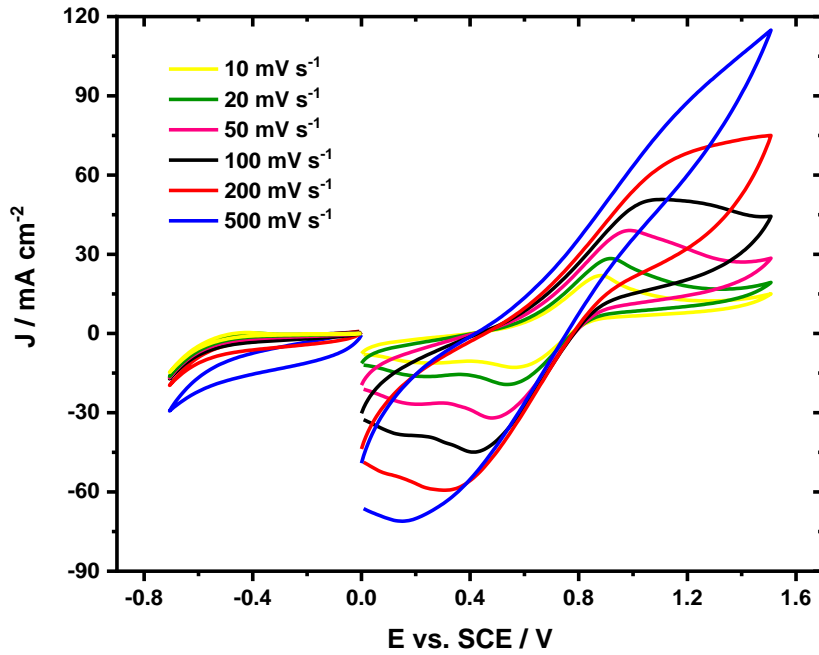


**Şekil 4.33.** (1) CH<sub>3</sub>COOH Boş Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>COOH İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 2.0 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de (2)'deki eğri ile VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramı verilmiştir VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide hidrojen aşırı geriliminin düşmesi sebebiyle suyun indirgenme akımının daha da arttığı görülmektedir. VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramında 1.09 V'da VO<sup>2+</sup> iyonunun, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenmesine ait pik gözlenirken, geri döngüde 0.41 V'da VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonunun, VO<sup>2+</sup> iyonuna geri indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. VOSO<sub>4</sub> içeren çözeltide 1.8 V ile 2.0 V arasındaki (Şekil 4.33) yükseltgenme akımı çıkışı, GIC oluşumu nedeniyle oluşmaktadır.



**Şekil 4.34.** (1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Boş Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin  $-0.8 \text{ V}$  ile  $1.5 \text{ V}$ 'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

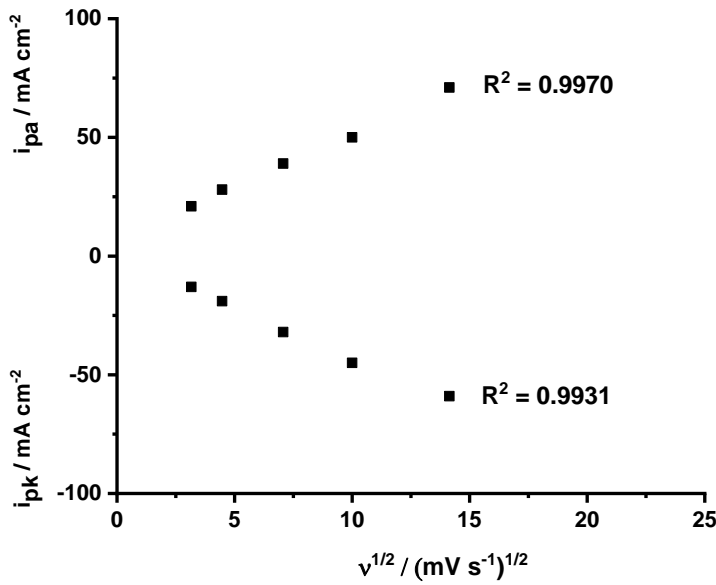


**Şekil 4.35.**  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede  $0.0 \text{ V}$  ile  $1.5 \text{ V}$ , Katodik Bölgede  $-0.7 \text{ V}$  ile  $0.0 \text{ V}$ 'daki Voltamogramları ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 4.35’de  $\text{VO}_2^+$ ’ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500  $\text{mV/s}$  değerlerindeki tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.  $\text{VO}_2^+$ ’ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  içerisindeki çözeltisinin farklı tarama hızlarında anodik bölgede 0.0 V ile 1.5 V’deki voltamogramları ile farklı tarama hızlarında katodik bölgede 0.0 V ile -0.7 V’deki voltamogramları karşılaştırıldığında, anodik bölgedeki akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir.

Anodik bölgede 0.0 V ile 1.5 V’da tarama hızlarının artışıyla birlikte gözlenen akım artışı tarama hızlarının karekökü ile ( $v^{1/2}$ ) doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu değişim, Şekil 4.36’da ileri döngüdeki 0.87 V potansiyeldeki  $\text{VO}_2^+$  iyonunun yükseltgenme pik akımları ( $i_{pa}$ ) ve geri döngüdeki 0.57 V potansiyeldeki  $\text{VO}_2^+$  ürününün indirgenme pik akımları ( $i_{pk}$ ) kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum; dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının, çözeltideki vanadyum iyonlarının difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu oluştuğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.36.  $\text{VO}_2^+$ ’ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V’da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ ’na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VO}_2^+} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.13.** VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>COOH İçerisindeki Çözeltisinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pk}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	21	-13	0.62	870	570	300
20	4.47	28	-19	0.68	920	540	380
50	7.07	39	-32	0.82	990	480	510
100	10.00	50	-45	0.90	1120	410	710
200	14.14	71	-59	0.83	1210	310	900
500	22.36	95	-71	0.75	1270	150	1120

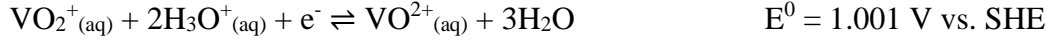
Çizelge 4.13'de VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrotla 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s değerlerindeki tarama hızlarında anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.35 üzerindeki ölçümlerinden elde edilen  $i_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pk}/i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pk}$  ve  $\Delta E_p$  değerleri verilmiştir.  $i_{pk}/i_{pa}$  değerinin düşük tarama hızlarına doğru giderek 0.62 değerine yaklaşması ve  $\Delta E_p$  değerinin bağıl olarak 300 mV potansiyel değerine ulaşması, VO<sup>2+</sup> iyonunun VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonuna yükseltgenmesinin bu çözeltide grafit elektrot yüzeyinde yarı tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon varlığını gösterir.

Şekil 4.33 ve Şekil 4.35'de görüldüğü üzere VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltisinin grafit disk elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramları içerisinde katodik bölgede 0.0 V ile -1.2 V aralığında elektrot yüzeyinde V<sup>3+</sup> iyonlarının V<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenmesine ait herhangi bir pik gözlenmemektedir. CH<sub>3</sub>COOH zayıf asit olduğu için bu indirgenme ancak -1.5 V potansiyel değerinin ötesinde gerçekleşmektedir.

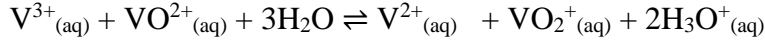
Vanadyum redoks akış batarya hücresinde negatif elektrotta (katot) aşağıdaki tersinir tepkimeye göre şarj sırasında V<sup>3+</sup> iyonları V<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenirken, deşarj sırasında V<sup>2+</sup> iyonları V<sup>3+</sup> iyonlarına yükseltgenir.



Pozitif elektrotta (anot) aşağıdaki tersinir tepkimeye göre şarj sırasında VO<sup>2+</sup> iyonları VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonlarına yükseltgenirken, deşarj sırasında VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonları VO<sup>2+</sup> iyonlarına indirgenmektedir.



Toplam hücre reaksiyonu ise (ileri yönde şarj, geri yönde deşarj);



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{katot}} - E^0_{\text{anot}} = -1.256 \text{ V} \quad \text{şeklinde verilir.}$$

Yukarıda verilen ve vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan ya da oluşan tüm vanadyum iyonu türleri ( $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ )  $\text{pH} > 4$  özelliğine sahip olan daha bazik çözeltilerde form değiştirmekte ve çökelek oluşturmaktadır. Bu nedenle vanadyum çözeltisinin yeterince asidik olması gerekmektedir.

Bu amaçla bu çalışmada farklı derişimlerdeki  $\text{VOSO}_4$ 'ın;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  içerisindeki çözeltileri kullanılmıştır. Bu asitlerin seçiminde ise endüstriyel olarak kullanım yaygınlığı, bağıl maliyetleri ve vanadyum redoks akış bataryaları için kullanım uygunlukları dikkate alınmıştır.

$\text{VOSO}_4$ 'ın bu çalışmada kullanılan asitler içerisindeki elektrokimyasal davranışları, anodik ve katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramlar kullanılarak  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızlarında ölçülen pik akım ve pik potansiyel değerlerinden elde edilen veriler [Çizelge 4.14](#) ve [Çizelge 4.15](#)'de toplu olarak verilmiştir.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızlarında ölçülen pik akım ve pik potansiyel değerlerinden elde edilen veriler ise [EK 4](#)'deki çizelgelerde verilmiştir. Ayrıca bu çizelgelerde karşılaştırma yapmak amacıyla kullanılan asitlerin birinci asitlik iyonlaşma sabitlerine ait  $\text{pK}_{a1}$  değerlerine de yer verilmiştir.

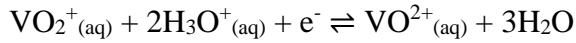
Vanadyum redoks akış bataryalarında anolit (anot bölgesi elektroliti) ve katolit (katot bölgesi elektroliti) bölgesi birbirinden bir katyon değiştirici membran ile ayrılmıştır. Böylelikle anodik ve katodik reaksiyonlar ayrı ayrı dikkate alınır. Vanadyum redoks akış bataryaların yüksek verim ve yüksek enerji yoğunluğunda çalışabilmesi için kullanılan elektrolit ve elektrotta akım yoğunluğunun yeterince yüksek, anodik-katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın ( $\Delta E_p$ ) küçük olması yani tersinirliğe mümkün olduğunca yakın olması istenir.

**Çizelge 4.14.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$  (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

Kullanılan Asit	Asitlik Sabiti (pK <sub>a1</sub> )	i <sub>pa</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	i <sub>pk</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	i <sub>pk</sub> /i <sub>pa</sub>	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pk</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<1*	23	-23	0.97	956	871	85
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	14	-6.9	0.51	922	877	55
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	<1*	24	-12	0.50	1049	815	234
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.23	38	-35	0.94	849	745	104
HCl	<1*	32	-19	0.60	981	849	132
HClO <sub>4</sub>	<1*	12	-6.2	0.53	1024	831	183
CH <sub>3</sub> COOH	4.75	21	-13	0.62	870	570	300

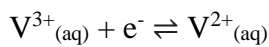
\* Kuvvetli asit

Çizelge 4.14 incelendiğinde, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerisinde anolit tepkimesi için;



ΔE<sub>p</sub> en düşük değere sahiptir ve ticari olarak kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinden daha iyidir. Ancak i<sub>pk</sub>/i<sub>pa</sub>, oranı düşüktür. Kullanılan diğer asitler içerisinde anot tepkimesi yarı tersinir davranış sergilemekte ve i<sub>pk</sub>/i<sub>pa</sub>, oranları 0.5-0.6 civarında olmaktadır. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'in VO<sub>2</sub><sup>+</sup>(aq) yükseltgendiği anodik gerilimlerde birlikte yükseltgenerek bozunması söz konusudur ve böylelikle anolit tarafında kullanımı kısıtlanır. CH<sub>3</sub>COOH ise kullanılan asitler içerisinde en zayıf asittir ve yeterli miktarda çözelti iletkenliğine sahip olmadığı için en yüksek ΔE<sub>p</sub> değerine sahiptir olmaktadır. Bu sebeple batarya elektrolit çözeltisi olarak kullanımı uygun değildir. Kuvvetli asitler HCl ve HClO<sub>4</sub> için ise ΔE<sub>p</sub> değeri oldukça yüksek ve i<sub>pk</sub>/i<sub>pa</sub>, oranları düşüktür.

Çizelge 4.15 incelendiğinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içerisinde katolit tepkimesi için;



ΔE<sub>p</sub> bağıl olarak en düşük değerlere sahiptir ve yarı tersinir davranış sergilemektedir. Bununla birlikte i<sub>pk</sub>/i<sub>pa</sub>, oranları 0.2-0.3 gibi oldukça düşük değerlerde olmaktadır.

HCl ve HClO<sub>4</sub> için ise katot tepkimesi hemen hemen tersinmez davranış sergilemekte ve  $i_{pa}/i_{pk}$ , oranları da 0.04 gibi çok daha küçük değerlerde olmaktadır.

CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi içerisinde katolit tepkimesi çalışılan gerilim aralığında gözlenmemekte ve indirgenme daha katodik gerilimlere kaymaktadır.

**Çizelge 4.15.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Katodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

Kullanılan Asit	Asitlik Sabiti (pK <sub>a1</sub> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pa}/i_{pk} $	$E_{pk}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<1*	-14	4.9	0.36	-598	-471	127
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	-10	2.7	0.26	-758	-606	152
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	<1*	-23	3.1	0.13	-783	-319	464
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.23	-20	4.9	0.24	-682	-535	147
HCl	<1*	-54	-	-	-624	-380	244
HClO <sub>4</sub>	<1*	-51	2.0	0.04	-560	-340	220
CH <sub>3</sub> COOH	4.75	-	-	-	-	-	-

\* Kuvvetli asit

Vanadyum redoks akış bataryaların yüksek verim, yüksek enerji yoğunluğunda çalışabilmesi ve uzun şarj-deşarj döngü sayılarına sahip olması için kullanılan asitli elektrolitlerin grafit veya grafit kompozit elektrotlar üzerinde; katolit bölmesinde istenmeyen hidrojen oluşumu, anolit bölmesinde ise grafitin interkalasyon ve bozunma tepkimelerinin iyi kontrol edilmesi gereklidir. Kullanılan bütün asitli çözeltilerde, önceki bölümlerde gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen katodik sınırlarda hidrojen ile anodik sınırlarda grafit interkalasyon (GIC) oluşumu görünüm gerilimleri karşılaştırmak amacıyla Çizelge 4.16 verilmiştir. Vanadyum redoks akış bataryaların döngü ömürlerinin arttırılması için çalışılan elektrolit içerisinde grafit elektrot yüzeyinde GIC oluşumunun daha büyük potansiyellere kaydırılması gereklidir. Dolayısıyla daha büyük GIC oluşumu görünüm potansiyeli daha iyi sonuç verir. Aksine daha düşük gerilimlerde GIC oluşumu başlangıcı

grafit veya grafit kompozit elektrotların korozyonu ve bozunması sonucu çalışamaz hale gelmesine neden olur. Ayrıca bu bataryaların yüksek verimle çalıştırılabilmesi için katot ve katolit bölmesinde hidrojen oluşumunun bastırılması gerekmektedir. Bu bağlamda hidrojen oluşum görünümü potansiyelinin mümkün olduğunca yüksek (hidrojen aşırı gerilimi büyük ) ve akım yoğunluğunun düşük olması istenir.

**Çizelge 4.16.** Farklı Asitlerin Boş Çözeltisinin ve  $VOSO_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin GIC Oluşumu Görünümü, Hidrojen Oluşumu Görünümü ve Katodik Son Görünümüne Ait Potansiyel ve Akım Yoğunluğu Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{HClO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)

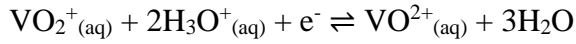
Çözelti Türü	GIC Oluşumu Görünümü (E / J) (V / mA cm <sup>-2</sup> )	GIC Deinterkalasyon Görünümü (E / J) (V / mA cm <sup>-2</sup> )	Hidrojen Oluşumu Görünümü (E / J) (V / mA cm <sup>-2</sup> )	Katodik Son Görünümü (E / J) (V / mA cm <sup>-2</sup> )
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1.39 / 22	1.37 / -25	-0.73 / -134	-1.00 / -223
<b>VOSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1.49 / 73	1.35 / -54	-0.84 / -134	-1.00 / -264
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	1.37 / 140	1.23 / -22	-0.80 / -111	-1.20 / -54
<b>VOSO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	1.41 / 70	1.28 / -48	-0.82 / -98.68	-1.20 / -172
<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</b>	1.58 / 31	1.56 / 70	-1.06 / -83	-1.20 / -108
<b>VOSO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</b>	1.59 / 76	1.66 / 45	-0.99 / -315	-1.20 / 118
<b>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1.09* / 245*	-	-0.81 / -25	-1.00 / -89
<b>VOSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1.42* / 73*	-	-0.80 / -140	-1.00 / -229
<b>HCl</b>	1.24 / 38	1.13 / -102	-1.02 / -32	-1.20 / -76
<b>VOSO<sub>4</sub> + HCl</b>	1.30 / 130	1.14 / 35	-0.80 / -207	-1.20 / -264
<b>HClO<sub>4</sub></b>	1.37 / 51	1.34 / -86	-0.98 / -67	-1.00 / -76
<b>VOSO<sub>4</sub> + HClO<sub>4</sub></b>	1.48 / 115	1.33 / -86	-0.99 / -175	-1.00 / -252
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	1.65 / 267	-	-	-1.20 / -15
<b>VOSO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>COOH</b>	1.89 / 48	-	-	-1.20 / -89

\* GIC oluşumu değil,  $H_2C_2O_4$ 'in elektrokimyasal yükseltgenmesine aittir.

Çizelge 4.16'daki veriler bu kriterlere göre incelendiğinde; CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H'in çözeltilerinde diğer tür elektrolitlerle karşılaştırıldığında GIC oluşumunu engellediği görülmektedir. Bunun yanında hidrojen oluşumu daha negatif potansiyellere kaymış ve azaltılmıştır.

Bu durumun aksine HCl ve HClO<sub>4</sub> çözeltilerinde GIC oluşumu 1.24 V-1.30 V gibi düşük pozitif potansiyellerden başlayarak grafit elektrodun ciddi korozyonu ve bozunması gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu asitler içerisindeki elektrolitlerin grafit elektrot yüzeyinde hidrojen aşırı gerilimi daha düşük olduğu için hidrojen oluşum akım yoğunlukları yüksektir ve bu durum bataryadaki verimini oldukça düşürür.

