

**ELEKTRİK ENERJİSİ DEPOLAMA SİSTEMİ OLARAK TÜM
KROM VE DEMİR-KROM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN
ELEKTROLİT VE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

**ELECTROLYTE AND ELECTRODE DEVELOPMENT FOR ALL
CHROMIUM AND IRON-CHROMIUM REDOX FLOW BATTERIES
AS AN ELECTRICAL ENERGY STORAGE SYSTEM**

AHMET ALTINAY

PROF. DR. KADİR PEKMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

AILEME

ÖZET

ELEKTRİK ENERJİSİ DEPOLAMA SİSTEMİ OLARAK TÜM KROM VE DEMİR-KROM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN ELEKTROLİT VE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

AHMET ALTINAY

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Temmuz 2020, 128 sayfa

Redoks akış bataryaları (RAB), diğer enerji depolama teknolojilerinden farklı olarak sağladığı güç ve enerji değerlerinin birbirinden bağımsız olarak esneklikle tasarlanabilir olmasından dolayı büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir. Bu teknoloji özellikle güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının sürekliliğini sağlama ve güç tüketim dengesi ve arzı için alternatif çözümler sunmaktadır. Avantajlarına ve büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarında diğer enerji depolama teknolojilerine göre maliyet etkinliğine rağmen sahip oldukları düşük enerji ve güç yoğunluğu değerleri ve sistemi oluşturan başta elektrolit olmak üzere sistem komponentlerinin maliyeti, RAB teknolojisinin ticarileşmesi önünde ciddi bir problem olarak öne çıkmaktadır. Bu tez çalışması ile, rezerv açısından Türkiye’de bol bulunan ve maliyeti alternatiflerine oranla oldukça düşük olan krom ve demir redoks çiftlerinin kullanıldığı RAB sistemleri (Tüm Krom veya Demir-Krom)’nin, ticari muadillerine göre performanslarının belirlenmesi ve iyileştirilmesini amaçlamaktadır. Bu hedef doğrultusunda tüm krom ve demir krom RAB sistemi için anolit ve katolit çözeltilerinde redoks çifti kaynağı olarak, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$, $\text{Cr}(\text{III})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ bileşikleri, elektrot olarak 3 farklı karbon bazlı elektrot (Spektroskopik grafit (SpGr), ticari grafit elektrot (StGr) ve camsı karbon disk elektrot) ile çeşitli metal (Ti, Pd,

Au, RuIr kaplı Ti, Ag, Pt) elektrotlar kullanılmıştır. Redoks çiftlerinin, gerilim, akım yoğunluğu ve yükseltgenme/indirgenme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla Dönüşümlü Voltametri ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Katalizör kaplamalarının karakterizasyonu için XRD ve SEM-EDX teknikleri kullanılmıştır. Araştırma süresince, 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede elektrokimyasal ve Spektroskopik verilerin elde edilmesi, ardından ara bir düzenek olan cam hücrede şarj deşarj verilerinin elde edilerek gerilim ve akım yoğunluğu aralıklarının belirlenmesi ve son olarak PE Tek Hücre RAB prototipinde sistemin şarj deşarj edilerek reel performansının simüle edilmesi yolu izlenmiştir. İlk deney düzeneğinde tüm krom RAB sisteminin kinetik sınırlamalar sonucu ticarileşmeye halen uzak olduğu belirlenmiş, tezin odak noktası olarak Demir-Krom (Fe-Cr) RAB sistemi seçilmiştir. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, HClO_4 , H_2SO_4 , CH_3COOH ve HCl asit elektrolitleri içinde karbon bazlı elektrotlar kullanılarak yapılan çalışmalar yapılmıştır. SpGr elektrotu, Cr indirgenme yükseltgenme akım yoğunluğu olarak öne çıkmış asit elektrolit olarak da HCl dışında diğer asit elektrolitlerin uygun olmadığı görülmüştür. Cam hücre düzeneğinde SpGr ve $\text{Cr(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile HCl çözeltilerinde muhtemel katalizörlerin etkinliği incelenmiş, Ag katalizörün akım yoğunluğunu arttırdığı görülmüş ancak ticari RAB sistemlerinin karakteristiği olan şarj deşarj gerilim platoları gözlemlenmemiştir. Ticari muadillerini simüle edebilecek PP Tek Hücre dizaynı ile tipik RAB şarj deşarj verileri elde edilmeye başlamış ve yine ticari muadillerinin sahip olduğu enerji yoğunluklarında ancak çok daha ucuz elektrolite sahip bir prototip verisi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar EIS yöntemi ile de teyit edilmiştir. Bu sonuçlar, rezervce Türkiye'nin zengin olduğu madeni bileşikler kullanılarak, maliyet etkin ve tedarikinde problem yaşanmayacak hammaddenin kullanıldığı büyük enerji depolama teknolojilerinin uygulanabilirliği ve ticarileşmesi için umut vericidir.