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltilerinde GIC oluşumundan çok H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'in kendisinin bir tür rejeneratif ECE mekanizmasıyla elektrokimyasal yükseltgenmesi yoluyla bozunması söz konusudur. Burada;



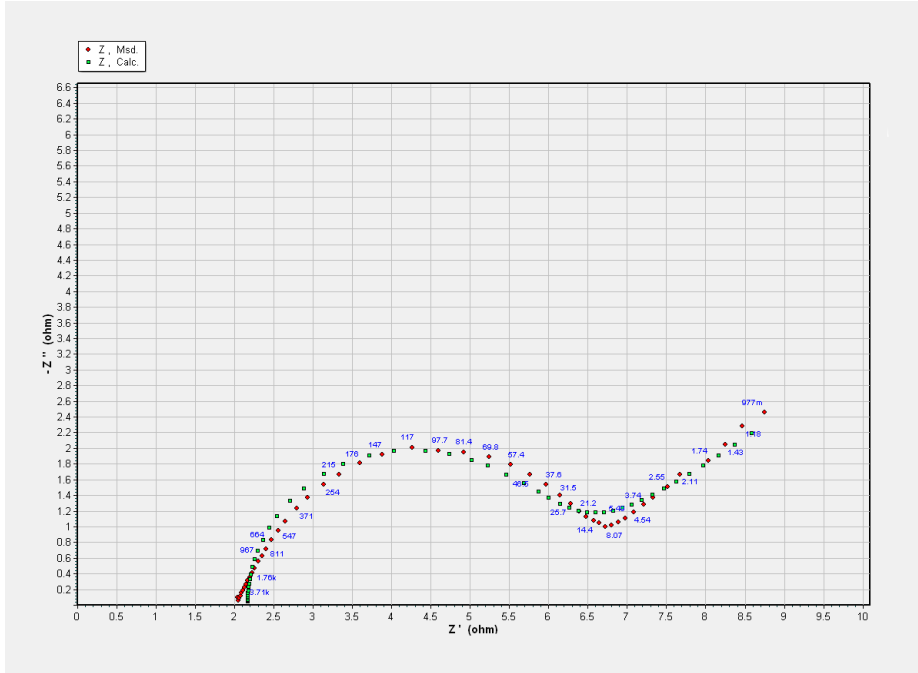
elektrokimyasal tepkimesi ile anolitte oluşan VO<sup>2+</sup>(aq) tarafından H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kimyasal olarak da yükseltgenir ve VO<sub>2</sub><sup>+</sup>(aq) tekrar oluşturulur.

CH<sub>3</sub>COOH çözeltilerinde GIC oluşumu daha pozitif potansiyellerde, hidrojen oluşumu daha negatif potansiyellerde daha düşük akım yoğunluklarıyla gözlenmektedir. Bu davranış hidrojen oluşumu açısından CH<sub>3</sub>COOH'ın zayıf asit oluşuyla açıklanabilir. Buna karşılık GIC oluşumu CH<sub>3</sub>COOH'ın karboksil grubu üzerinden VO<sup>2+</sup> ve VO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonları ile etkileşmesi nedeniyle olabilir. Grafit veya grafit kompozit elektrot yüzeylerinde yüksek pozitif gerilimlerde sulu asitli çözeltilerde yükseltgenme sonucu oksijen içeren kovalent bağlı C=O ve C-OH fonksiyonel gruplar oluşmakta ve ortamdaki vanadyum iyonlarıyla etkileşmektedir (Gençten et al. 2016). Elektrolit olarak CH<sub>3</sub>COOH kullanıldığında; asetik asidin kendisi vanadyum iyonlarına bağlanabildiği için grafit yüzeyinde GIC oluşumunu geciktirmektedir.

Tüm bu karşılaştırmaları ve grafit elektrodun çalışma sınırlarını ifade eden VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltisinin voltamogramı ve bu voltamogramın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH içeren çözeltilerinin voltamogramları ile ayrı ayrı karşılaştırmaları EK 3'de verilmiştir.

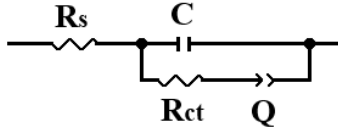
#### 4.10. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli ve Verilerin Çakıştırılması

VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin 5 mV genlik ve 0.01 Hz ile 100.000 Hz frekans aralığında açık devre potansiyellerinde (OCP), negatif ve pozitif potansiyel değerlerinde grafit elektrot kullanılarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler her bir deney için üç tekrar ile gerçekleştirilerek sonuçlarda ortalamaları kullanılmıştır. Deney sonuçları Bode ve Nyquist eğrileri olarak şekiller dizininde verilmiştir. ZSimpwin V3.50 yazılımı (Scribner Associates Inc. UK) ile çeşitli eşdeğer devreler kullanılmış, uygun eşdeğer devre (Şekil 4.37) belirlenerek parametreler hesaplanmıştır. Çakıştırma yüzdeleri  $\chi$  değerleri olarak çizelgelerde verilmiştir. Alınan empedans sonucunun eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğri ile çakıştırılmasına ait türetilen eğrinin bir örneği Şekil 4.38'de verilmiştir. Eşdeğer devre modeli olarak tüm çözelti karışımları için R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) devresi önerilmiştir. Bu devrede R<sub>s</sub> çözelti direnci, C kapasitans, R<sub>ct</sub> yük transfer direnci, Q sabit faz elemanı olup homojen olmayan sistemler için kullanılmaktadır.



Şekil 4.37. VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyelde Alınan Nyquist Eğrisi (Kırmızı) İle Bu Eğriye Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modelinden R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) Türetilen Teorik Eğrisinin (Yeşil) Çakıştırılması (C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

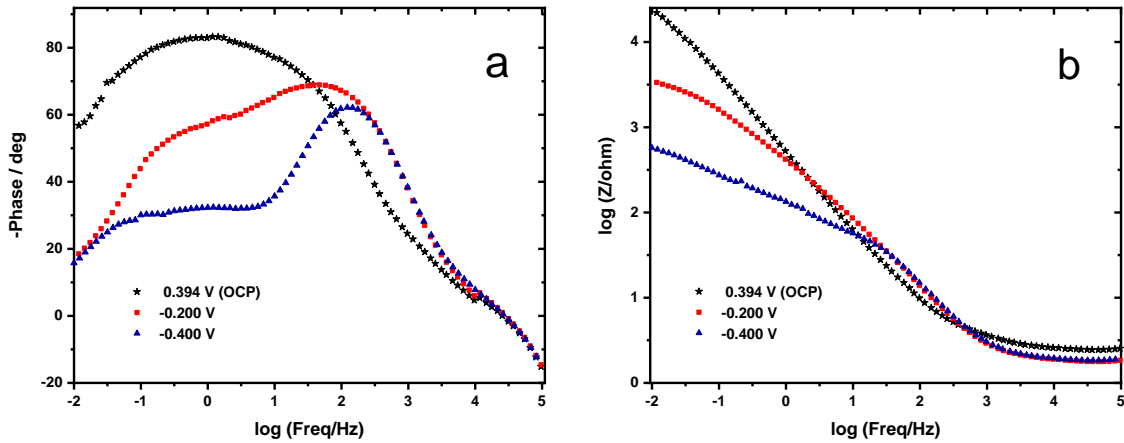




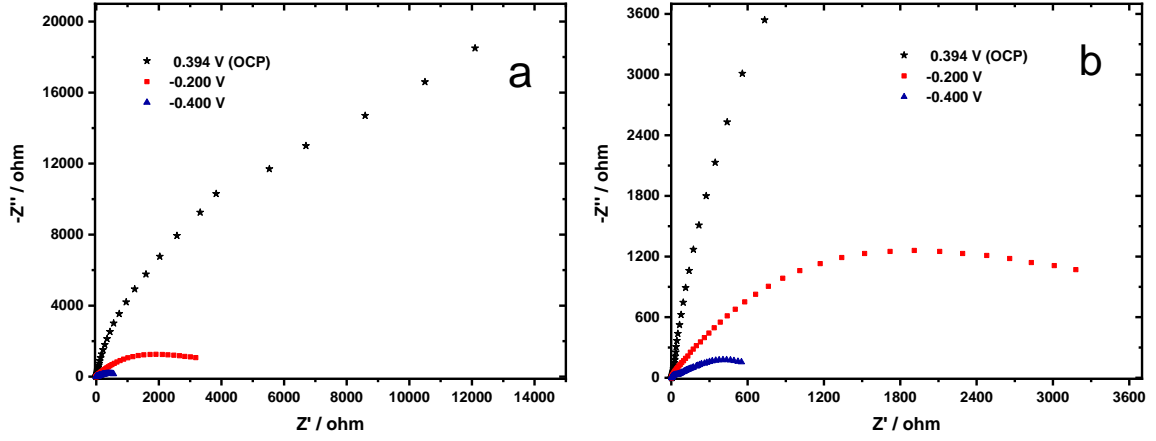
**Şekil 4.38.** VOSO<sub>4</sub>'ün Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Grafit Disk Elektrot İle Alınan EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modelinin R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) Çizimi

#### 4.11. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı

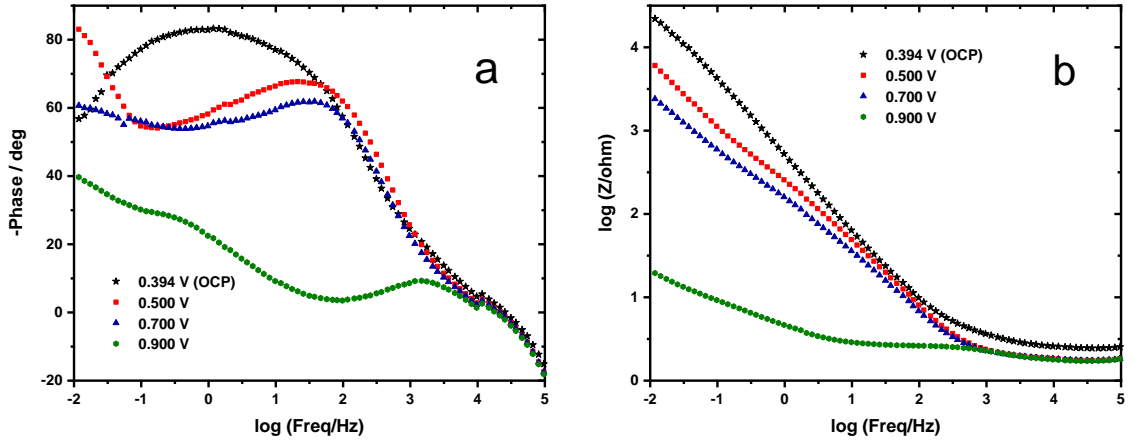
VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin EIS davranışı OCP, negatif ve pozitif potansiyel değerlerinde incelenerek ve Bode ve Nyquist eğrileri olarak Şekil 4.39-42, empedans parametreleri ise Çizelge 4.17'de verilmiştir. Negatif ve pozitif aşırı gerilim uygulanarak alınan ölçümlerde direnç değerleri azalırken kapasitif değerleri artmaktadır. OCP dışında uygulanan potansiyel ile yüzeyde çifte tabaka oluşumu, ayrıca yüzeyin kısmen aktifleştirilmesi ve interkalasyona uğraması ile daha düşük direnç değerlerine ulaşıldığı düşünülmektedir.



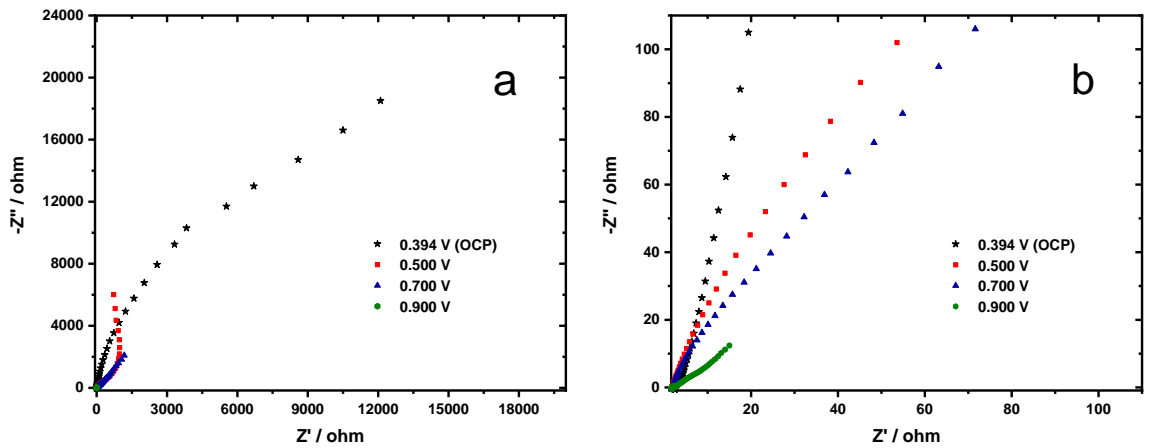
**Şekil 4.39. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



Şekil 4.40. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 4.41. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



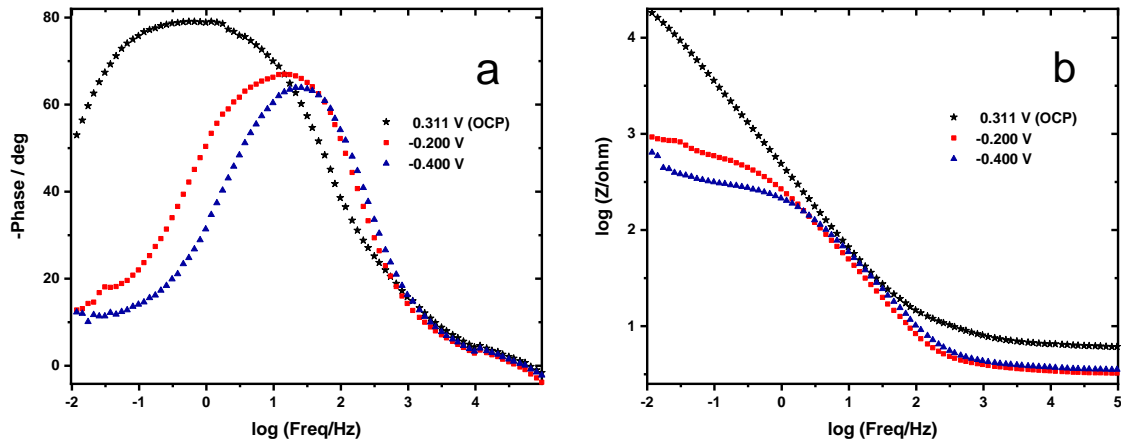
Şekil 4.42. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 4.17.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

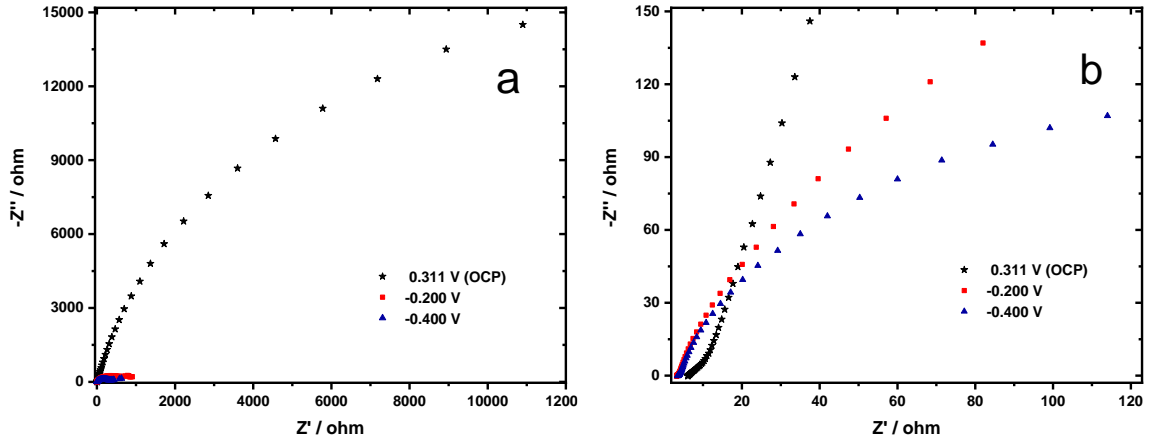
E (V)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (F cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
0.39 (OCP)	0.330	0.56	0.416	2.54	0.746	8.54×10 <sup>-4</sup>
-0.20	0.247	0.59	0.064	5.41	0.311	1.12×10 <sup>-3</sup>
-0.40	0.260	0.64	0.124	35.5	0.384	3.39×10 <sup>-3</sup>
0.50	0.243	1.1	0.168	8.35	0.411	1.21×10 <sup>-3</sup>
0.70	0.241	1.2	0.075	15.8	0.316	9.96×10 <sup>-4</sup>
0.90	0.227	1.3	0.088	12.1	0.315	5.43×10 <sup>-4</sup>

#### 4.12. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı

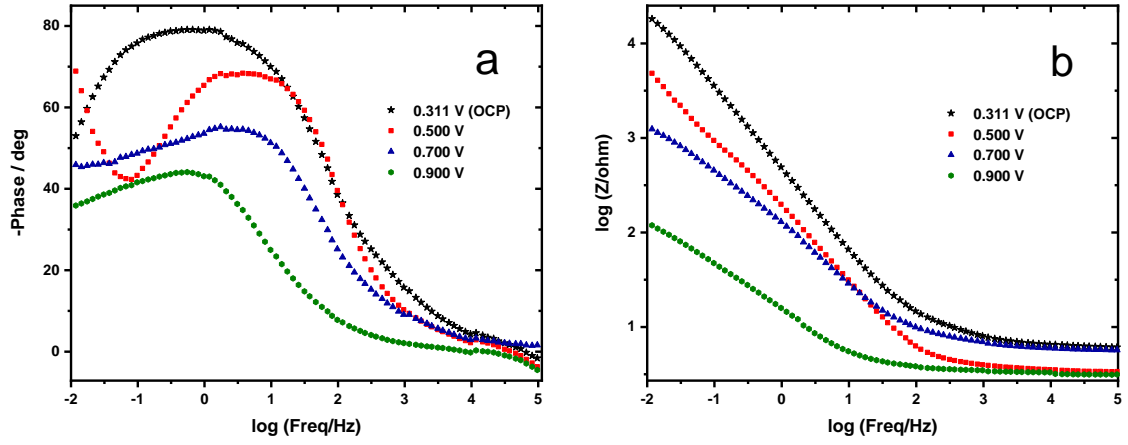
VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinin EIS davranışı OCP, negatif ve pozitif potansiyel değerlerinde incelenerek ve Şekil 4.43-46'da Bode ve Nyquist eğrileri olarak, empedans parametreleri ise Çizelge 4.18'de verilmiştir. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde olduğu gibi benzer şekilde burada da negatif ve pozitif potansiyel değerlerinde alınan ölçümlerde direnç değerleri azalırken kapasitif değerler artmaktadır.



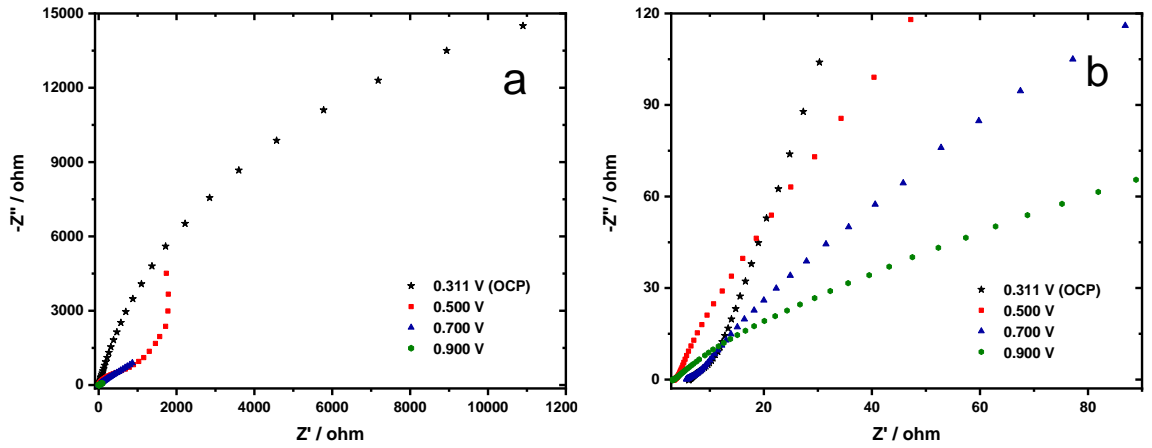
**Şekil 4.43. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



Şekil 4.44. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 4.45. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 4.46. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_3\text{PO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

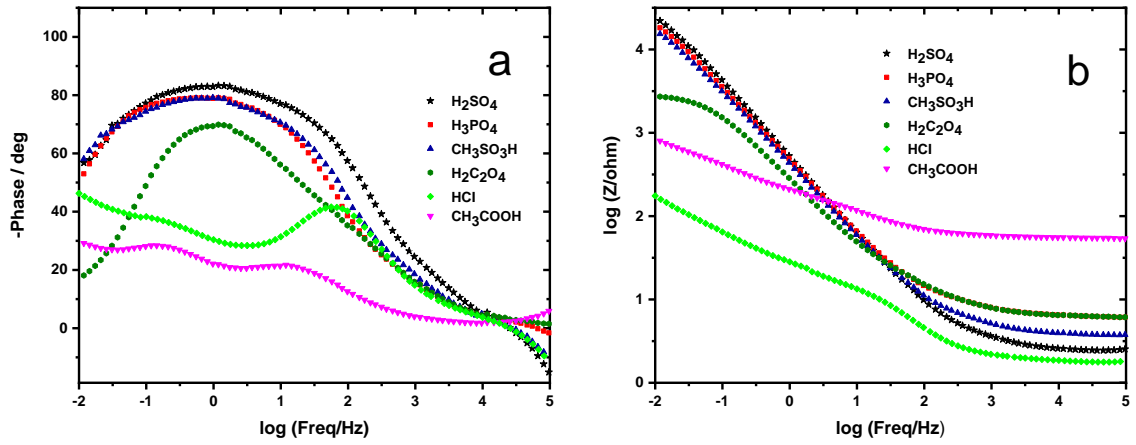
**Çizelge 4.18.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) Eşdeğer Devre Modeli İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

E (V)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
0.31 (OCP)	0.838	0.42	0.791	2.97	1.629	6.09×10 <sup>-4</sup>
-0.20	0.465	1.46	0.151	8.91	0.616	3.16×10 <sup>-3</sup>
-0.40	0.512	1.29	0.064	16.9	0.576	5.21×10 <sup>-3</sup>
0.50	0.455	1.14	0.101	8.51	0.556	1.18×10 <sup>-3</sup>
0.70	0.752	0.44	0.167	17.9	0.919	1.39×10 <sup>-3</sup>
0.90	0.420	3.61	0.024	19.5	0.444	8.40×10 <sup>-4</sup>

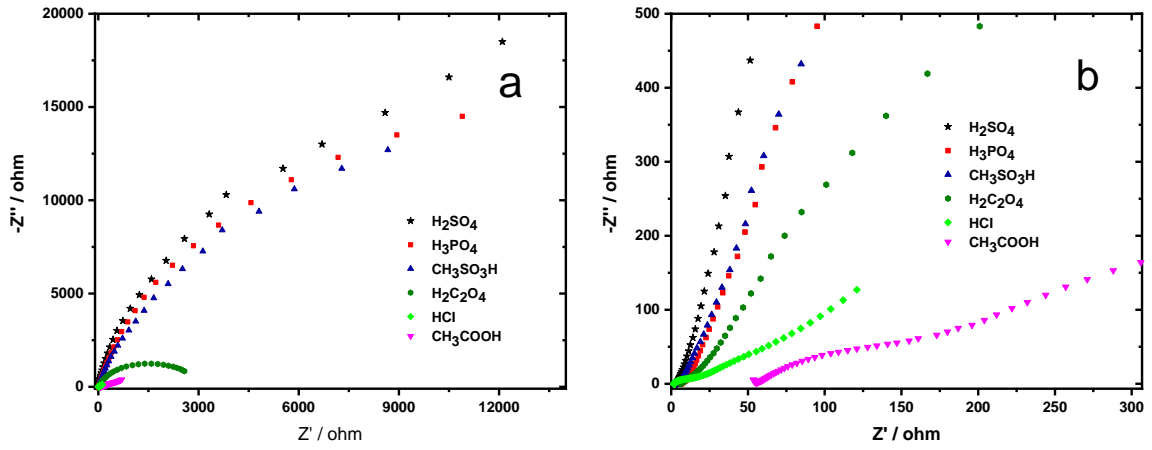
Ayrıca VOSO<sub>4</sub>'ın EK 5'de CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, EK 6'da H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, EK 7'de HCl ve EK 8'de CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin OCP, -0.20, -0.40, 0.50, 0.70 ve 0.90 V potansiyel değerlerindeki EIS ölçümleri Bode ve Nyquist eğrileri olarak, ölçüm değerleri ise çizelgeler halinde verilmiştir. Negatif ve pozitif aşırı gerilim uygulanarak alınan bu ölçümlerde direnç değerleri azalırken kapasitif değerlerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

#### 4.13. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı

VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin OCP değerlerinde alınan EIS spektrumları karşılaştırma amacıyla Şekil 4.47-48'de, elde edilen parametreler ve OCP değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir. VOSO<sub>4</sub>'ın HCl içerisindeki çözeltisinde en düşük toplam dirence ulaşılırken, en yüksek dirence ise CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltisinde ulaşılmıştır. Çözelti dirençleri birbirlerine yakın olmakla birlikte CH<sub>3</sub>COOH'da bariz bir direnç farkı bulunmaktadır. Bu durum asitlerin ayrışma yüzdesinden kaynaklı olmaktadır. HCl'in grafit elektrot için korozif bir asit olması sebebiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H bu çalışma için daha uygun asit türleri olmaktadır.



Şekil 4.47. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)



Şekil 4.48. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)

**Çizelge 4.19.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

Kullanılan Asit	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.330	0.56	0.416	2.54	0.746	8.54×10 <sup>-4</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.838	0.42	0.791	2.97	1.629	6.09×10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0.505	0.48	0.501	3.47	1.006	5.31×10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.847	0.49	1.00	6.83	1.847	1.93×10 <sup>-3</sup>
HCl	0.251	0.24	0.120	17.0	0.371	2.27×10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	7.23	0.38	0.114	27.3	7.34	9.62×10 <sup>-4</sup>

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: OCP = 0.39 V

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: OCP = 0.31 V

CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H: OCP = 0.42 V

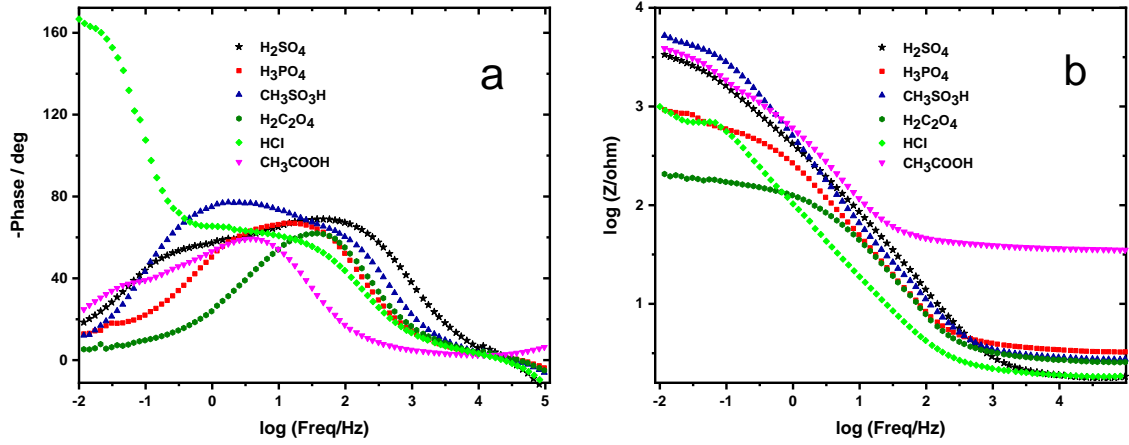
H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: OCP = 0.18 V

HCl: OCP = 0.12 V

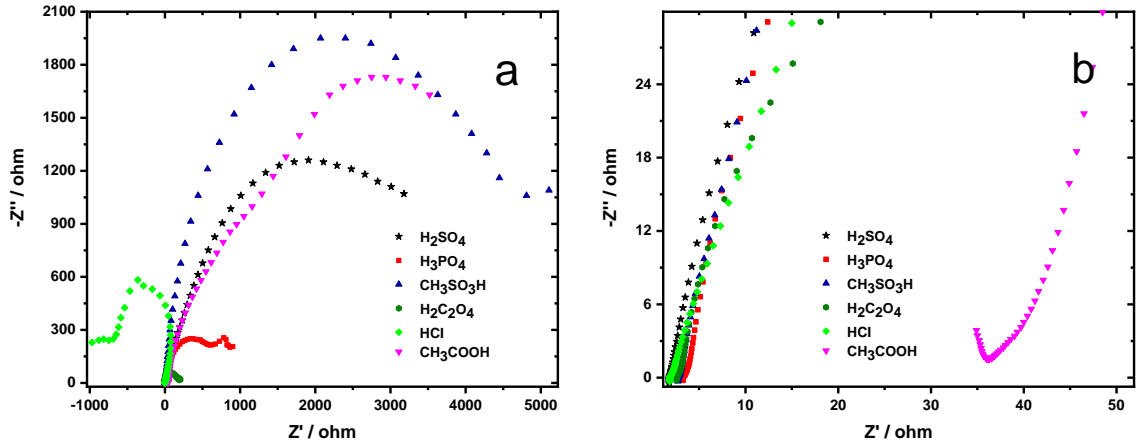
CH<sub>3</sub>COOH: OCP = -0.11 V

#### 4.14. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.20 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı

VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin -0.20 V negatif potansiyel değerinde alınan EIS ölçümleri Şekil 4.49-50'de verilmiştir. Bu değerde alınan EIS ölçümlerinde tüm asitler için direnç değerleri OCP değerinde alınan ölçümlere göre azalmaktadır. En düşük direnç H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinde elde edilirken, en yüksek direnç CH<sub>3</sub>COOH'da elde edilmiştir. HCl, grafit için korozif bir ortam olduğu için uygulanan potansiyel ile yüzeye verilen zarar da artmaktadır. Bu durum OCP değerlerinde değişime yol açmaktadır. Sonuç olarak düzensiz bir EIS eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.49. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin  $-0.20$  V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0$  M,  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0$  M,  $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0$  M,  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0$  M,  $C_{\text{HCl}} = 3.0$  M,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0$  M,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5$  M)

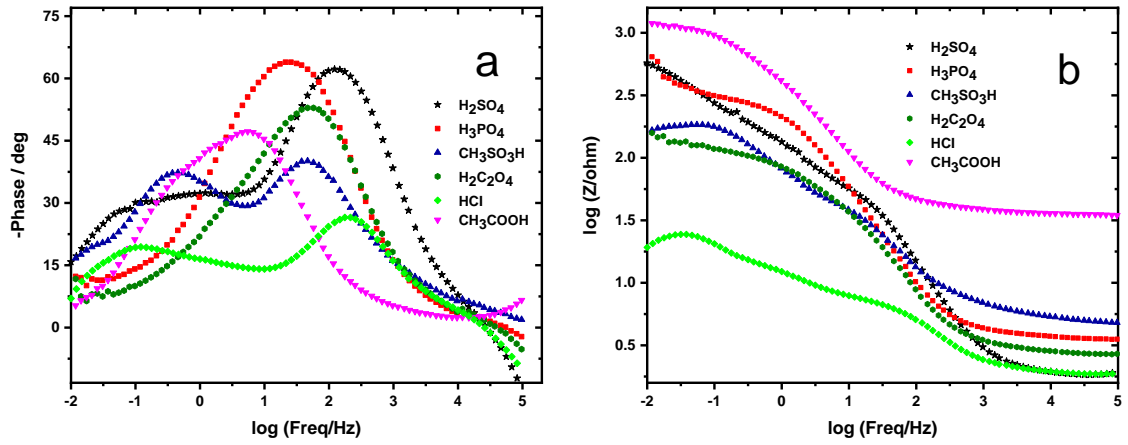


Şekil 4.50. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin  $-0.20$  V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0$  M,  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0$  M,  $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0$  M,  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0$  M,  $C_{\text{HCl}} = 3.0$  M,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0$  M,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5$  M)

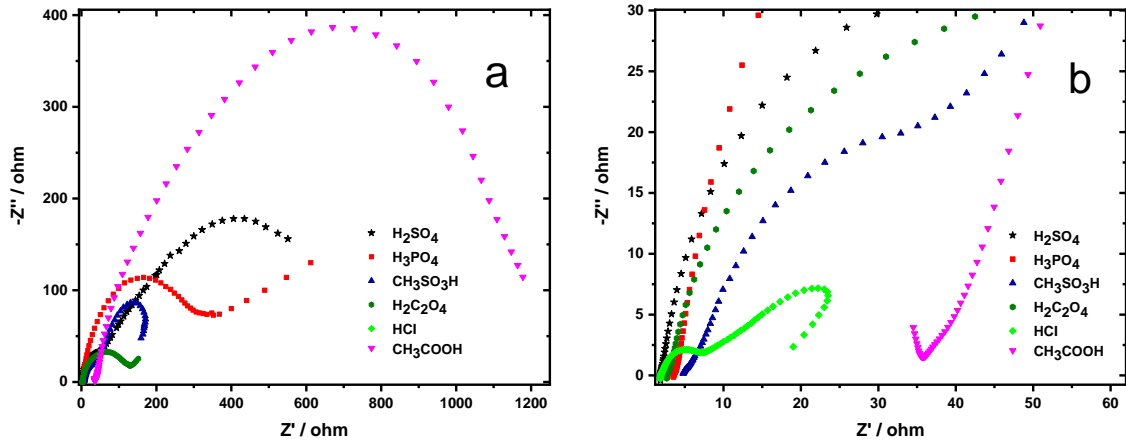
#### 4.15. $\text{VOSO}_4$ 'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin $-0.40$ V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı

$\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCl}$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  içerisindeki çözeltilerinin  $-0.40$  V potansiyel değerinde alınan EIS ölçümleri Şekil 4.51-52'de, elde edilen empedans parametreleri Çizelge 4.20'de verilmiştir. Bu değerde alınan EIS ölçümlerinde en düşük direnç  $\text{HCl}$  içerisindeki çözeltisinde elde edilirken, en yüksek direnç  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 'da elde edilmiştir.  $\text{HCl}$  ortamında yüzeyin giderek deforme olması sebebiyle, düşük direnç ve uygun bir ortam sağlayan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  türünün daha tercih edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.





Şekil 4.51. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)



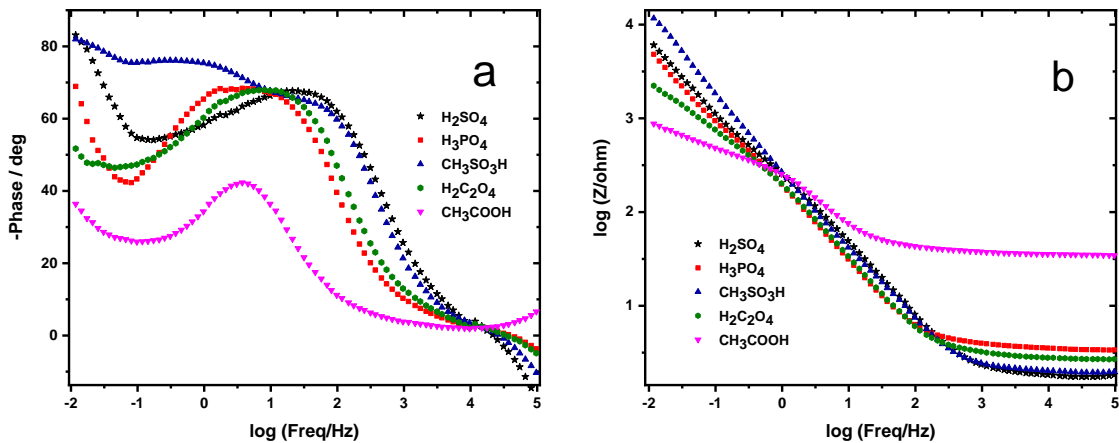
Şekil 4.52. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)

**Çizelge 4.20.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

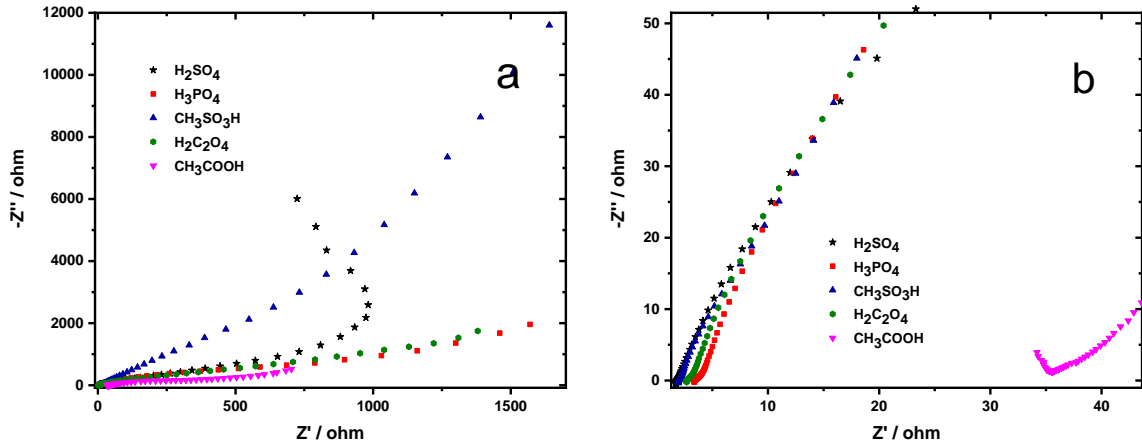
Kullanılan Asit	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.260	0.64	0.124	35.5	0.384	3.39×10 <sup>-3</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.512	1.29	0.064	16.9	0.576	5.21×10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0.734	0.58	0.126	51.8	0.860	5.89×10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.393	1.36	0.031	55.1	0.424	4.53×10 <sup>-3</sup>
HCl	0.259	1.49	0.031	57.5	0.290	1.59×10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	4.85	5.82	0.002	75.1	4.85	3.67×10 <sup>-3</sup>

#### 4.16. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.50 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı

VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin 0.50 V potansiyel değerinde alınan EIS ölçümleri Şekil 4.53-54'de verilmiştir. Bu değerde alınan EIS ölçümlerinde ise farklı olarak en düşük dirence H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde en yüksek direnç CH<sub>3</sub>COOH'da ulaşılmıştır.