Anahtar Kelimeler: Redoks Akış Bataryası, Büyük Ölçekli Enerji Depolama, Elektrokimyasal Enerji Depolama, Demir-Krom Akış Bataryaları, Pil Teknolojileri

ABSTRACT

ELECTROLYTE AND ELECTRODE DEVELOPMENT FOR ALL CHROMIUM AND IRON-CHROMIUM REDOX FLOW BATTERIES AS AN ELECTRICAL ENERGY STORAGE SYSTEM

AHMET ALTINAY

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. KADİR PEKMEZ

July 2020, 128 pages

Due to their unique features of having a modular design for power and energy requirements of myriad applications, Redox Flow Batteries (RFB) are very promising among other energy storage systems. RFB Technology, provides alternative solutions especially for the sustainability of renewable energy sources such as solar and wind, and balance and supply of power consumption. Despite its advantages and cost effectiveness compared to other energy storage technologies in large-scale energy storage applications, their low energy and power density values and the cost of system components, especially electrolytes, which constitute the system, stand out as a serious problem in the commercialization of RFB technology. The aim of this dissertation, is to compare RFB systems containing all chromium and iron-chromium which are abundant in Turkey for reserve, to commercially equivalent technologies and to specify and improve their performance. In accordance with this aim, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$, $\text{Cr}(\text{III})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ compounds have been used as redox couple sources for catholyte and anolyte solutions, Spectroscopic Grafite (SpGr), commercial stack grafite (StGr) and Glassy Carbon (GC) have been used as carbon based electrodes. Various metal based (Ti, Pd, Au, RuIr deposited Ti, Ag, Pt, GrPt (Platinized Grafite))) electrodes have been also used. To examine the current density, potential and reduction and oxidation characteristics of redox

couples, Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy analysis have been carried out. Deposition of catalysts metal have been characterized by X-Ray Diffraction Analysis and Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy methods. During the study, three electrode electrochemical cell system has been used for acquiring voltammetric and electrochemical data. Then a lab scale RFB that is built in the form of glass apparatus have been used to carry out to acquire charge, discharge, potential, current density data. Finally, a single cell RFB has been manufactured to simulate a commercial RFB System's charge discharge characteristic. For the first setup it is observed that an all chromium RFB has still some rigid constraints on commercialization due to its limits on kinetics. So, the focus of this dissertation has been targeted to Iron-Chromium (Fe-Cr) batteries. Investigations on carbon-based electrodes are carried out in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , CH_3COOH an HCl acid electrolytes SpGr electrode has been stand out to reduce and oxidize Cr. Except HCl, other acid electrolytes have shown poor electrochemical performance. In lab scale RFB set up, effect on catalysts on SpGr electrode and $\text{Cr(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl has been examined. Effect of Ag catalysts demonstrated a boost on current density, however typical RFB charge/discharge curve has not been obtained. So to simulate the real performance and obtaining the characteristic charge/discharge profile a PP based single cell RFB has been manufactured. As a matter of fact, the expected outcome have been observed and a prototype of commercial RFB unit but cheaper compared to the equivalent, showed enhanced energy density results thanks to the cheaper electrolytes and redox couples. The results have been validated with EIS analysis. These results demonstrated that by using the compounds, which Turkey is one of the most producers, applicability and commercialization of a cost-effective large scale energy storage system is possible and promising.

Keywords: Redox Flow Battery, Large Scale Energy Storage, Electrochemical Energy Storage, Iron-Chromium Flow Battery, Battery Technology

TEŞEKKÜRLER

Lisans ve lisansüstü öğrenimim süresince derin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirmeleri ve bilgilendirmeleriyle araştırmalarımı bilimsel temeller çatısında biçimlendiren, yalnızca bilimsel anlamda değil diğer tüm yönlerde engin bilgisiyle hayatıma yön veren, desteğini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olduğunu hissettiren çok değerli danışman hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**'e teşekkür ederim.

Bilgisini, tecrübesini ve yardımlarını esirgemeyen hocam **Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ**' e teşekkür ederim.

Halen çalıştığım firmamda, çalışmalarım için gerekli esneklik ve manevi destek sağlayan ve her zaman desteğini yanımda hissettiğim ASPİLSAN Enerji Genel Müdürü **Ferhat ÖZSOY** ve **ASPİLSAN Enerji Yönetimi**'ne ve değerli çalışanlarına teşekkür ederim.

Karakterizasyon ve analiz çalışmalarında bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan çekinmeyen Hacettepe Üniversitesi Öğretim Görevlisi **Dr. Erhan KARACA**'ya teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi **Elektrokimya Araştırma Grubu (HUERG)** üyelerine teşekkür ederim.

Tez İzleme Jüri üyelerime teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her koşulda destek veren ve sabır gösteren, önceliklerini her zaman benim önceliğime göre değiştiren ve bunun karşılığını hiçbir zaman tam olarak ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemde büyük katkıları olan, bu hayatta hiçbir şeye değişmeyeceğim canım aileme teşekkür ederim.

Ahmet ALTINAY

Temmuz 2020, Ankara

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Enerji Depolama Teknolojileri İçinde Elektrokimyasal Enerji Depolama.....	5
2.2. Batarya Teknolojileri.....	8
2.2.1. Sulu Elektrolit Esaslı Bataryalar	9
2.2.1.1. Kurşun Asit Bataryalar;.....	9
2.2.1.2. Nikel Demir (Ni-Fe) Bataryalar;	9
2.2.1.3. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Bataryalar;.....	10
2.2.1.4. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) Bataryalar;.....	10
2.2.2. Organik Elektrolit Bataryalar,	10
2.2.2.1. Lityum Metal Bataryalar;	11
2.2.2.2. Lityum Metal Polimer Bataryalar;	11
2.2.2.3. Lityum İyon Bataryalar;	11
2.2.2.4. Lityum Demir Fosfat Bataryalar;	11
2.2.2.5. Lityum İyon Polimer Bataryalar;	11
2.2.2.6. Lityum Titanate Bataryalar;	11
2.2.3. Büyük Ölçekli Bataryalar;	12

2.2.3.1.	Sodyum Sülfür (NaS) Bataryalar;	12
2.2.3.2.	Akış Bataryaları.....	12
2.3.	Akış Bataryaları ve Çeşitleri.....	12
2.3.1.	Sulu Metal-Bazlı Redoks Akış Kimyaları	18
2.3.1.1.	Demir-Krom Akış Bataryası (Fe-Cr RFB).....	18
2.3.1.2.	Tüm Vanadyum Redoks Akış Bataryası (VRAB)	18
2.3.1.3.	V(III)/V(II) Çiftine Sahip Diğer Akış Bataryaları	18
2.3.1.4.	Metal Anotlu Hibrid Akış Bataryaları.....	18
2.3.1.5.	Membransız Redoks Akış Bataryaları.....	19
2.3.2.	Sulu Organik Redoks Akış Kimyaları	19
2.3.2.1.	Quinone-Bazlı Akış Bataryaları	19
2.3.2.2.	TEMPO-Bazlı Akış Bataryaları	19
2.3.3.	Sulu Olmayan Organometalik Redoks Akış Kimyaları	20
2.4.	Demir-Krom (Fe-Cr) Redoks Akış Bataryaları	20
2.4.1.	Fe-Cr Akış Bataryasının Teknik Özellikleri.....	21
2.4.2.	Fe-Cr Akış Bataryasının Temel Bileşenleri	22
2.4.2.1.	Elektrot, Membran ve Elektrolit.....	22
2.4.2.2.	Türkiye’de Krom.....	23
2.4.3.	Fe-Cr Akış Bataryası Maliyet Kırılımını	28
2.4.4.	Fe-Cr Akış Bataryasının Ticarileşmesini Kısıtlayan Faktörler	32
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1.	Kimyasallar.....	35
3.2.	Elektrokimyasal Kaplama Biriktirme ve Karakterizasyon.....	36
3.3.	Elektrokimyasal Hücre Konfigürasyonları	37
3.4.	Kullanılan Yöntemler	41
3.4.1.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	41

3.4.2.	Gerilim Kontrollü Kulometri (CPC)	43
3.4.3.	Şarj / Deşarj Testleri	43
3.4.4.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	45
3.4.5.	X-Işınları Kırınımı (XRD).....	49
3.4.6.	Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılım X-Işınları Spektroskopisi (SEM, EDX)	50
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1.	Elektrokimyasal Hücre Çalışmaları.....	54
4.1.1.	Fe-Cr Akış Bataryası İçin Alternatif Asit Elektrolit İncelemeleri.....	54
4.1.2.	CH ₃ SO ₃ H elektroliti ve katolit içinde karbon bazlı elektrotların davranışı... 59	
4.1.3.	MSA elektroliti ve katolit/anolit karışımı içinde karbon bazlı elektrotların davranışı	62
4.1.4.	Fe-Cr Akış Bataryası Katodik Bölge için Muhtemel Katalizör İncelemeleri 66	
4.1.5.	Ag Kaplanmış Grafit Elektrodun Katodik Bölgede Elektrokimyasal Davranışı 73	
4.1.6.	Ag Kaplanmış Grafit Elektrotun X-Işınları Kırınım Yöntemi (XRD) ile Karakterizasyonu	78
4.1.7.	Ag Kaplanmış Grafit Elektrotun Taramalı Elektron Mikroskopi ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDX) ile Karakterizasyonu	79
4.1.8.	Fe-Cr Akış Bataryası Anodik ve Katodik Bölge Tarama Hızlarının Belirlenmesi.....	81
4.2.	Cam Hücre Çalışmaları	84
4.2.1.	0,8 V deşarj gerilimi sabitken şarj deşarj verileri.....	85
4.2.2.	0,6 V deşarj gerilimi sabitken şarj deşarj verileri.....	88
4.2.3.	0,6 V deşarj gerilimi sabitken AgCl eklenmiş sistemde şarj deşarj verileri.. 91	
4.3.	PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Batarya Prototipinde Yapılan Çalışmalar.....	96
4.3.1.	PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası için elektrolit derişimi belirleme	97

4.3.2.	PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası için katalizör derişimi belirleme.....	99
4.3.3.	PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası için Şarj/Deşarj Akımı Belirleme.....	102
4.3.4.	PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası Elektrokimyasal Empedans Ölçümleri 107	
5.	YORUM	109
6.	KAYNAKLAR.....	112
7.	EKLER	120
7.1.	EK 1.....	120
	EK 1.1. ELEKTROKİMYASAL ANALİZLER	120
	EK 1.2. ELEKTROT KARAKTERİZASYONU	121
	EK 2 - TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	127
	ÖZGEÇMİŞ.....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji depolama teknolojileri ve uygulamaları [14]	5
Şekil 2.2. Enerji Depolama Teknolojilerinin deşarj süreleri ve kapasitelerine göre sınıflandırılması [16]	6
Şekil 2.3. Redoks çiftlerinin standart gerilim değerleri [25].....	13
Şekil 2.4. Akış bataryanın çalışma prensibi [25].....	14
Şekil 2.5. Ticari bir akış bataryasının komponentlerinin şematik gösterimi (üstte) ve kurulu bir akış batarya sistemi (altta) [28]	15
Şekil 2.6. Solda 1MW/0,25 MWh VRAB (Güç odaklı) ve sağda 1 MW/4MWh VRAB (enerji odaklı) sistemlerinin maliyet kırımları arasındaki fark (PCS; Güç Kontrol Sistemleri) [35].....	20
Şekil 2.7. Yıllara bağılı olarak dünya krom üretimi yüzdeleri [50]	24
Şekil 2.8. Aynı enerji ve güç çıkışlarına ait Vanadyum ve Fe-Cr akış bataryalarının maliyet kırımları [42]	28
Şekil 2.9. Farklı uygulamalar için farklı konfigürasyonlara sahip Fe-Cr Akış Bataryalarının Normalize Edilmiş Enerji Maliyetleri (LCOE) [56].....	30
Şekil 2.10. Enervault Fe-Cr akış bataryasının ticarileşme süreci [60]	33
Şekil 3.1. Potansiyostat ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	36
Şekil 3.2. Birbirine cam bir kanalla bağılı iki beher ve araya metal bir mandalla sıkıştırılmış membran ile manyetik iki karıştırıcıdan oluşan cam hücre düzeneğı ve bağılantıları	38
Şekil 3.3. Cam hücrede kullanılan SpGr elektrot diskleri ve hücre bağılantısı.....	39
Şekil 3.4. Aside dayanıklı iki pompa ile akışı sağılanan PP tek hücre düzeneğı ve bağılantıları	40
Şekil 3.5. Lineer sürüklenme ve dönüşümlü voltametri için gerilim-zaman profilleri	41
Şekil 3.6. (a) Pik Gerilimi E_p ve pik yüksekliğı I_p 'yi gösteren dönüşümlü voltametri (b) Farklı heterojen elektron transfer hızlarına göre tersinir a, yarı tersinir b, tersinmez elektron transferlerini gösteren dönüşümlü voltamogramlar.....	42