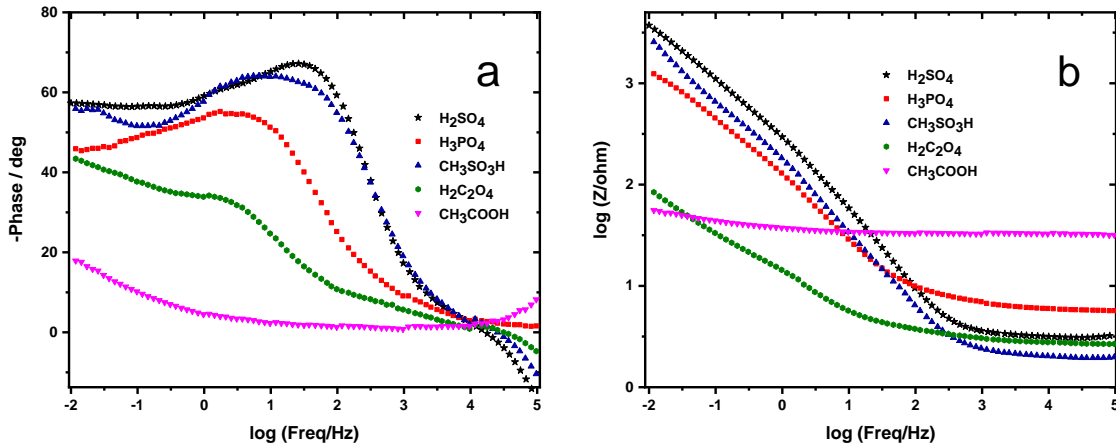
**Şekil 4.53. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.50 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



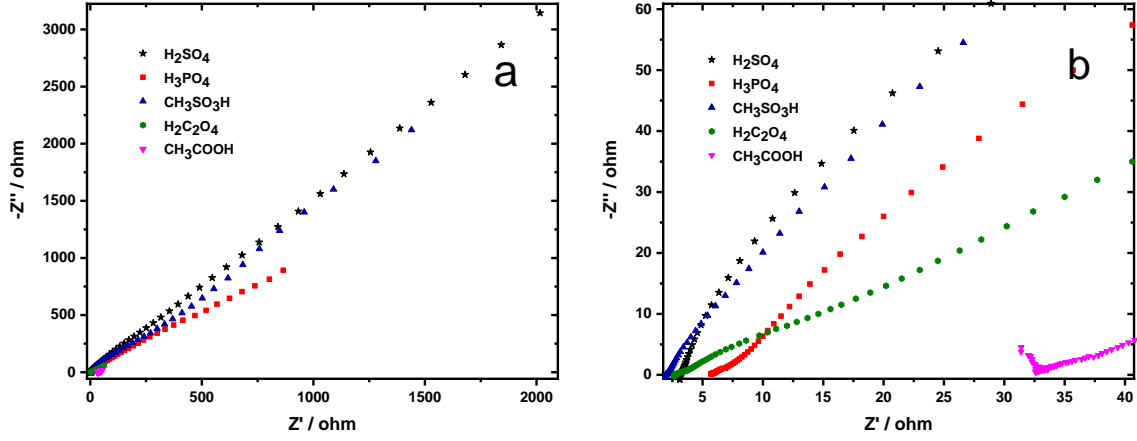
**Şekil 4.54. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltilerin 0.50 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

#### 4.17. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltilerin 0.70 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı

VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin 0.70 V potansiyel değerinde alınan EIS ölçümleri Şekil 4.55-56'da verilmiştir. Bu değerde alınan EIS ölçümlerinde ise yine farklı olarak en düşük dirence H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde, en yüksek dirence CH<sub>3</sub>COOH'da ulaşılmıştır.



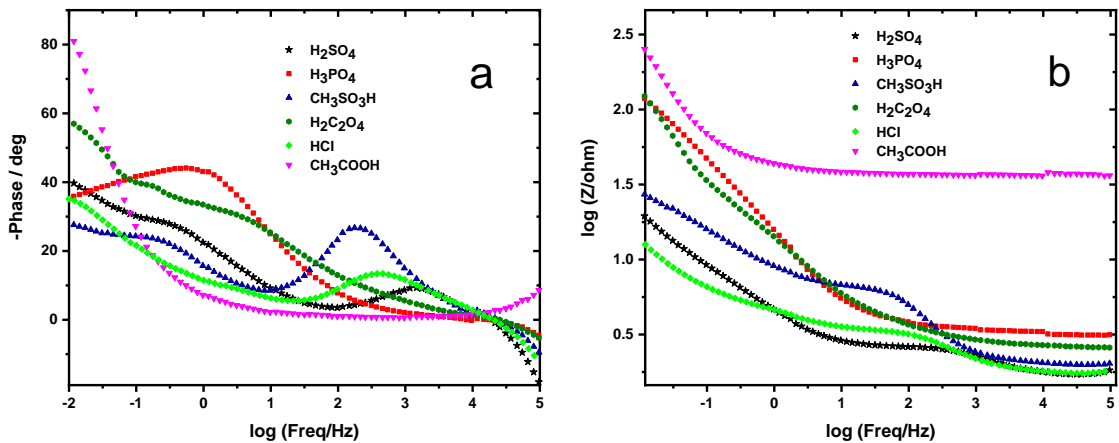
**Şekil 4.55. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltilerin 0.70 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



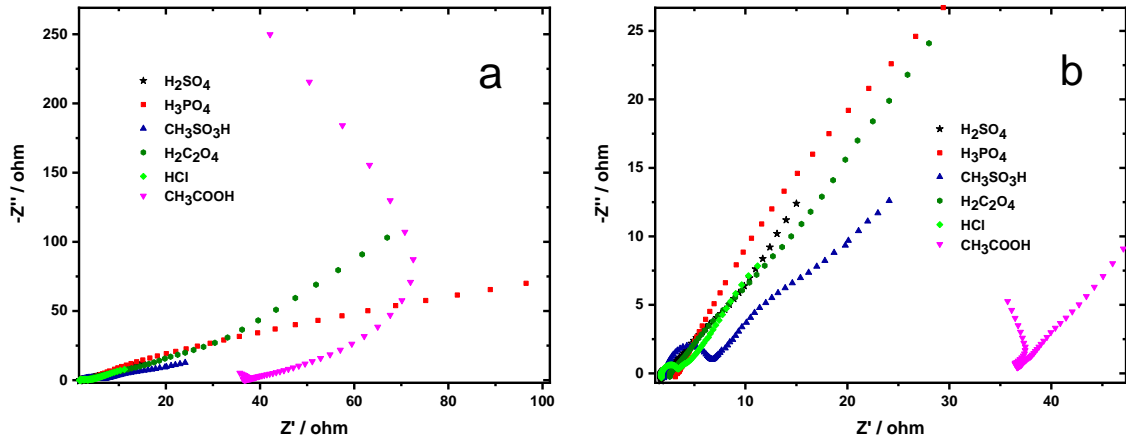
**Şekil 4.56. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.70 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

#### 4.18. VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Elektrokimyasal Empedans Davranışı

VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltilerinin 0.90 V potansiyel değerinde alınan EIS ölçümleri Şekil 4.57-58'de, elde edilen empedans parametreleri Çizelge 4.21'de verilmiştir. Bu değerde alınan EIS ölçümlerinde farklı olarak en düşük dirence H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki çözeltisinde ulaşılırken, en yüksek dirence CH<sub>3</sub>COOH içerisindeki çözeltisinde ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında genel olarak tüm potansiyel değerlerinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H en uygun çalışılabilecek türler olarak gözlenmektedir.



**Şekil 4.57. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



**Şekil 4.58. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)

**Çizelge 4.21.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{H_2SO_4} = 3.0$  M,  $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M,  $C_{H_2C_2O_4} = 1.0$  M,  $C_{HCl} = 3.0$  M,  $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)

Kullanılan Asit	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C$ (mF cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$Q$ (mF cm <sup>-2</sup> )	$R_t$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.227	1.30	0.088	$12.1 \times 10^{-1}$	0.315	$5.43 \times 10^{-4}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.420	3.61	0.024	$19.5 \times 10^{-2}$	0.444	$8.40 \times 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0.272	2.15	0.442	$10.6 \times 10^{-1}$	0.714	$1.32 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.339	1.59	0.022	$28.2 \times 10^{-2}$	0.361	$5.28 \times 10^{-4}$
HCl	0.234	2.03	0.132	$24.3 \times 10^{-1}$	0.366	$5.62 \times 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> COOH	4.55	2.28	0.049	$42.6 \times 10^{-2}$	4.60	$1.51 \times 10^{-4}$

**Çizelge 4.22.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

Kullanılan Asit	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.330	0.56	0.416	2.54	0.746	8.54×10 <sup>-4</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.838	0.42	0.791	2.97	1.629	6.09×10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0.505	0.48	0.501	3.47	1.006	5.31×10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.847	0.49	1.00	6.83	1.847	1.93×10 <sup>-3</sup>
HCl	0.251	0.24	0.120	17.0	0.371	2.27×10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	7.23	0.38	0.114	27.3	7.34	9.62×10 <sup>-4</sup>

**Çizelge 4.23.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin -0.40 V Potansiyel Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>HCl</sub> = 3.0 M, C<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

Kullanılan Asit	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.260	0.64	0.124	35.5	0.384	3.39×10 <sup>-3</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.512	1.29	0.064	16.9	0.576	5.21×10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0.734	0.58	0.126	51.8	0.860	5.89×10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.393	1.36	0.031	55.1	0.424	4.53×10 <sup>-3</sup>
HCl	0.259	1.49	0.031	57.5	0.290	1.59×10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	4.85	5.82	0.002	75.1	4.85	3.67×10 <sup>-3</sup>

**Çizelge 4.24.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin 0.90 V Potansiyel Değerindeki EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri

Kullanılan Asit	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.227	1.30	0.088	12.1×10 <sup>-1</sup>	0.315	5.43×10 <sup>-4</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.420	3.61	0.024	19.5×10 <sup>-2</sup>	0.444	8.40×10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0.272	2.15	0.117	10.6×10 <sup>-1</sup>	0.714	1.32×10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.339	1.59	0.022	28.2×10 <sup>-2</sup>	0.361	5.28×10 <sup>-4</sup>
HCl	0.234	2.03	0.132	24.3×10 <sup>-1</sup>	0.366	5.62×10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	4.55	2.28	0.049	42.6×10 <sup>-2</sup>	4.60	1.51×10 <sup>-4</sup>

Çizelge 4.22-23-24'de çalışılan tüm elektrolit türleri için OCP, -0.40 V'da indirgenme ve 0.90 V'da yükseltgenme aşırı gerilim uygulanarak elde edilen EIS verileri verilmiştir. Bu çizelgelerde görüldüğü üzere R<sub>s</sub> değeri değişimi iyonik iletkenliğe bağlıdır ve büyük ölçüde iyonlarına ayrılan asitlerde büyük değişiklik göstermez. Yalnızca burada CH<sub>3</sub>COOH en zayıf asit olduğu için çok daha yüksektir. R<sub>ct</sub> değeri elektron aktarımı için yük transfer direncini ifade ederken, R<sub>ct</sub> direncinin düşük olması elektron transfer hızının yüksek olması anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.22'deki OCP değerlerinde elde edilen R<sub>ct</sub> değeri dikkate alındığında, bağıl olarak en düşük değer HCl ve CH<sub>3</sub>COOH içeren vanadyum çözeltilerine aittir. HCl grafit elektrot açısından aşırı korozif etkisi sebebiyle karşılaştırmanın dışında tutulursa; CH<sub>3</sub>COOH ile birlikte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> şeklinde en düşüğe doğru sıralanabilir.

Grafit elektrot yüzeyinde indirgenme ( $V^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}_{(aq)}$ ) sırasında -0.40 V'daki elektron verilmesi ve yükseltgenme ( $VO_2^+_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons VO^{2+}_{(aq)} + 3H_2O$ ) sırasında 0.90 V'da elektron alınması transferindeki yük aktarım direnci değişimleri önemli bir diğer noktadır. -0.40 V'da katodik aşırı gerilim uygulanarak alınan EIS ölçümlerinde en düşük R<sub>ct</sub> değeri aynı şekilde CH<sub>3</sub>COOH'a aittir. Ayrıca H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve HCl içeren vanadyum çözeltilerinde de düşük R<sub>ct</sub> değerleri elde edilmiştir.

$H_2SO_4$  ve  $CH_3SO_3H$  içeren vanadyum çözeltilerinde birbirine yakın değerler elde edilirken,  $H_3PO_4$ 'de daha düşük  $R_{ct}$  değeri gözlenmektedir. 0.90 V'da anodik aşırı gerilim uygulanarak alınan EIS ölçümlerinde en düşük  $R_{ct}$  değeri  $H_2C_2O_4$ 'e aittir. Bu durum  $H_2C_2O_4$ 'ün ECE mekanizmasına katılıp  $VO_2^{+}$ 'ün yükseltgenmesini geri çevirerek elektron aktarım hızını artırması ile meydana gelmektedir ve vanadyum redoks akış bataryasının verimini düşüren bir etkiye sahiptir. 0.90 V'daki ölçümlerden görüldüğü üzere  $H_3PO_4$  içeren vanadyum çözeltileri en düşük  $R_{ct}$  değerine sahiptir. Burada  $H_2SO_4$  çözeltileri bağıl olarak biraz daha yüksek bir  $R_{ct}$  değerine sahipken,  $CH_3SO_3H$  çözeltilerindeki  $R_{ct}$  değerinin yüksekliği dikkat çekmektedir.  $CH_3SO_3H$  çözeltilerinde anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramlardaki  $\Delta E_p$  değerlerinin (Çizelge 4.14) yüksek olması da bu durum ile uyumludur.

Ayrıca EK 9'da  $H_2SO_4$ , EK 10'da  $H_3PO_4$  ve EK 11'de  $CH_3SO_3H$  içeren farklı derişimdeki (0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M) vanadyum çözeltilerinin OCP değerindeki EIS ölçümleri karşılaştırmalı olarak Bode ve Nyquist eğrileri şeklinde verilmiştir. Bu eğrilere göre artan derişim ile birlikte moleküller arası etkileşim artmakta ve böylelikle çözelti direnci ve dolayısıyla toplam direnç artmaktadır. Bu durum genel itibariyle kuvvetli asit içeren çözeltiler için geçerlidir. Zayıf asit içeren çözeltilerde direnç artan derişim ile çok değişmemektedir.



## 5. YORUM

Bu çalışmada vanadyum redoks akış bataryaları için kullanılabilir elektrolit olarak vanadyumun; sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), metansülfonik asit ( $CH_3SO_3H$ ), oksalik asit ( $H_2C_2O_4$ ), hidroklorik asit ( $HCl$ ), perklorik asit ( $HClO_4$ ) ve asetik asit ( $CH_3COOH$ ) içerisindeki çözeltilerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu asitlerin seçiminde ise endüstriyel olarak kullanım yaygınlığı, bağıl maliyetleri ve vanadyum redoks akış bataryaları için kullanım uygunlukları dikkate alınmıştır. Vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan ya da oluşan tüm vanadyum iyonu türleri ( $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{2+}$ )  $pH > 4$  özelliğine sahip olan daha bazik çözeltilerde form değiştirmekte ve çökelek oluşturmaktadır. Bu nedenle vanadyum çözeltisinin yeterince asidik olması gerekmektedir. Bu asidik çözeltilerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde kullanılan dönüşümlü voltametri yönteminde anodik ve katodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları kullanılarak bu çözeltilerin grafit disk elektrottaki çalışma sınırları belirlenmiştir.

Vanadyum redoks akış bataryaların yüksek verim, yüksek enerji yoğunluğunda çalışabilmesi ve uzun şarj-deşarj döngü sayılarına sahip olması için kullanılan asitli elektrolitlerin grafit veya grafit kompozit elektrotlar üzerinde; katolit bölmesinde istenmeyen hidrojen oluşumu, anolit bölmesinde ise grafitin interkalasyon ve bozunma tepkimelerinin iyi kontrol edilmesi gereklidir. Bu sebeple çalışılan elektrolit içerisinde grafit elektrot yüzeyinde GIC oluşumunun daha büyük potansiyellere kaydırılması gereklidir. Dolayısıyla daha düşük gerilimlerde GIC oluşumu başlangıcı grafit veya grafit kompozit elektrotların korozyonu ve bozunması sonucu çalışamaz hale gelmesine neden olur. Ayrıca bu bataryaların yüksek verimle çalıştırılabilmesi için katot ve katolit bölmesinde hidrojen oluşumunun da bastırılması gerekmektedir. Bu bağlamda hidrojen oluşum görünümü potansiyelinin mümkün olduğunca yüksek (hidrojen aşırı gerilimi büyük ) ve akım yoğunluğunun düşük olması istenir.

$CH_3SO_3H$  çözeltilerinde diğer tür elektrolitlerle karşılaştırıldığında GIC oluşumunu engellediği görülmektedir. Bunun yanında hidrojen oluşumu daha negatif potansiyellere kaymış ve azaltılmıştır. Bu durumun aksine  $HCl$  ve  $HClO_4$  çözeltilerinde GIC oluşumu düşük pozitif potansiyellerden başlayarak grafit elektrodun ciddi korozyonu ve bozunması gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu asitler içerisindeki elektrolitlerin grafit elektrot

yüzeyinde hidrojen aşırı gerilimi daha düşük olduğu için hidrojen oluşum akım yoğunlukları yüksektir ve bu durum bataryadaki verimini oldukça düşürür.  $H_2C_2O_4$  çözeltilerinde GIC oluşumundan çok  $H_2C_2O_4$ 'in kendisinin elektrokimyasal yükseltgenmesi yoluyla bozunması söz konusudur.  $CH_3COOH$  çözeltilerinde GIC oluşumu daha pozitif potansiyellerde, hidrojen oluşumu daha negatif potansiyellerde daha düşük akım yoğunluklarıyla gözlenmektedir. Elektrolit olarak  $CH_3COOH$  kullanıldığında; asetik asidin kendisi vanadyum iyonlarına bağlanabildiği için grafit yüzeyinde GIC oluşumunu geciktirmektedir. Öte yandan ticari olarak kullanılan  $H_2SO_4$  ile  $H_3PO_4$  ve  $CH_3SO_3H$  türlerinin pik potansiyel farkları daha düşük değerlere sahiptir ve yarı tersinir davranış sergilemektedir.

Bu çalışmanın diğer aşamasında ise grafit disk elektrot ile farklı derişim ve farklı potansiyeldeki çözeltilerin empedans ölçümleri yapılarak bu parametrelere uygun eşdeğer devre modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  belirlenmiştir. Buradaki  $R_s$  değeri değişimi iyonik iletkenliğe bağlı olmakla birlikte büyük ölçüde iyonlarına ayrılan asitlerde büyük değişiklik göstermemektedir. EIS ölçümleri yapılan türler içerisinde  $CH_3COOH$  en zayıf asit olduğu için  $R_s$  değeri daha yüksektir. Yük transfer direncini ifade eden  $R_{ct}$  direncinin düşük olması elektron transfer hızının yüksek olması anlamına gelmektedir. Bu çalışmada bağlı olarak en düşük değer HCl ve  $CH_3COOH$  içeren vanadyum çözeltilerine aittir. HCl grafit elektrot açısından aşırı korozif etkisi sebebiyle karşılaştırmanın dışında tutulursa;  $CH_3COOH$  ile birlikte  $H_2SO_4$ ,  $CH_3SO_3H$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2C_2O_4$  şeklinde en düşükten en yükseğe doğru sıralanabilir. Negatif ve pozitif aşırı gerilim uygulanarak alınan ölçümlerde direnç değerleri azalırken kapasitif değerleri artmaktadır. OCP dışında uygulanan potansiyel ile yüzeyde çifte tabaka oluşumu, ayrıca yüzeyin kısmen aktifleştirilmesi ve interkalasyona uğraması ile daha düşük direnç değerlerine ulaşıldığı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışmada farklı derişimlerde EIS ölçümleri yapılarak artan  $VO_2$  derişim ile birlikte iyonlar arası etkileşimin arttığı ve böylelikle çözelti direnci ve dolayısıyla toplam direncin arttığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu durum genel itibariyle kuvvetli asit içeren çözeltiler için geçerlidir. Zayıf asit içeren çözeltilerde direnç artan derişim ile çok değişmemektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Acres, G., **2001**. Recent Advances in Fuel Cell Technology and Its Applications. *Journal of Power Sources* 100 (1-2), 60-66.

Adam, Z.W., Matthew, M.M., Jeremy, P.M., Philip, N.R., Jeffrey, T.G., Qinghua, L., **2011**. Redox Flow Batteries: A Review. *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (10), 1137.