Şekil 3.7. Hızlı ve yavaş deşarj hızlarında tipik deşarj grafiği ve açıklamaları [65].....	44
Şekil 3.8. VRAB için farklı koşullarda şarj deşarj eğrileri [66].....	45
Şekil 3.9. Tersinir elektron transferine sahip basit eşdeğer devre modeli. (R_{Ω} , ohmik çözeltili direnci, R_{ct} , yük transfer direnci, Z_w warburg empedansı veya kütle transfer direnci, C_d çift katman kapasitansı, i_c şarj akımı, i_f faradaik akım) [68]	46
Şekil 3.10. $R_{\Omega}=500 \Omega$, $R_{ct}=600 \Omega$, $T=298 \text{ K}$, $C_d=2 \times 10^{-4} \text{ F}$, $n=1$, $A=1 \text{ cm}^2$, $D_0=7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_R=6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve $C_0=C_R=1 \text{ mM}$ değerleri ile çizilmiş Nyquist grafiği [67].	48
Şekil 3.11. X-Işınlınının, kristal tarafından kırınımı [71]	50
Şekil 3.12. Tipik bir SEM'in temel bileşenlerinin şematik gösterimi [73]	52
Şekil 4.1. 0,5 M H_2SO_4 elektrolitinde karbon bazlı elektrotların katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	55
Şekil 4.2. 0,5 M CH_3COOH elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	55
Şekil 4.3. 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	56
Şekil 4.4. 0,5 M H_2SO_4 elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	57
Şekil 4.5. 0,5 M CH_3COOH elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	57
Şekil 4.6. 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	58
Şekil 4.7. StGr'in anodik ve katodik bölgede 0,5 M H_2SO_4 , CH_3COOH ve $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ elektrolitleri içerisinde 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırılması	59
Şekil 4.8. Camsı karbon elektrotun anodik ve katodik bölgede a) 0.5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 0.5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, c) 0.5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + 10 \text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ varlığında 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	60

- Şekil 4.9.** SpGr elektrotun anodik ve katodik bölgede a) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, c) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + 10 \text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ varlığında 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 61
- Şekil 4.10.** StGr elektrotun anodik ve katodik bölgede a) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, c) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + 10 \text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ varlığında 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 62
- Şekil 4.11.** Şarj edilmemiş 1,00 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.50 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + 0.25 \text{ M Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 63
- Şekil 4.12.** Yarı şarj edilmiş 1,00 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.50 \text{ M Cr}^{2/+3} + 0.25 \text{ M Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 64
- Şekil 4.13.** Yarı şarj edilmiş 1,00 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.50 \text{ M Cr}^{2/+3} + 0.50 \text{ M Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 65
- Şekil 4.14.** Yarı şarj edilmiş 1,00 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.50 \text{ M Cr}^{2/+3} + 1,00 \text{ M Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 65
- Şekil 4.15.** 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde katodik bölgede a) iç grafikte Pt, Au, Cu, Pd, Ti, SpGr elektrotların b) dış grafikte Ag elektrotu ile 0.25 M HCl eklenmiş elektrolitteki Ag elektrotunun 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı 67
- Şekil 4.16.** 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Pd elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Pd elektrotu üzerinde alınan EIS verileri 68
- Şekil 4.17.** 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Ag elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Ag elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri 69
- Şekil 4.18.** 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Pt elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Pt elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri 70
- Şekil 4.19.** 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Au elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Au elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri 70

Şekil 4.20. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Ti elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Ti elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri	71
Şekil 4.21. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Cu elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Cu elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri	72
Şekil 4.22. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz SpGr elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası SpGr elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri	72
Şekil 4.23. Gerilim kontrollü kulometri yöntemi ile 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M AgNO_3 içerisinde -0.5 V'da Ag 30, 60, 120 ve 300 saniye süre ile elektrokimyasal biriktirilme işlemi	74
Şekil 4.24. 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.25 M HCl elektroliti içerisinde katodik bölgede a) dış grafikte temiz SpGr ve üzerine 30, 60, 120 ve 300 saniye biriktirilmiş Ag kaplı SpGr elektrotunun ve b) iç grafikte dış grafikteki elektrotlara ek olarak temiz Ag elektrotunun 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	76
Şekil 4.25. 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.25 M HCl elektroliti içerisinde a) dış grafikte temiz Ag elektrot ve 30, 60, 120 ve 300 saniye biriktirilmiş Ag kaplı SpGr elektrotunun ve b) iç grafikte dış grafikteki elektrotlara ek olarak temiz SpGr elektrotunun Nyquist eğrileri	77
Şekil 4.26. Grafit elektrot yüzeyinin XRD paterni	79
Şekil 4.27. a) 30 sn, b) 120 sn ve c) 300 sn elektrokimyasal Ag biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan SEM görüntüleri	80
Şekil 4.28. a) 30 sn, b) 120 sn ve c) 300 sn elektrokimyasal Ag biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan EDX haritalama görüntüleri	80
Şekil 4.29. a) 30 sn, b) 120 sn ve c) 300 sn elektrokimyasal Ag biriktirilmiş grafit elektrotların EDX spektrumları	81
Şekil 4.30. 1,0 M HCl ve 0.5 M FeCl_2 elektrolitinin anodik bölgede 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	82
Şekil 4.31. Anodik bölgede alınan CV verileri ile elde edilen akım değerlerinin, tarama hızlarının kareköküne karşı grafiği	82
Şekil 4.32. 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.25 M FeCl_2 elektrolitinin katodik bölgede 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	83

Şekil 4.33. Katodik bölgede alınan CV verileri ile elde edilen akım değerlerinin, tarama hızlarının kareköküne karşı grafiği	84
Şekil 4.34. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,2 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	85
Şekil 4.35. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,4 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	86
Şekil 4.36. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,6 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	86
Şekil 4.37. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,7 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	87
Şekil 4.38. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,8 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	87
Şekil 4.39. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,2 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	88
Şekil 4.40. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,4 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	89
Şekil 4.41. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,6 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	89
Şekil 4.42. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,7 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	90
Şekil 4.43. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,8 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	91
Şekil 4.44. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,2 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	92
Şekil 4.45. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,4 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	93
Şekil 4.46. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,6 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	94
Şekil 4.47. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,7 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	95

Şekil 4.48. 0.25 M FeCl ₂ , 0.25 M CrCl ₃ ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,8 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı	96
Şekil 4.49. 1,00 M HCl, 0.05 M CrCl ₃ ve 0.05 M FeCl ₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre Düzeneginde 100 mA sabit akımda 0.8 V – 1.2 V arasında şarjdeşarj performansı	97
Şekil 4.50. 1,0 M HCl, 0.1 M CrCl ₃ ve 0.1 M FeCl ₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 100 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	98
Şekil 4.51. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ ve 0.5 M FeCl ₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 100 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	99
Şekil 4.52. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ ve 0.5 M FeCl ₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 100 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	100
Şekil 4.53. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ , 0.5 M FeCl ₂ ve 5 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 100 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	101
Şekil 4.54. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ , 0.5 M FeCl ₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 100 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	102
Şekil 4.55. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ , 0.5 M FeCl ₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 250 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	104
Şekil 4.56. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ , 0.5 M FeCl ₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 500 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	105
Şekil 4.57. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ , 0.5 M FeCl ₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 1000 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	106
Şekil 4.58. 1,0 M HCl, 0.5 M CrCl ₃ , 0.5 M FeCl ₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneginde 2000 mA sabit akımda 0.8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı	107
Şekil 4.59. PP Tek hücre düzeneginde elektrokimyasal Ag biriktirilmemiş SpGr elektrotun ve elektrokimyasal Ag biriktirilmiş SpGr elektrotun Nyquist eğrileri	108

Şekil 7.1. SpGr için 1,0 M Cr(III)Cl ₃ elektroliti içerisinde 0,001-10.000 Hz aralığında alınan Nyquist (Solda) ve Bode (Sağda) eğrileri için uygun eşdeğer devre modelinin Simplex Curve Fitting metoduyla belirlenmesi	120
Şekil 7. 2. Eti Elektrometalurji A.Ş.'de işlenen cevherlerden elde edile FeCr analizi	120
Şekil 7.3. 30 saniye süreyle 0,1 M H ₂ SO ₄ ve 0,01 M AgNO ₃ çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun EDX analizi için spektrumu alınan noktaların görüntüsü	121
Şekil 7.4. Şekil 7.2'de gösterilen noktalardan alınan EDX ölçümleri	122
Şekil 7. 5. 120 saniye süreyle 0,1 M H ₂ SO ₄ ve 0,01 M AgNO ₃ çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun EDX analizi için spektrumu alınan noktaların görüntüsü	123
Şekil 7.6. Şekil 7.5'de gösterilen noktalardan alınan EDX ölçümleri	124
Şekil 7. 7. 300 saniye süreyle 0,1 M H ₂ SO ₄ ve 0,01 M AgNO ₃ çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun EDX analizi için spektrumu alınan noktaların görüntüsü	125
Şekil 7.8. Şekil 7.7'de gösterilen noktalardan alınan EDX ölçümleri	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Enerji depolama teknolojilerinin ana uygulamalarına göre karşılaştırılması [18]	7
Çizelge 2.2. Elektrokimyasal enerji depolama teknolojisinin diğer depolama teknolojileri ile kıyaslaması [20].....	8
Çizelge 2.3. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde kullanılan teknolojiler ve özellikleri.....	9
Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan bataryalar ve redoks akış bataryalarının maliyet faktörleri arasındaki ilişki [29]	16
Çizelge 2.5. Seçili redoks tepkimeleri ve oluşturdukları akış bataryalarına ait açık hücre gerilimleri [30].....	17
Çizelge 2.6. 1 MW-8 saat için Fe-Cr ve Vanadyum Akış Bataryası karşılaştırması	22
Çizelge 2.7. Kromun bazı fiziksel özellikleri [46]	23
Çizelge 2.8. 2013 Yılı Adana üretim yapan krom cevheri işletmeleri ve üretim miktarları [51]	25
Çizelge 2.9. Sektörlere göre krom cevheri kullanım oranları [52].....	26
Çizelge 2.10. Türkiye'nin 2010-2018 yılları krom cevheri ihracat miktarları ve finansal değeri [53].....	27
Çizelge 2.11. VRAB ile Fe-Cr RAB için bileşen bazında Wh başına maliyetler	29
Çizelge 4.1. Temiz elektrot yüzeyinde ve katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası muhtemel katalizör olarak kullanılacak elektrotların EIS veri tablosu	73
Çizelge 4.2. SpGr üzerine çeşitli sürelerle Ag kaplama miktarları	75
Çizelge 4.3. Temiz Ag ve SpGr elektrot yüzeyi ile çeşitli sürelerle Ag kaplanmış SpGr elektrot yüzeyi üzerinde katodik bölgede alınmış empedans verileri.....	78
Çizelge 4.4. Ticari Kompozit SpGr elektrot (PP Tek Hücre) ile Ticari Kompozit Ag kaplı SpGr elektrot (PP Tek Hücre) için Nyquist eğri çakıştırma yoluyla elde edilen empedans verileri.....	108