AI, K., **2013**. New Rechargeable Flow Battery Enables Cheaper, Large-Scale Energy Storage.

Arora, P., White, R.E., Doyle, M., **1998**. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium- Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 145 (10), 3647-3667.

Atlung, S., Jacobsen, T., West, K., Zachau-Christiansen, B., **1987**. Dechema Monogr.

Bandhauer, T.M., Garimella, S., Fuller, T.F., **2011**. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 158 (3), R1-R25.

Bard, J.A., Larry, R.F., Johna, L., Cynthia, G.Z., **1980**. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley New York.

Bartolozzi, M., **1989**. Development of Redox Flow Batteries A Historical Bibliography. *Journal of Power Sources* 27 (3), 219-234.

Bentley, V., **2006**. *An Introduction to Energy Sources*. National Centre for Catalysis Research.

Bianting, S., Skyllas-Kazakos, M., **1991**. Chemical Modification and Electrochemical Behaviour of Graphite Fibre in Acidic Vanadium Solution. *Electrochimica Acta* 36 (3), 513-517.

Bullis, K., **2012**. Lithium-Ion Battery: Inside The Power Source for Portable Electronics and Electric Vehicles. *MIT Technology Review*.

Bullis, K., **2014**. A New Battery Design Could Lead to A Cheap Way to Address The Intermittency of Solar and Wind Power. *MIT Technology Review*.

Burke, A., **2000**. Ultracapacitors: Why, How and Where Is The Technology. *Journal of Power Sources* 91 (1), 37-50.

Chakrabarti, M., Dryfe, R., Roberts, E., **2007**. Evaluation of Electrolytes for Redox Flow Battery Applications. *Electrochimica Acta* 52 (5), 2189-2195.

Chang, F., Hu, C., Liu, X., Liu, L., Zhang, J., **2012**. Coulter Dispersant As Positive Electrolyte Additive for The Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochimica Acta* 60, 334-338.

Chanyong, C., Soohyun, K., Riyul, K., Yunsuk, C., Soowhan, K., Ho-young, J., Hoon, Y.J., Hee-Tak, K., **2017**. A Review of Vanadium Electrolytes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69, 263-274.

Chenxi, S., Jian, C., Huamin, Z., Xi, H., Qingtao, L., **2010**. Investigations on Transfer of Water and Vanadium Ions Across Nafion Membrane in An Operating Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of Power Sources* 195 (3), 890-897.

Christian, T., Simon, L., **2005**. Batteries or Supercapacitors as Energy Storage in HEVs? Coden: Lutedx/(Teie-5194)/1-71, Lund University.

Deepak, P.D., Ho, L.S., Guk, K.J., Bae, K.W., Chandrakant, D.L., **2012**. Porous Polypyrrole Clusters Prepared by Electropolymerization for A High Performance Supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry* 22 (7), 3044-3052.

Dominik, D., **2011**. Flow Batteries: Status and Potential. 61. Mälardalens University, Sweden.

Eckroad, S., **2007**. Vanadium Redox Flow Batteries: An In-Depth Analysis. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA 1014836.

Elman, B., Mansour, S., Dresselhaus, M., Mazurek, H., Dresselhaus, G., **1982**. Structural Characterization of Ion-Implanted Graphite. *Physical Review B* 25 (6), 4142.

ESA, **2018**. Energy Storage Association, Energy Storage Technologies, Batteries.

Fraunhofer, **2014**. Institut für Chemische Technologie. Pfinztal Germany.

Fritz, B., **1997**. Graphite, Carbonaceous Materials and Organic Solids as Active Electrodes in Metal-Free Batteries. *Advances in Electrochemical Science and Engineering* 5, 303-412.

Gençten, M., Gürsu, H., Şahin, Y., **2016**, Electrochemical Investigation of The Effects of V(V) and Sulfuric Acid Concentrations on Positive Electrolyte for Vanadium Redox Flow Battery, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 9868.

George, E.B., **2016**. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1), A5019.

Giner, J., Swette, L., Cahill, K., **1976**. Screening of Redox Couples and Electrode Materials NASA CR-134705, Lewis Research Centre, 1-107.

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

Haasa, O., Cairns, J.E., **1999**. Electrochemical Energy Storage. *Annual Reports Section "C", Physical Chemistry*, 109, 163-197.

Hagedorn, N.H., **1984**. NASA Redox Storage System Development Project Final Report. NASA TM-83677, Lewis Research Centre DOE/NASA/12726-24.

Haisheng, C., Ngoc, C.T., Wei, Y., Chunqing, T., Yongliang, L., Yulong, D., **2009**. Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science* 19 (3), 291-312.

Heide, B.-M., Julia, K., Uwe, S.D., Eckhard, K., **2011**. Influence of Measurement Procedure on Quality of Impedance Spectra on Lead-Acid Batteries. *Journal of Power Sources* 196 (23), 10415-10423.

Hejabi, M., Oweisi, A., Gharib, N., **2006**. Modeling of Kinetic Behavior of The Lead Dioxide Electrode in A Lead-Acid Battery by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources* 158 (2), 944-948.

Hottinen, T., **2004**. Performance Limitations and Improvements of Small Scale Free-Breathing Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Technology Department of Engineering Physics and Mathematics Laboratory of Advanced Energy Systems. Helsinki University, Finland.

Huamin, Z., Xianfeng, L., Jiujun, Z., **2017**. *Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications*. CRC Press.

IESAcademy, **2016**. *Electrochemical Energy Storage Non-Electrochemical Energy Storage*.

Jae, K.K., Min-Sik, P., Young-Jun, K., Ho, K.J., Xue, D.S., Skyllas-Kazacos, M., **2015**. A Technology Review of Electrodes and Reaction Mechanisms in Vanadium Redox Flow Batteries. *Journal of Materials Chemistry* 3 (33), 16913-16933.

Jae, K.K., Young-Jun, K., Jae-Hun, K., Min-Sik, P., **2011**. The Effects of Surface Modification on Carbon Felt Electrodes for Use in Vanadium Redox Flow Batteries. *Materials Chemistry and Physics* 131 (1-2), 547-553.

Jens, N., Nataliya, R., Tatjana, H., Peter, F., **2015**. The Chemistry of Redox- Flow Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 54 (34), 9776-9809.

Joseph, F.P., Christopher, N.C., Irina, R.P., Meinrad, M., Michael, F.B., Jeffrey, W.L., Debra, R.R., **2017**. Rechargeable Nickel-3D Zinc Batteries: An Energy-Dense, Safer Alternative to Lithium-Ion 356 (6336), 415-418.

Joseph, R., **2006**. The Car and Fuel of The Future. *Energy Policy* 34 (17), 2609-2614.

Kartom, K.S., Wan, D.W.R., Ling, H.S., Azmah, H.U., **2007**. Overview on The Challenges and Developments of Micro-Direct Methanol Fuel Cells (DMFC). *Journal of Power Sources* 163 (2), 743-754.

Kausar, N., Mousa, A., Skyllas- Kazacos, M., **2016**. The Effect of Additives on The High-Temperature Stability of The Vanadium Redox Flow Battery Positive Electrolytes. *ChemElectroChem* 3 (2), 276-282.

Kazacos, M., Skyllas-Kazacos, M., **2006**. High Energy Density Vanadium Electrolyte Solutions, Methods of Preparation Thereof and All-Vanadium Redox Cells and Batteries Containing High Energy Vanadium Electrolyte Solutions. Google Patents.

Khodadoost, A.A., Karami, H., Gharehpetian, G., Hejazi, M., **2017**. Review of Flywheel Energy Storage Systems Structures and Applications in Power Systems and Microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69, 9-18.

Kim, K.J., Park, M.-S., Kim, Y.-J., Kim, J.H., Dou, S.X., Skyllas-Kazacos, M., **2015**. A Technology Review of Electrodes and Reaction Mechanisms in Vanadium Redox Flow Batteries. *Journal of Materials Chemistry* 3 (33), 16913-16933.

Koji, N., Nobuhiro, F., **1998**. Practical Batteries. *Handbook of Battery Materials*, 19-61.

Kousksou, T., Bruel, O., Jamil, A., Rhafiki, T.E., Zeraouli, Y., **2014**. Energy Storage: Applications and Challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120, 59-80.

Kuldeep, S., Bharti, D., **2009**. Supercapacitors Energy Storage System for Power Quality Improvement: An Overview. *J. Energy Sources* 10 (10), 1-8.

Lars, J.P., Roger, W., **2001**. State of The Art of Multi-Fuel Reformers for Fuel Cell Vehicles: Problem Identification and Research Needs. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (3), 243-264.

Lawrence, H.T., **1976**. Electrically Rechargeable Redox Flow Cell. Google Patents.

Leung, P.K., Ponce-de-León, C., Low, C.T.J., Shah, A.A., Walsh, F.C., **2011**. Characterization of A Zinc-Cerium Flow Battery. *Journal of Power Sources* 196 (11), 5174-5185.

Li, L., Kim, S., Wang, W., Vijayakumar, M., Nie, Z., Chen, B., Zhang, J., Xia, G., Hu, J., Graff, G., **2011**. A Stable Vanadium Redox- Flow Battery with High Energy Density for Large- Scale Energy Storage. *Advanced Energy Materials* 1 (3), 394-400.

LibreTexts, Harvey, D., **2019**. Electrochemical Methods, Voltammetric Methods. Chemistry, DePauw University.

Liu, B., Jia, Y., Yuan, C., Wang, L., Gao, X., Yin, S., Xu, J., **2019**. Safety Issues and Mechanisms of Lithium-Ion Battery Cell Upon Mechanical Abusive Loading: A Review. *Energy Storage Materials*.

Liu, J., Liu, S., He, Z., Han, H., Chen, Y., **2014**. Effects of Organic Additives with Oxygen- and Nitrogen-Containing Functional Groups on The Negative Electrolyte of Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochimica Acta* 130, 314-321.

Liu, Q., Shinkle, A.A., Li, Y., Monroe, C.W., Thompson, L.T., Sleightholme, A.E., **2010**. Non-Aqueous Chromium Acetylacetonate Electrolyte for Redox Flow Batteries. *Electrochemistry Communications* 12 (11), 1634-1637.

Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., Ouyang, M., **2013**. A Review on The Key Issues for Lithium-Ion Battery Management in Electric Vehicles. *Journal of Power Sources* 226, 272-288.

Ludwig, J., Juergen, G., Fabjan, C., Tomazic, G., **2004**. Possible Use of Vanadium Redox-Flow Batteries for Energy Storage in Small Grids and Stand-Alone Photovoltaic Systems. *Journal of Power Sources* 127 (1), 98-104.

Marin, S.H., James, C.E., **2006**. Supercapacitors: A Brief Overview. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1-34.

Matsuda, Y., Tanaka, K., Okada, M., Takasu, Y., Morita, M., Matsumura-Inoue, T., **1988**. A Rechargeable Redox Battery Utilizing Ruthenium Complexes with Non-Aqueous Organic Electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (6), 909-914.

MEED, **2019**. Realising The Hydrogen Economy, Global Data, Technology, Media and Telecoms.

Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M., Tuti, M.L., **2014**. Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications. Elsevier.

Mennola, T., **2000**. Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Technology Department of Engineering Physics and Mathematics. Helsinki University, Finland.

Neelu, C., Chihkai, C., Wen- Sheng, C., Kong- Wei, C., Ru- Shi, L., **2011**. Photoelectrochemical Cells for Hydrogen Generation. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion* 1, 541-599.

Nobuyuki, T., Takahiro, K., Toshio, S., Hiroshige, D., Takefumi, I., Noriyasu, Y., Takushi, H., **1998**. Development of A Redox Flow Battery System. Sumitomo Electric Technical Review-English Edition, 88-94.

Pakalapati, S.R., **2003**. A Numerical Study of Current Distribution Inside The Cathode and Electrolyte of A Solid Oxide Fuel Cell. Department Mechanical and Aerospace Engineering. West Virginia University, West Virginia.

Peng, S., Wang, N., Gao, C., Lei, Y., Liang, X., Liu, S., Liu, Y., **2012**. Stability of Positive Electrolyte Containing Trishydroxymethyl Aminomethane Additive for Vanadium Redox Flow Battery. *Int. J. Electrochem. Sci* 7, 4388-4396.

Pittman, J.C., Jiang, W., Yue, Z., Gardner, S., Wang, L., Toghiani, H., Leon, C.y., **1999**. Surface Properties of Electrochemically Oxidized Carbon Fibers 37 (11), 1797-1807.

Ponce, C.D.L., Frías-Ferrer, A., José, G.-G., Szánto, D., Frank, C.W., **2006**. Redox Flow Cells for Energy Conversion. *Journal of Power Sources* 160 (1), 716-732.

Prashant, V.K., Kirk, S.S., Jillian, M.B., **2017**. Redox Flow Batteries. ACS Publications.

Pritam, S., Bjorn, J., **1991**. Zinc Bromine Battery for Energy Storage. *Journal of Power Sources* 35 (4), 405-410.



Puiki, L., Xiaohong, L., Ponce, D.L.C., Leonard, B., John, C.L., Frank, C.W., **2012**. Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and Their Applications in Energy Storage. Rsc Advances 2 (27), 10125-10156.

Pyun, S.-I., Shin, H.-C., Lee, J.-W., Go, J.-Y., **2012**. Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Qi, Z., Koenig, J.M.G., **2017**. Review Article: Flow Battery Systems with Solid Electroactive Materials. Journal of Vacuum Science&Technology 35 (4), 040801.

Rahman, F., Skyllas-Kazacos, M., **2009**. Vanadium Redox Battery: Positive Half-Cell Electrolyte Studies. Journal of Power Sources 189 (2), 1212-1219.

Reid, M., Gahn, R., **1977**. Factors Affecting the Open-Circuit Voltage and Electrode Kinetics of Some Iron/Titanium Redox Flow Cells. NASA-TM-X-73669, Lewis Research Centre, 1-11.

René, U.A., Alastair, L.F., **1960**. Graphite and Its Crystal Compounds. Clarendon Press.

Riidorff, W., Hofmann, U., Anorg, Z., **1938**. Allg. Chem.

Roe, S., Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M., **2016**. A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium Electrolyte. Journal of The Electrochemical Society 163 (1), A5023-A5028.

Rychcik, M., Skyllas-Kazacos, M., **1987**. Evaluation of Electrode Materials for Vanadium Redox Cell. Journal of Power Sources 19, 45-54.

Rychik, M., Skyllas-Kazacos, M., **1988**. Characteristics of A New All Vanadium Redox Flow Battery. Journal of Power Sources 22, 59-67.

Salvador, P., **2018**. Solving Oxidation States. Chemistry World, University of Girona, Spain.

Sébastien, P.-R., Whale, M., Djilali, N., **2005**. A Techno-Economic Analysis of Decentralized Electrolytic Hydrogen Production for Fuel Cell Vehicles. International Journal of Hydrogen Energy 30 (11), 1159-1179.

Skoog, A.D., West, M.D., Holler, F.J., Stanley, R.C., Kılıç, E., Yılmaz, H., **2009**. Analitik Kimya: Temel İlkeler. Bilim Yayıncılık.

Skyllas-Kazacos, M., Kazacos, M., **2000**. Stabilized Electrolyte Solutions, Methods of Preparation Thereof and Redox Cells and Batteries Containing Stabilized Electrolyte Solutions. Google Patents.

Skyllas-Kazacos, M., Kazacos, M., **2011**. State of Charge Monitoring Methods for Vanadium Redox Flow Battery Control. *Journal of Power Sources* 196 (20), 8822-8827.

Skyllas-Kazacos, M., Limantari, Y., **2004**. Kinetics of The Chemical Dissolution of Vanadium Pentoxide in Acidic Bromide Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (7), 681-685.

Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R.G., Fane, A., Green, M., **1986**. New All-Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 133, 1057.

Skyllas- Kazacos, M., Grossmith, F., **1987**. Efficient Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of the Electrochemical Society* 134 (12), 2950.

Soloveichik, L.G., **2011**. Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2 (1), 503-527.

Spinner, N., **2019**. EIS Data Plotting, Plotting Conventions - Nyquist Plots.

Sum, E., Rychcik, M., Skyllas-Kazacos, M., **1985**. Investigation of The V(V)/V(IV) System for Use in The Positive Half-Cell of A Redox Battery. *Journal of Power Sources*, 16.

Sum, E., Skyllas-Kazacos, M., **1985**. A Study of The V(II)/V(III) Redox Couple for Redox Flow Cell Applications. *Journal of Power Sources* 15 (2-3), 179-190.

Sun, B., Skyllas-Kazacos, M., **1992**. Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery Application-I. Thermal Treatment. *Electrochimica Acta* 37 (7), 1253-1260.

Tang, C., Zhou, D., **2012**. Methanesulfonic Acid Solution as Supporting Electrolyte for Zinc-Vanadium Redox Battery. *Electrochimica Acta* 65, 179-184.

Thaller, H.L., **1974**. Electrically Rechargeable Redox Flow Cells. NASA TM X-71540, Lewis Research Centre, 1-5.

Thaller, H.L., **1979**. Redox Flow Cell Energy Storage System. NASA TM-79143, Lewis Research Centre, 1-8.

Thele, M., Karden, E., Surewaard, E., Sauer, D., **2006**. Impedance-Based Overcharging and Gassing Model for VRLA/AGM Batteries. *Journal of Power Sources* 158 (2), 953-963.

Tianbiao, L., Xiaoliang, W., Zimin, N., Vincent, S., Wei, 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 (3).

Vijayakumar, M., Liyu, L., Gordon, G., Jun, L., Huamin, Z., Zhenguo, Y., Zhi, H.J., **2011**. Towards Understanding the Poor Thermal Stability of  $V^{5+}$  Electrolyte Solution in Vanadium Redox Flow Batteries. *Journal of Power Sources* 196 (7), 3669-3672.

Vijayakumar, M., Wang, W., Nie, Z., Sprenkle, V., Hu, J., **2013**. Elucidating the Higher Stability of Vanadium (V) Cations in Mixed Acid Based Redox Flow Battery Electrolytes. *Journal of Power Sources* 241, 173-177.

Vinod, M., Vijayamohan, K., **2000**. Effect of Gelling on The Impedance Parameters of Pb/PbSO<sub>4</sub> Electrode in Maintenance-Free Lead-Acid Batteries. *Journal of Power Sources* 89 (1), 88-92.

Wang, G., Chen, J., Wang, X., Tian, J., Kang, H., Zhu, X., Zhang, Y., Liu, X., Wang, R., **2014**. Study on Stabilities and Electrochemical Behavior of V (V) Electrolyte with Acid Additives for Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of Energy Chemistry* 23 (1), 73-81.

Wang, J., **2006**. Analytical Electrochemistry. John Wiley&Sons Inc. Hoboken New Jersey, Canada.

Wei, W., Qingtao, L., Bin, L., Xiaoliang, W., Liyu, L., Zhenguo, Y., **2013**. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Advanced Functional Materials* 23 (8), 970-986.

Wei, W., Soowhan, K., Baowei, C., Zimin, N., Jianlu, Z., Guan-Guang, X., Liyu, L., Zhenguo, Y., **2011**. A New Redox Flow Battery Using Fe/V Redox Couples in Chloride Cupporting Electrolyte. *Energy&Environmental Science* 4 (10), 4068-4073.

William, A.B., Martin, Z.B., Cullen, R.B., **2013**. Membrane-Less Hydrogen Bromine Flow Battery. *Nature Communications* 4 (1), 2346.

Wright, S., **2004**. Comparison of The Theoretical Performance Potential of Fuel Cells and Heat Engines. *Renewable Energy* 29 (2), 179-195.