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

2θ	Kırınım Açısı
A	Akım (Amper)
J	Akım Yoğunluğu
kWh	kilowatt saat
mA	Miliamper
mM	Milimolar
mV	Milivolt
nm	nanometre
mm	milimetre
M	Molar
R	Direnç
sn	Saniye
V	Volt
t	Zaman
Z	Empedans

Kısaltmalar

A	Amper
BEDS	Büyük ölçekli Enerji Depolama Sistemi
CAES	Sıkıştırılmış Hava Enerji Dpolama Sistemi
CV	Dönüşümlü Voltometri
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EDS	Enerji Depolama Sistemi
EIS	Elektrokimyasal empedans Spektroskopisi
Fe-Cr RAB	Demir Krom Redoks Akış Bataryası
GC	Camsı Karbon Elektrot
GrPt	Platinize Grafit Elektrot
LCOE	Normalize Edilmiş Enerji Maliyetleri (Levelized Cost of
Energy)	
PHES	Pompajlı Hidroelektrik Santrali
RAB	Redoks Akış Bataryası
RuIr Ti	Rutenyum-Iridyum Kaplı Titanyum Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SpGr	Spektroskopik Grafit Elektrot
StGr	Ticari olarak alınmış Stack (Dizin) Grafit
USD	Amerikan Doları
VRAB	Vanadyum Redoks Akış Bataryası
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi

1. GİRİŞ

Akaryakıt fiyatlarındaki dinamik değişimler, fosil yakıt kaynaklarının hızlı biçimde azalması, lokal kirlilik ve küresel ısınma, jeopolitik anlaşmazlıklar ve enerji ihtiyacına olan talebin artışı beraberinde alternatif enerjileri, yenilenebilir enerjileri ve fosil yakıtların daha verimli kullanımını daha önce hiç olmadığı kadar önemli kılmaktadır [1].

Dünyadaki enerji üretimi ise, sera gazı emisyonlarının azaltılma hedefi, karbon bazlı ve fosil yakıt kaynaklarına bağımlılığın minimize edilmesi gibi sebeplerle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelik teknolojileri ön plana çıkarmıştır. Yenilenebilir enerjinin sürekliliğın sağlanması için de halen bu konuda pek çok çalışma bulunmasına rağmen özellikle enerji depolama sistemleri üzerine yoğun bilimsel ve teknolojik odaklanmayı gerektirmektedir [2]. Enerji depolama sistemleri, türlerine, uygulamalarına ve ekonomik özelliklerine göre pek çok farklı sınıflandırmaya tabi tutulsalar da en temel sınıflandırma türlerine göre olan mekanik enerji depolama, elektriksel enerji depolama, elektrokimyasal enerji depolama ve kimyasal enerji depolamadır [3].

Diğer enerji depolama türlerine kıyasla elektrokimyasal enerji depolamanın enerji kapasitesi düşüktür ancak verimliliği oldukça yüksektir (>95%). Bu özellik, elektrokimyasal enerji depolamayı ve dolayısıyla bataryaları hem küçük hem de büyük ölçekli uygulamalar için ideal bir teknoloji kılar. Bataryaların çok geniş boyut ölçeklerde üretilebilirliği, ihtiyaç durumunda anlık enerji arzı sağlayabilmeleri, küçük paketler halinde tasarımları sayesinde paketler halinde modüler tasarımlara fırsat sağlamaları küçük ölçekli bataryalarda taşınabilirlikleri ve tek seferlik veya çoklu kullanım uygulamalarına göre çeşitlilik sağlaması da elektrokimyasal enerji depolamayı uygun enerji depolama teknolojileri arasına sokmaktadır [4].

Redoks akış bataryaları ise konvansiyonel şarj edilebilir bataryalara göre sahip olduğu birkaç özellikten ötürü alternatif olarak ortaya çıkmış bir elektrokimyasal enerji depolama teknolojisidir. Bu batarya sistemlerinde enerji, elektrokimyasal şarj ve deşarj hücrelere pompalanan sıvı elektrolitlerde depolanmaktadır. Böylelikle redoks akış bataryasının kapasitesi, elektrolitin derişimi ile veya elektrolit rezervuarlarının hacminin artışı ile artmaktadır. Konvansiyonel bataryalarda bu kapasite değişimi elektrotların boyutu ile sınırlı kalmaktadır [5].

Redoks akış bataryaları, sahip oldukları kolay ölçeklendirilebilme, doğal güvenli yapıları, uzun ömürlü olmaları gibi nedenlerle özellikle büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için gelecek vaat etmektedir. Geçmiş yıllarda Töm-Vanadyum, Bakır, Demir Krom, Çinko-Demir, Zn-C ve Töm-Bakır gibi farklı kimyalara sahip redoks akış bataryalara dair çalışmalar yapılmıştır [6] [7] [8].

Redoks akış bataryalarının enerji depolama piyasası içerisinde ticarileşmesindeki en kritik husus, yatırım maliyetinin düşürülmesidir. Enerji depolama teknolojilerinin ekonomik olarak fizibil olması ve mevcut şebeke düzeyindeki enerji depolama teknolojileri ile aynı noktaya gelebilmesi için sistem düzeyinde 100 USD/kWh değerinin yakalanması, Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı'nın koyduğu bir hedef olarak ortaya konmuştur [9].

Ancak mevcut redoks akış bataryaları, içeriğindeki aktif materyallerin yüksek maliyetleri ve elde edilen düşük hücre performansları göz önünde bulundurulduğunda halen belirlenen hedefe uzak görünmektedir. Örneğin üzerinde en çok çalışılan Vanadyum Redoks Akış Bataryaları için sistem yatırım maliyeti 325 USD/kWh olarak verilmektedir [10].

Bir redoks akış bataryasının sistem maliyeti genellikle enerji kısmı ile (elektrolit), güç kısmından (hücreler) oluşmaktadır.

$$C_S \approx C_E + C_P = \frac{3600}{\varepsilon F V_d} \sum_i \frac{Q_i M_i}{n_i} + \frac{1}{IVat} \sum_j U_j$$

C_S , C_E ve C_P sırasıyla, sistem, enerji kısmı ve güç kısmı maliyetlerini göstermektedir (USD/kWh). Sırasıyla Q ve M aktif malzeme maliyetini (USD/kg) ve aktif malzeme moleküler ağırlığını (g/mol), U elektrot, membran ve bipolar plaka gibi hücre malzeme maliyetlerini (USD/m²), V_d ve V_{eq} deşarj hücre gerilimi ile denge gerilimini, R iç direnci (ohm.m²); n_i aktivasyon gerilimini (V), t tasarlanan deşarj süresini (saat); ve I akım yoğunluğunu (A/m²) göstermektedir. Bu denkleme göre maliyet etkin bir redoks akış bataryası için hem ucuz aktif madde hem de aktif maddelerin sahip olduğu kinetik reaksiyon ve destek elektrolit iletkenliği özelliklerine göre yüksek hücre performansı en etkili parametrelerdir.

Bu tez çalışmasında, hem Türkiye'nin sahip olduğu cevher rezervi ve dolayısıyla düşük maliyet potansiyeli hem de teknoloji olarak geliştirilmeye açık yapısından ötürü tüm krom ve demir krom redoks akış bataryalarının $Cr_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $FeCl_2$, $Cr(Cl)_3 \cdot 6H_2O$, $(CH_3COO)_3Cr$, CH_3COONa , CH_3COOLi , CH_3SO_3H , CH_3COOH ,

NaClO_4 , HClO_4 , H_2SO_4 , ve HCl gibi farklı destek elektrolitleri içerisinde farklı karbon bazlı ve metal elektrotlar kullanılarak ve Ag katalizörü varlığında performansı incelenmiştir. Vanadyum pazarına bağımlılığın ortadan kaldırılması ve krom bileşikleri gibi redoks akış bataryada elektrolit maliyetini düşürecek elektrolit aktif malzemesinin Vanadyum yerine ikame edilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda ülkemizin dünyada en büyük 4 krom üreticisi arasında yer alması nedeniyle gelecekte elektrik enerjisi depolama sistemlerinde yerli kaynakların kullanım oranının büyük ölçüde artırılması hedeflerimiz arasında yer almaktadır. Çalışma süresince elektrokimyasal performans öncelikle üç elektrotlu yarı hücre düzeneğinde incelenmiştir. Elektrot yüzeyindeki morfolojik değişimler X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskopisi tekniği ile karakterize edilmiştir. Ardından laboratuvar ölçekli iki ayrı rezervuara sahip cam hücre düzeneğinde şarj deşarj karakteristikleri incelenmiştir. Şarj/deşarj performansının büyük ölçekli tayini için ticari redoks akış bataryaları referans alınarak tek hücreli stack (yığın) malzemeleri tedarik edilmiş, bu kapsamda 10 mm polipropilen levhalar içerisinde akış oluşturacak şekilde kanallar açılmış, iki adet aside dayanıklı pompa ile bağlantıları sağlanmış ve akış hızlarının ayarlanması için hortum bağlantılar ve akış ölçerlerden oluşan bir sistem tasarlanmıştır.