Wu, L., Chen, H., Jiang, X., **2002**. Effect of Silica Soot on Behaviour of Negative Electrode in Lead-Acid Batteries. *Journal of Power Sources* 107 (2), 162-166.

Wu, X.-W., Liu, S.-Q., Huang, K.-L., **2010**. Characteristics of CTAB as Electrolyte Additive for Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of Inorganic Materials* 25 (6), 641-646.

Wu, X., Liu, J., Xiang, X., Zhang, J., Hu, J., Wu, Y., **2014**. Electrolytes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Pure and Applied Chemistry* 86 (5), 661-669.

Xiangrong, L., Jing, X., Ao, T., Ye, Q., Jianguo, L., Chuanwei, Y., **2018**. Investigation of The Use of Electrolyte Viscosity for Online State-of-Charge Monitoring Design in Vanadium Redox Flow Battery. *Applied Energy* 211, 1050-1059.

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.

Yamamura, T., Shiokawa, Y., Yamana, H., Moriyama, H., **2002**. Electrochemical Investigation of Uranium B-Diketonates for All-Uranium Redox Flow Battery. *Electrochimica Acta* 48 (1), 43-50.

Yang, X., Rogach, A.L., **2019**. Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists. *Advanced Energy Materials* 9 (25), 1900747.

Yoshihiro, M., Koichi, A., **2002**. Performance of Several Types of Fuel Cells and Factor Analysis of Performance. *Electrical Engineering in Japan* 138 (1), 24-33.

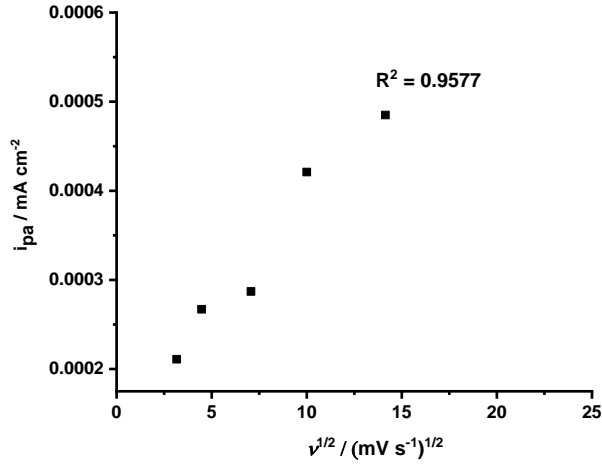
Zhang, H., Li, X., Zhang, J., **2017**. Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications. CRC Press.

Zheng, L., Sam, P.M., Liang, S., Ping-Chun, T., Andres, F.B., Joseph, M.V., Stephanie, L.E., Kai, X., Fikile, R.B., Yet-Ming, C., **2017**. Air-Breathing Aqueous Sulfur Flow Battery for Ultralow-Cost Long-Duration Electrical Storage 1 (2), 306-327.

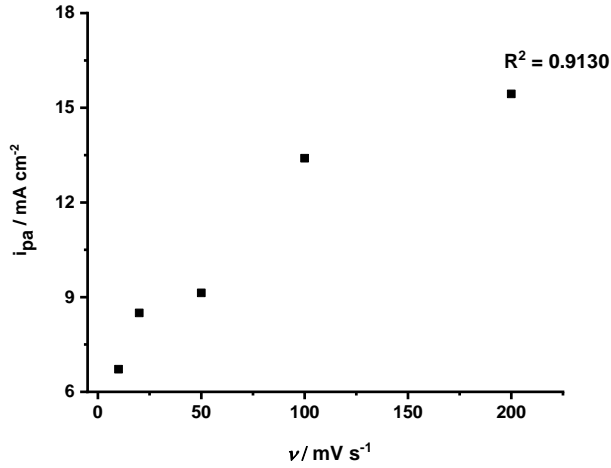
Zhipeng, X., Qingchao, L., Zhiwen, C., Xinbo, Z., **2013**. The Developments and Challenges of Cerium Half-Cell in Zinc-Cerium Redox Flow Battery for Energy Storage. *Electrochimica Acta* 90, 695-704.

## EKLER

### EK 1 - VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgedeki Yüzey Piki



**Şekil 1.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

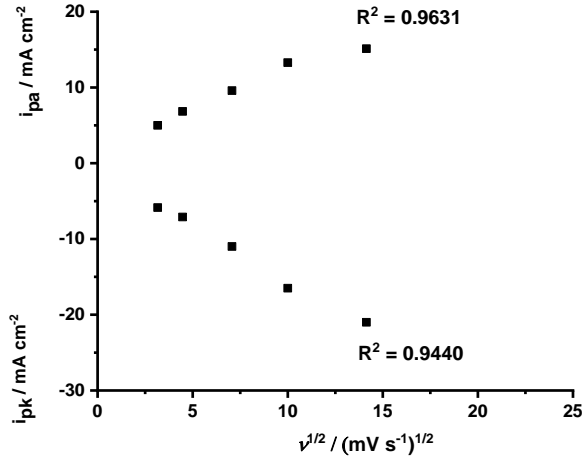


**Şekil 2.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'daki Voltamogramlarındaki  $v$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**Çizelge 1.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Pikinin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.3 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri (C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\nu^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{pk}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pk}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)
10	3.16	6.7	-	-	684	-	-
20	4.47	8.5	-	-	710	-	-
50	7.07	9.1	-	-	731	-	-
100	10.00	13	-	-	744	-	-
200	14.14	15	-	-	763	-	-
500	22.36	19	-	-	782	-	-

## EK 2 - VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin Anodik Bölgedeki Yüzey Piki

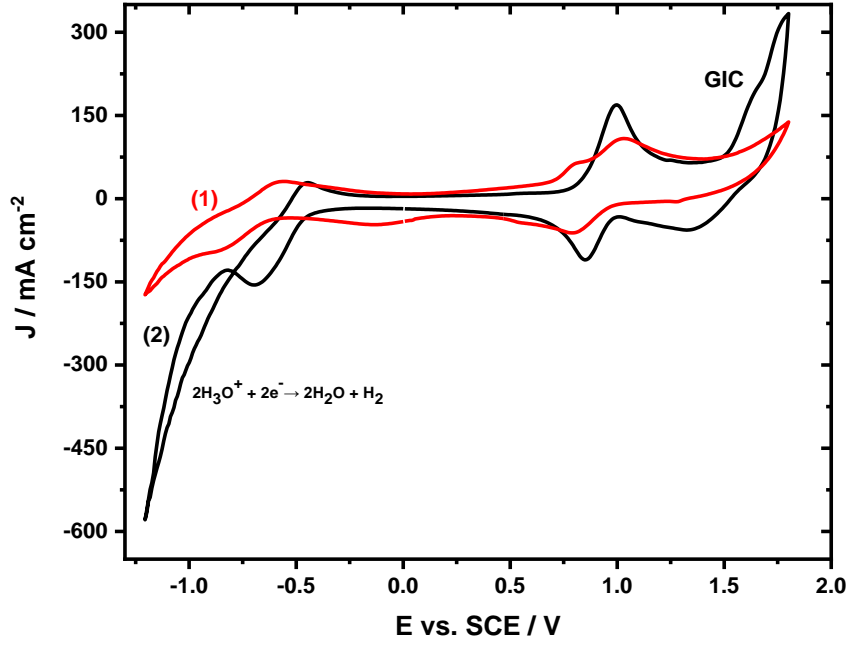


**Şekil 3.** VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Piki'nin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki  $v^{1/2}$ 'na Karşı Çizilen Pik Akım Grafiği,  $v = 10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

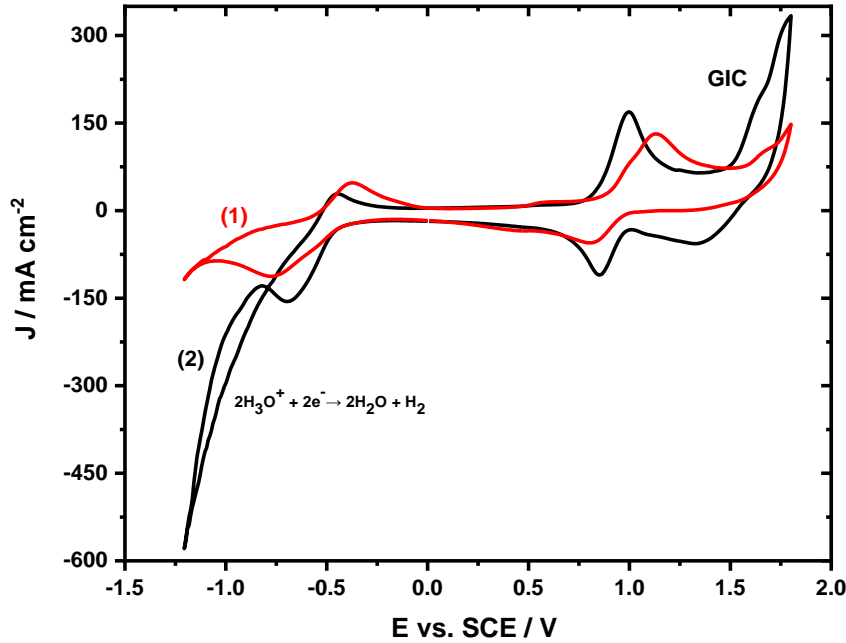
**Çizelge 2.** VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin Yüzey Piki'nin Farklı Tarama Hızlarında Anodik Bölgede 0.0 V ile 1.5 V'da Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$v^{1/2}$ ( $\text{mV s}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$i_{pk}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$ i_{pk}/i_{pa} $	$E_{pa}$ ( $\text{mV}$ )	$E_{pk}$ ( $\text{mV}$ )	$\Delta E_p$ ( $\text{mV}$ )
10	3.16	5.0	-5.8	1.16	585	447	138
20	4.47	6.8	-7.1	1.04	594	431	163
50	7.07	9.6	-11	1.15	620	410	210
100	10.00	13	-17	1.24	638	400	238
200	14.14	15	-21	1.39	651	394	257
500	22.36	22	-31	1.37	660	388	282

### EK 3 - VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltisinin Dönüşümlü Voltametrik Davranışlarının Karşılaştırılması

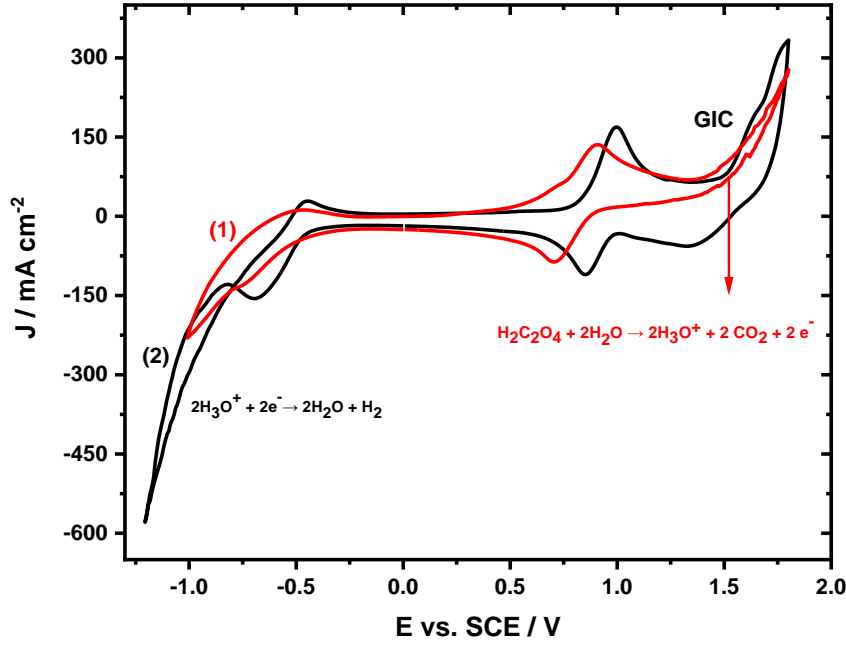


Şekil 4. (1) VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

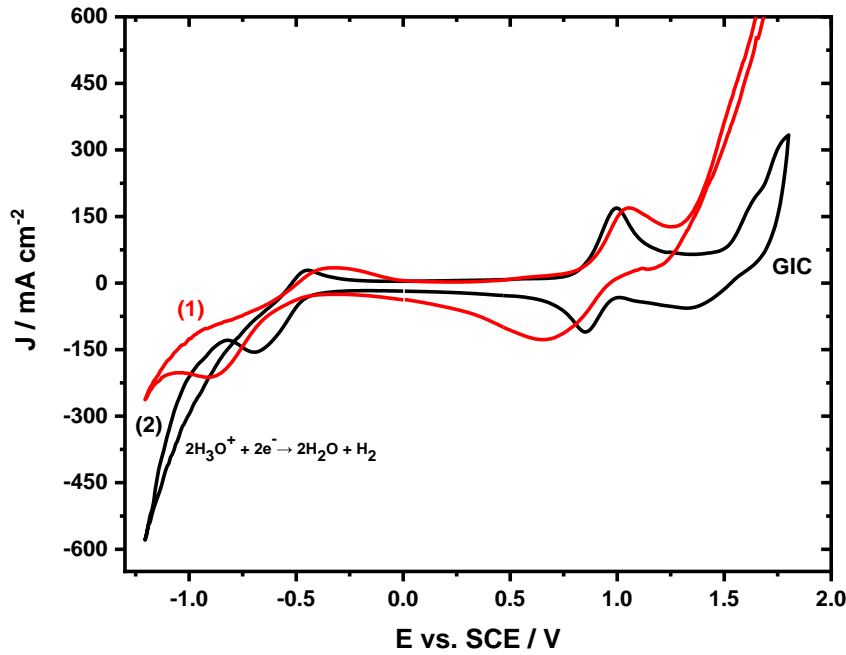


Şekil 5. (1) VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin ve (2) VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

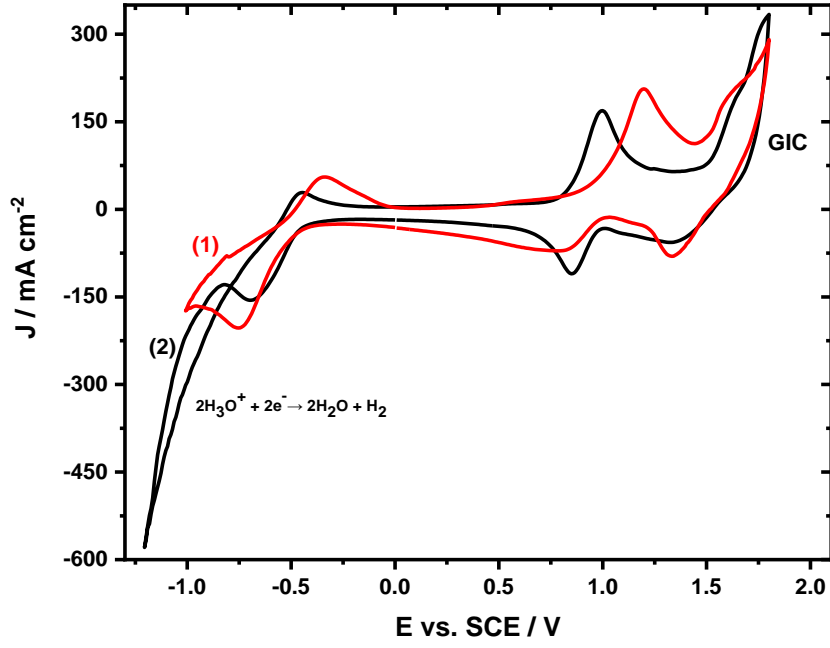




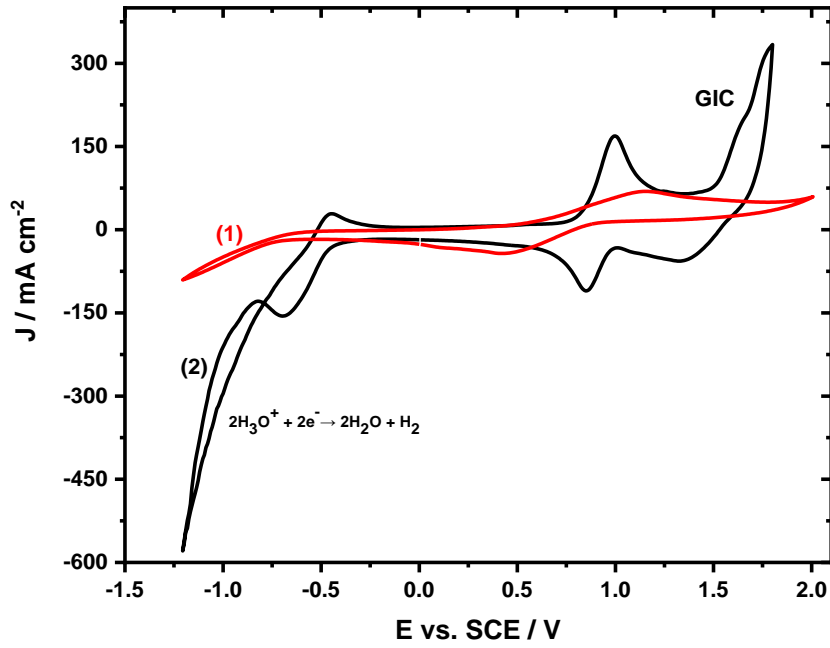
**Şekil 6.** (1)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 7.** (1)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{HCl}$  İçerisindeki Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $\text{C}_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 8.** (1)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{HClO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



**Şekil 9.** (1)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin ve (2)  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  İçerisindeki Çözeltisinin -1.2 V ile 1.8 V'daki Voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

**EK 4 - VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltilisinin Anodik ve Katodik Bölgelerde Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri**

**Çizelge 3.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltilisinin Anodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

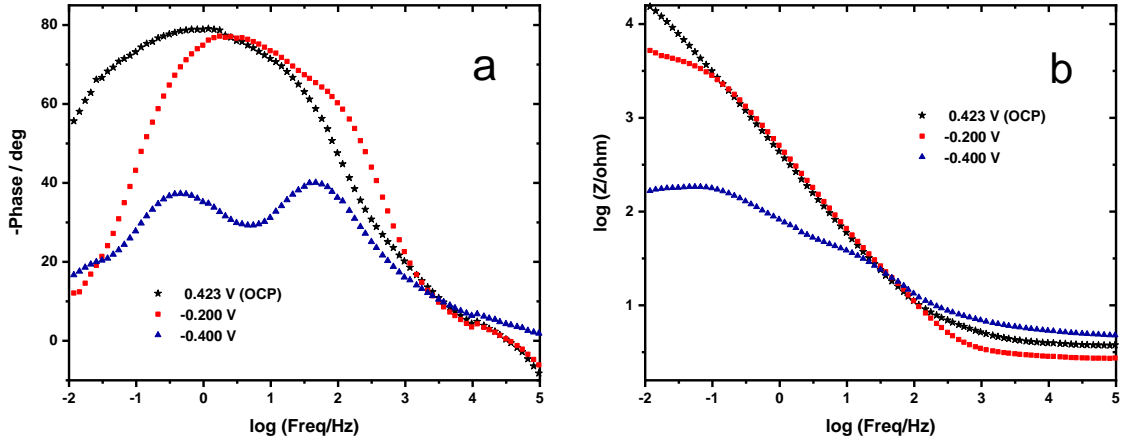
Kullanılan Asit	Asitlik Sabiti (pK <sub>a1</sub> )	i <sub>pa</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	i <sub>pk</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	i <sub>pk</sub> /i <sub>pa</sub>	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pk</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<1*	71	-59	0.82	976	863	113
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	33	-24	0.71	959	836	123
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	<1*	54	-26	0.48	1106	790	316
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.23	79	-76	0.97	867	730	137
HCl	<1*	79	-44	0.56	1050	799	251
HClO <sub>4</sub>	<1*	23	-15	0.66	1118	792	326
CH <sub>3</sub> COOH	4.75	39	-32	0.82	990	480	510

**Çizelge 4.** VOSO<sub>4</sub>'ın Farklı Asitler İçerisindeki Çözeltilisinin Katodik Bölgede Alınan Dönüşümlü Voltamogramlarındaki Pik Akım ve Pik Potansiyel Değerleri,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{HClO}_4} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

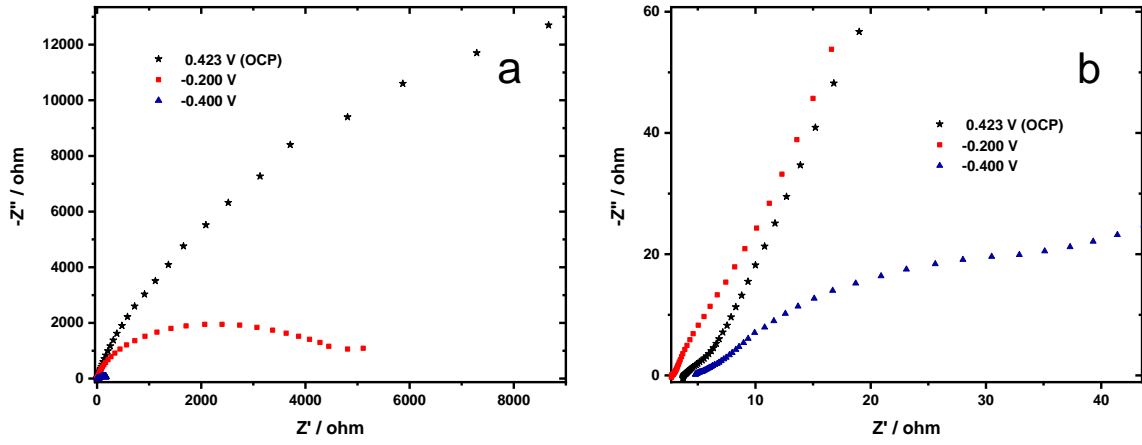
Kullanılan Asit	Asitlik Sabiti (pK <sub>a1</sub> )	i <sub>pk</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	i <sub>pa</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	i <sub>pa</sub> /i <sub>pk</sub>	E <sub>pk</sub> (mV)	E <sub>pa</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<1*	-22	12	0.53	-602	-410	192
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	-23	3.7	0.16	-867	-548	319
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	<1*	-44	17	0.39	-864	-408	456
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.23	-75	17	0.24	-765	-478	287
HCl	<1*	-96	8	0.083	-790	-390	450
HClO <sub>4</sub>	<1*	-108	9	0.083	-690	-370	320
CH <sub>3</sub> COOH	4.75	-	-	-	-	-	-

\* Kuvvetli asit

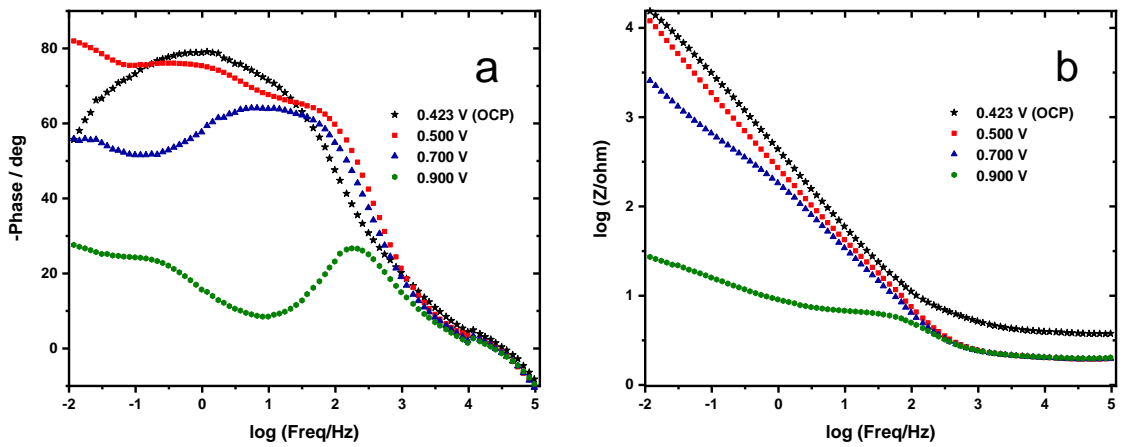
## EK 5 - $\text{VOSO}_4$ 'ın $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı



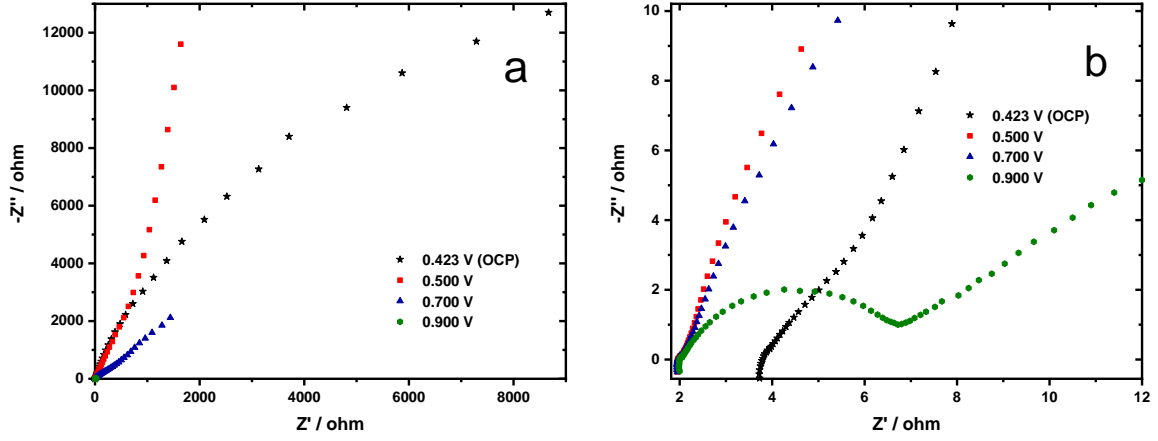
Şekil 10. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 11. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 12. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

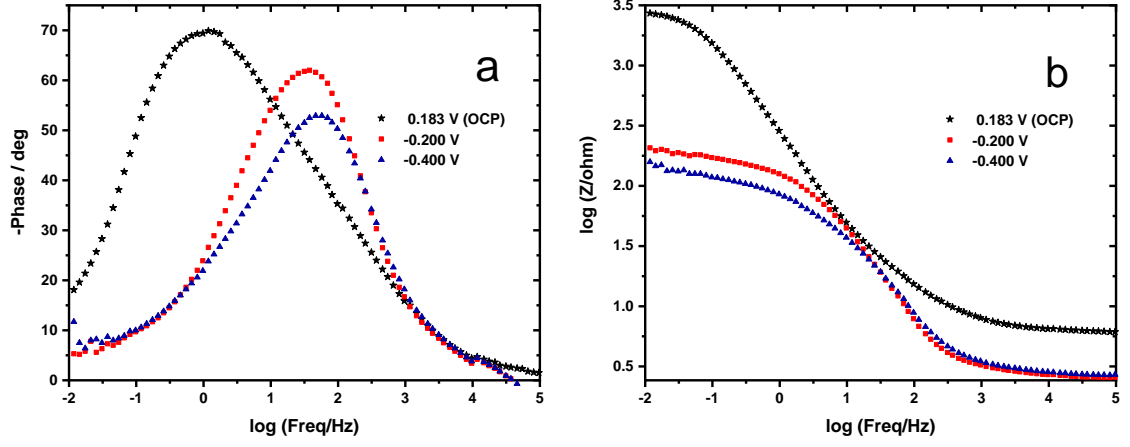


**Şekil 13.a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

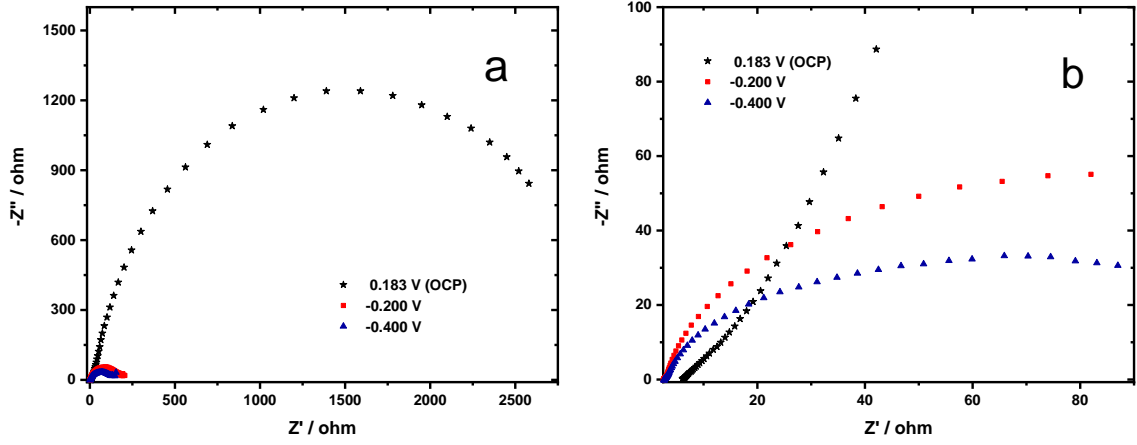
**Çizelge 5.** VOSO<sub>4</sub>'ın CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

E (V)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
0.42 (OCP)	0.505	0.48	0.501	3.47	1.006	5.31×10 <sup>-4</sup>
-0.20	0.377	0.97	0.202	2.55	0.579	1.19×10 <sup>-3</sup>
-0.40	0.734	0.58	0.126	5.18	0.860	5.89×10 <sup>-3</sup>
0.50	0.254	0.38	0.126	6.72	0.380	1.62×10 <sup>-3</sup>
0.70	0.263	1.31	0.117	11.8	0.380	8.04×10 <sup>-4</sup>
0.90	0.272	2.15	0.117	10.6	0.714	1.32×10 <sup>-3</sup>

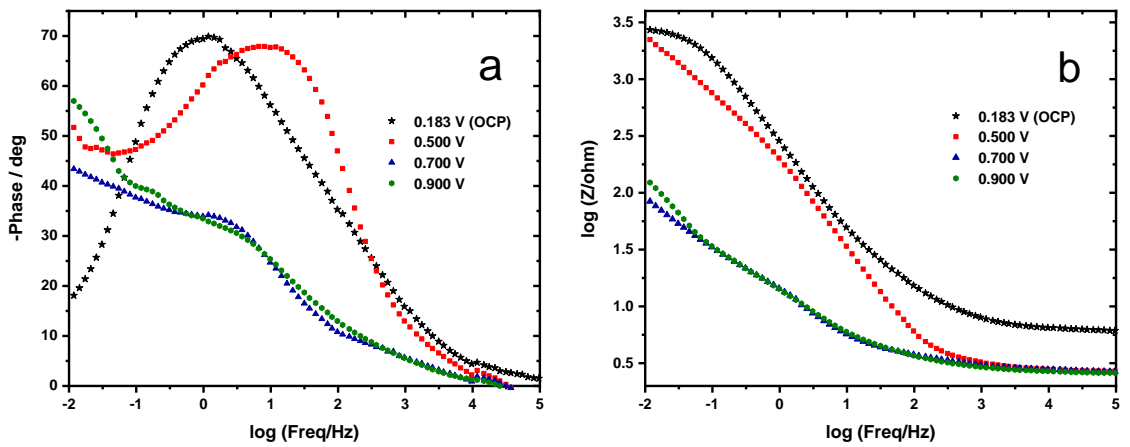
## EK 6 - VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı



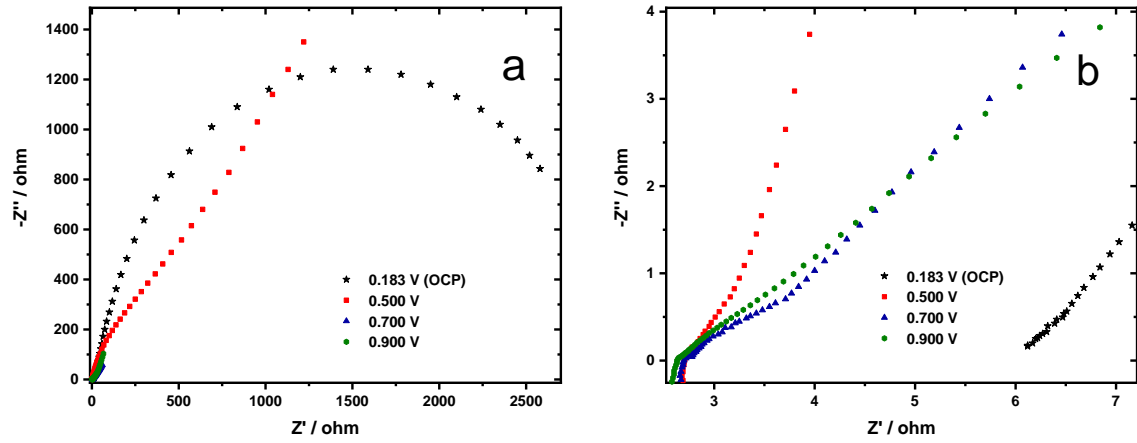
Şekil 14. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



Şekil 15. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)



Şekil 16. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

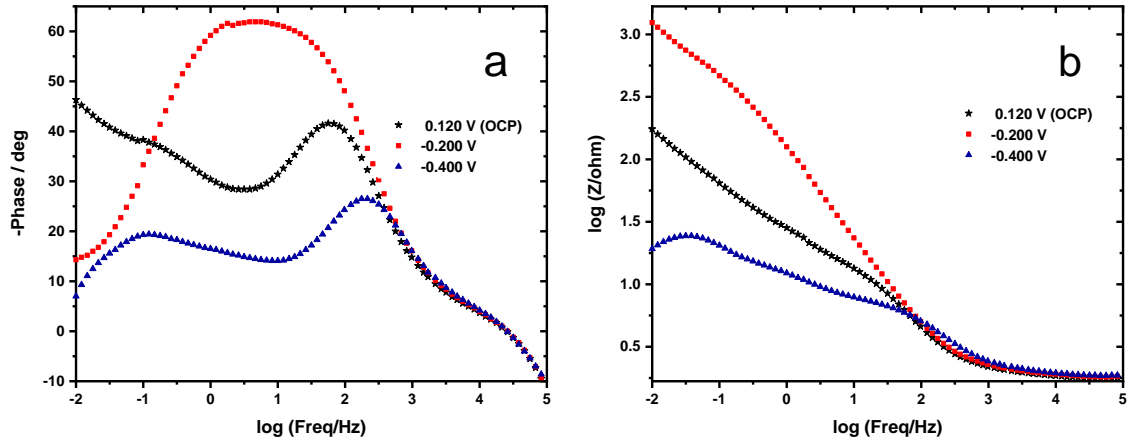


**Şekil 17. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

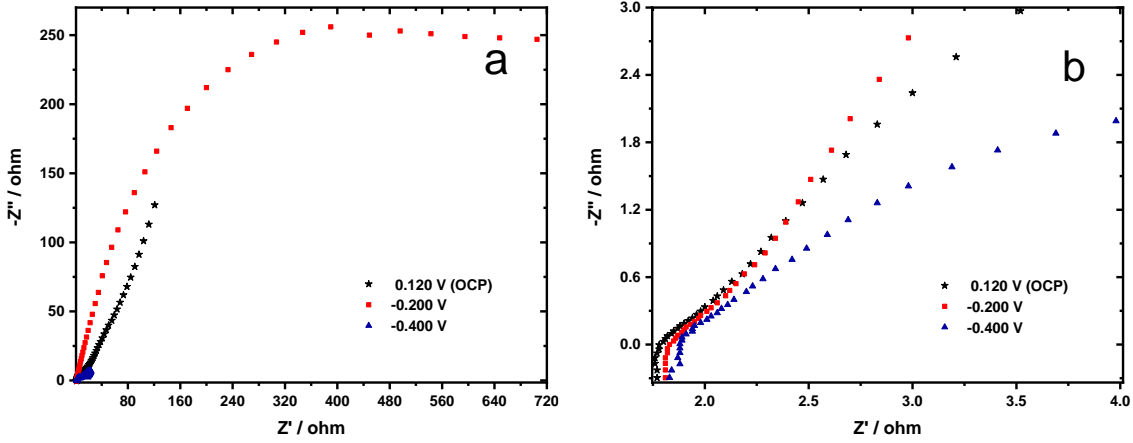
**Çizelge 6.** VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli R<sub>s</sub>(C(R<sub>ct</sub>Q)) İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri (C<sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M)

E (V)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (mF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
0.18 (OCP)	0.847	0.49	1.00	6.83	1.847	1.93×10 <sup>-3</sup>
-0.20	0.377	1.71	0.043	37.0	0.420	5.16×10 <sup>-3</sup>
-0.40	0.393	1.36	0.031	55.1	0.424	4.53×10 <sup>-3</sup>
0.50	0.369	1.51	0.107	8.91	0.476	2.30×10 <sup>-3</sup>
0.70	0.352	1.76	0.049	26.2	0.401	9.76×10 <sup>-4</sup>
0.90	0.339	1.59	0.022	28.2	0.361	5.28×10 <sup>-4</sup>

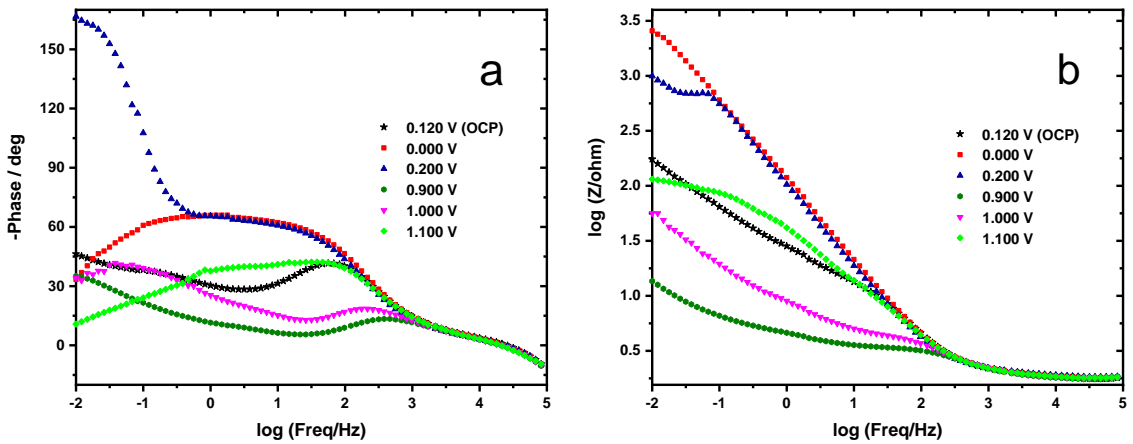
## EK 7 - VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı



Şekil 18. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

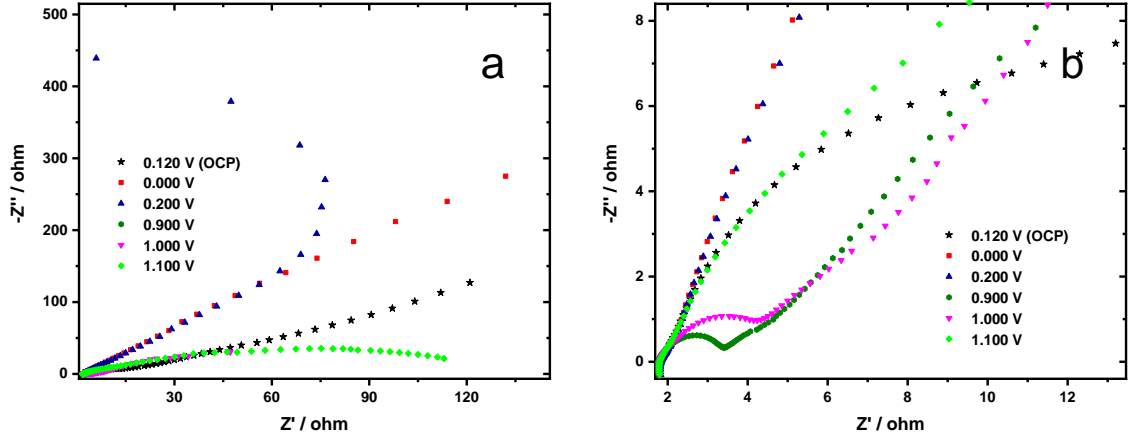


Şekil 19. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



Şekil 20. a. ve b. VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )



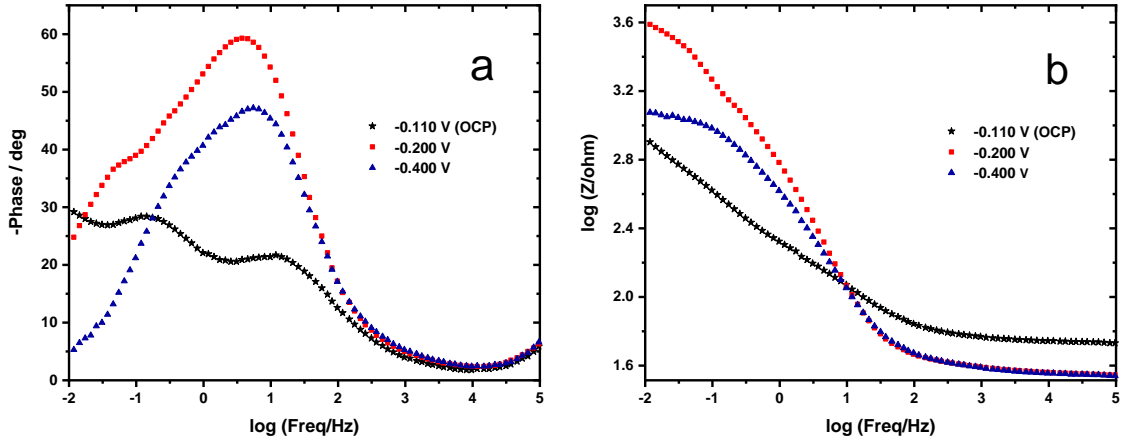


**Şekil 21. a. ve b.** VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

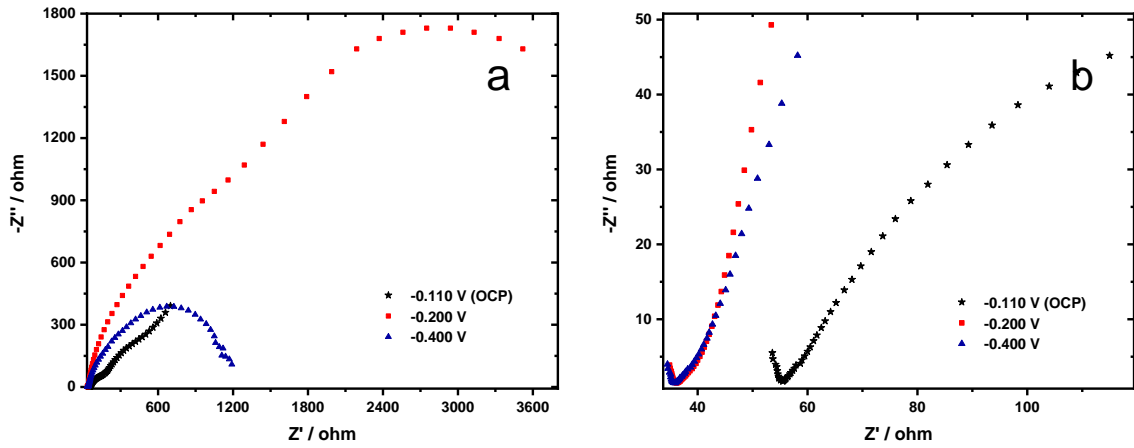
**Çizelge 7.** VOSO<sub>4</sub>'ın HCl İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{\text{HCl}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

E (V)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	C ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Q ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
0.12 (OCP)	0.251	2.44	0.120	17.0	0.371	$2.27 \times 10^{-3}$
-0.20	0.245	1.24	0.066	16.8	0.311	$1.05 \times 10^{-3}$
-0.40	0.259	1.49	0.031	57.5	0.290	$1.59 \times 10^{-3}$
0.00	0.235	0.92	0.049	16.6	0.284	$2.60 \times 10^{-4}$
0.20	0.239	1.11	0.045	19.6	0.284	$3.86 \times 10^{-4}$
0.90	0.234	2.03	0.132	24.3	0.366	$5.62 \times 10^{-4}$
1.00	0.241	2.11	0.175	63.4	0.416	$1.27 \times 10^{-3}$
1.10	0.245	1.84	0.001	87.5	0.246	$2.39 \times 10^{-3}$

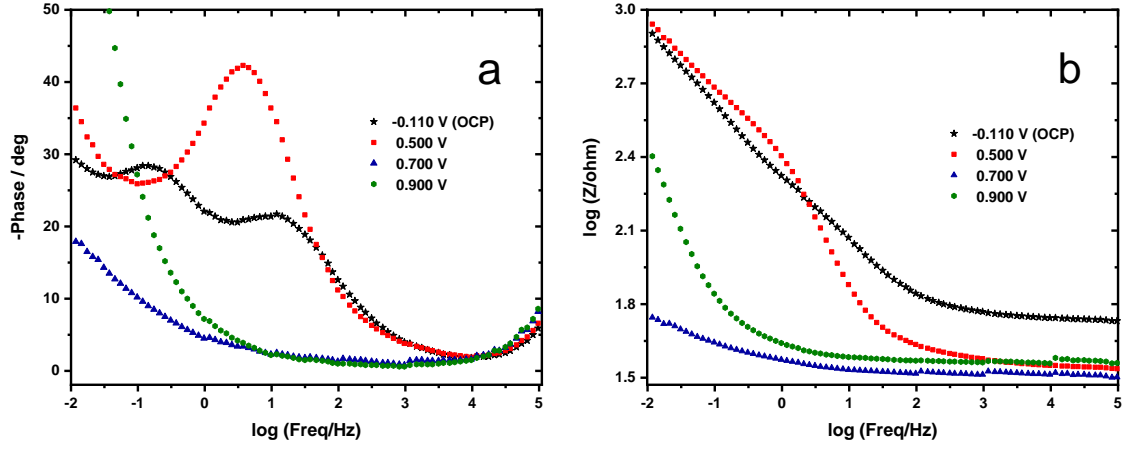
## EK 8 - $VOSO_4$ 'ın $CH_3COOH$ İçerisindeki Çözeltisinin Elektrokimyasal Empedans Davranışı



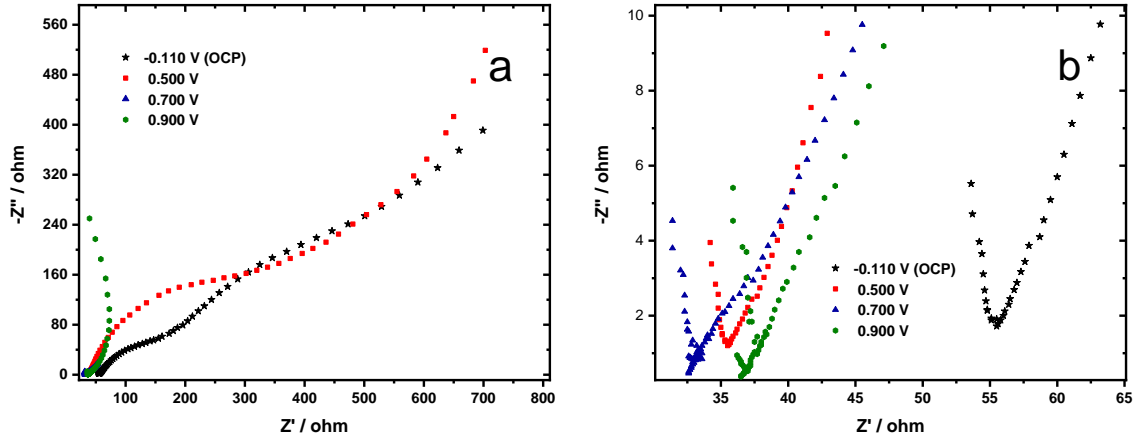
Şekil 22. a. ve b.  $VOSO_4$ 'ın  $CH_3COOH$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)



Şekil 23. a. ve b.  $VOSO_4$ 'ın  $CH_3COOH$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Negatif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{CH_3COOH} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M)



Şekil 24. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

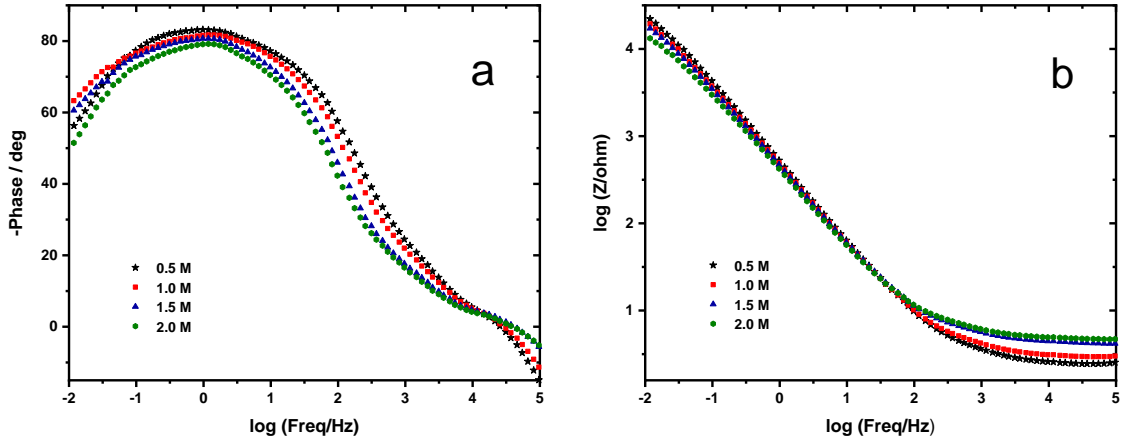


Şekil 25. a. ve b.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin OCP - Pozitif Potansiyel Değerindeki Nyquist Eğrileri ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

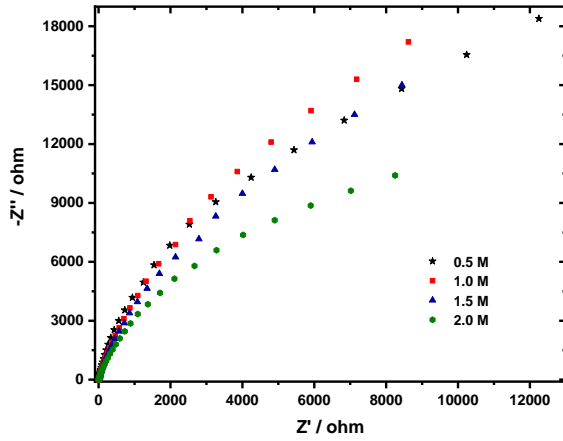
Çizelge 8.  $\text{VOSO}_4$ 'ın  $\text{CH}_3\text{COOH}$  İçerisindeki Çözeltisinin EIS Eğrilerine Uygun Olarak Belirlenen Eşdeğer Devre Modeli  $R_s(C(R_{ct}Q))$  İle Çakışan Parametrelere Ait Değerleri ( $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.0 \text{ M}$ ,  $C_{\text{VOSO}_4} = 0.5 \text{ M}$ )

E (V)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	C ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Q ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
-0.11 (OCP)	7.23	0.37	0.114	27.3	7.34	$9.62 \times 10^{-4}$
-0.20	4.89	0.55	0.079	3.43	4.97	$3.49 \times 10^{-3}$
-0.40	4.85	0.58	0.002	7.51	4.85	$3.67 \times 10^{-3}$
0.50	4.78	1.09	0.002	13.6	4.78	$4.02 \times 10^{-3}$
0.70	4.06	0.26	0.041	66.3	4.10	$2.85 \times 10^{-4}$
0.90	4.55	0.23	0.049	42.6	4.60	$1.51 \times 10^{-4}$

## EK 9 - Farklı Derişimlerdeki VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki EIS Eğrileri



Şekil 26. a. ve b. Farklı Derişimlerdeki VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M)



Şekil 27. Farklı Derişimlerdeki VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrisi (C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 3.0 M, C<sub>VOSO<sub>4</sub></sub> = 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M)

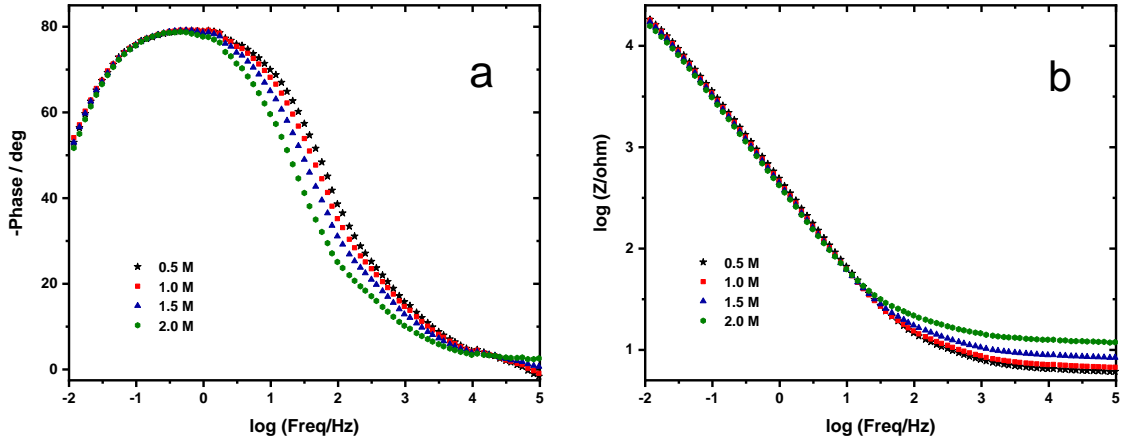
0.5 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.39 V

1.0 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.40 V

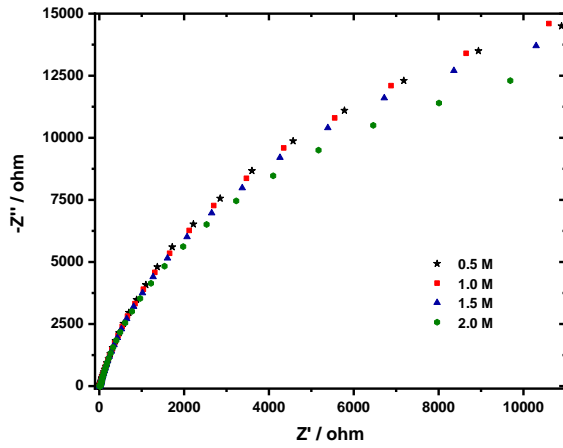
1.5 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.41 V

2.0 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.42 V

**EK 10 - Farklı Derişimlerdeki VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltilisinin OCP Değerindeki EIS Eğrileri**



**Şekil 28. a. ve b.** Farklı Derişimlerdeki VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltilisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M)



**Şekil 29.** Farklı Derişimlerdeki VOSO<sub>4</sub>'ın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İçerisindeki Çözeltilisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrisi ( $C_{H_3PO_4} = 3.0$  M,  $C_{VOSO_4} = 0.5$  M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M)

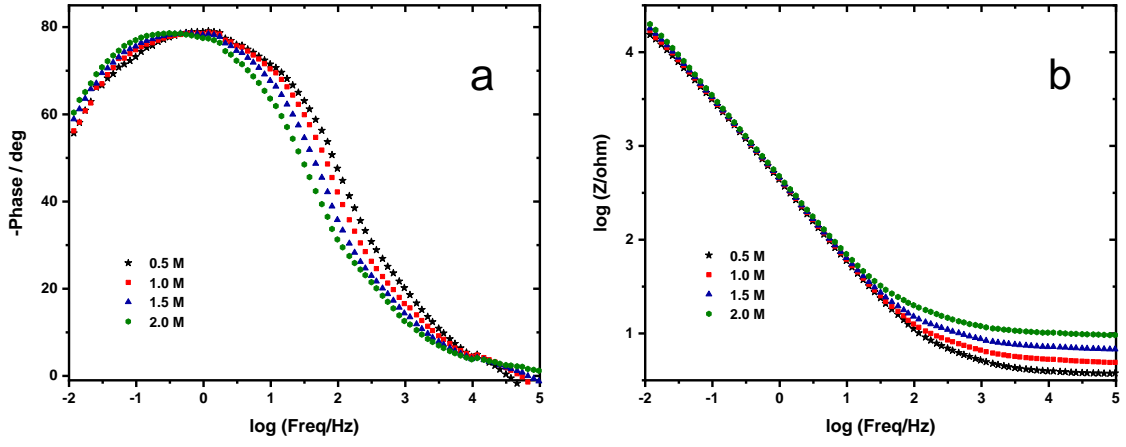
0.5 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.31 V

1.0 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.33 V

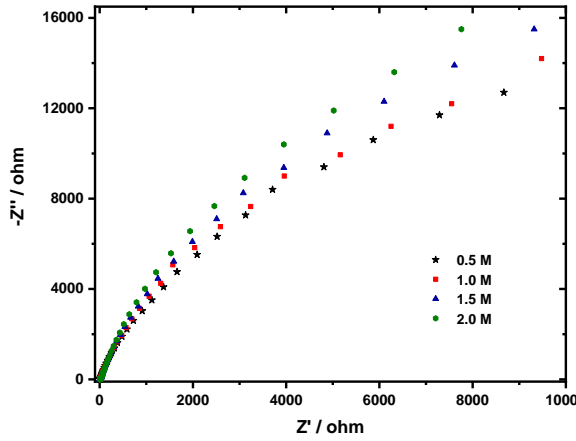
1.5 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.35 V

2.0 M VOSO<sub>4</sub>: OCP = 0.37 V

## EK 11 - Farklı Derişimlerdeki $VOSO_4$ 'ın $CH_3SO_3H$ İçerisindeki Çözeltilisinin OCP Değerindeki EIS Eğrileri



Şekil 30. a. ve b. Farklı Derişimlerdeki  $VOSO_4$ 'ın  $CH_3SO_3H$  İçerisindeki Çözeltilisinin OCP Değerindeki Bode Eğrileri ( $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M)



Şekil 31. Farklı Derişimlerdeki  $VOSO_4$ 'ın  $CH_3SO_3H$  İçerisindeki Çözeltilisinin OCP Değerindeki Nyquist Eğrisi ( $C_{CH_3SO_3H} = 3.0$  M)

0.5 M  $VOSO_4$ : OCP = 0.42 V

1.0 M  $VOSO_4$ : OCP = 0.41 V

1.5 M  $VOSO_4$ : OCP = 0.39 V

2.0 M  $VOSO_4$ : OCP = 0.35 V