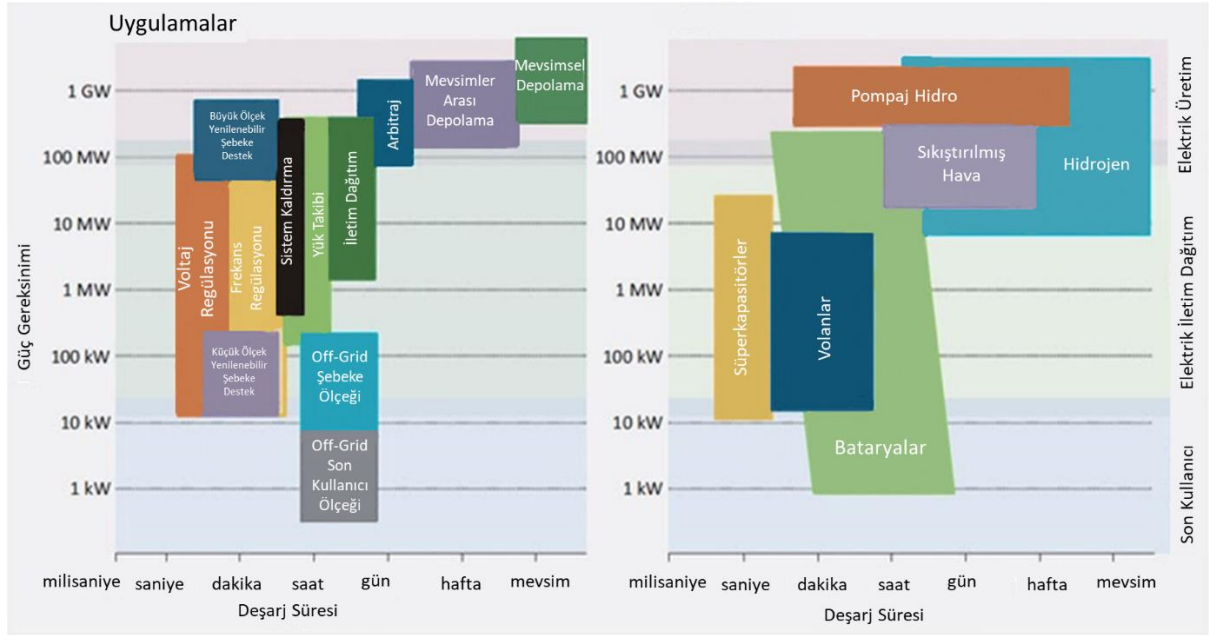
2. GENEL BİLGİLER

Küresel boyutta nüfusun düzenli olarak artması, şu an en çok fosil yakıt kaynaklarından elde edilmekte olan enerjiye talebi arttırmaktadır. Mevcut durumda dünyanın enerji ihtiyacının %80'inden fazlası, karbon esaslı yakıtlardan sağlanmaktadır. Hidrokarbonların kullanımı, sera gazı emisyonlarına neden olmakta bu da akabinde küresel ısınma ve hava kirliliği problemlerine yol açmaktadır. Bu problemler, Yenilenebilir Enerji Kaynakları'nın (YEK) yaygınlaşmasına ön ayak olmuştur. Bununla birlikte yenilenebilir enerjinin arzının sürekliliği ve değişkenliği ve hatta bazı durumlarda tahmin edilemeyecek durumda olması aşılması gereken bir problem haline gelmektedir. Böylelikle güneş panelleri, rüzgâr türbinleri vb. YEK'dan devamlı enerji arzı gerçekleştirilmesi için güvenilir, düşük maliyetli, sürekli, dayanıklı ve çevre dostu enerji depolama teknolojileri kullanımı gereklidir [11].

YEK'nın şebekelere entegrasyonunun yanında sera gazı azaltma hedefleri, enerji talep yönetimi, güç yığılmaları, güç kalite gereksinimleri ve dağıtım ağlarının genişlemesi gibi faktörler, yeni ve mevcut elektrik dağıtım ağlarının sağlıklı olarak işlemesi için önemli girdiler sağlamaktadır. ABD Elektrik Araştırma Enstitüsü (U.S. Electric Power Research Institute, EPRI) tarafından yapılan bir araştırmaya göre, dağıtım sistemlerindeki aksaklıklardan doğan kesintilerin maliyeti yıllık olarak 100 Milyar USD'dır. Sağladığı teknik, ekonomik ve çevresel avantajlardan dolayı elektrik dağıtım ağlarına kurulan EDS sayısı gün geçtikçe artmaktadır. EDS'lerin, güç dalgalanmaları, ani yük değişimleri ile iletim ve dağıtımdaki kesinti problemlerini etkili şekilde hafifleteceği beklenmektedir. Bu avantajlar, güç kalite iyileştirilmesi, gerilim sapsmalarının hafifletilmesi, frekans regülasyonu, yük kaydırma, yük seviyelendirme, yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonu ve kullanımı, ağ genişletme, maliyet düşürme ve sera gazı emisyonunun azaltılmasıdır. Şekil 2.1.'de çeşitli enerji depolama teknolojileri ve ağırlıklı uygulama alanlarına dair bir görsel paylaşılmıştır [12].

Enerji Depolama Sistemleri (EDS) çok çeşitlidir ve bu teknolojiler sağladıkları fonksiyonlar, enerji arzı sırasındaki yanıt süreleri ve uygun depolama süreleri vb. gibi özelliklere göre sınıflandırılabilir. Ancak bu teknolojilerin en genel hali ile kategorizasyonu, sistemde depolanan enerjinin formuna yönelik olmalıdır. EDS'lerin, depoladığı enerjinin formuna göre türleri aşağıdaki gibidir;

- Mekanik (Pompajlı Hidroelektrik (PHE), Sıkıştırılmış Hava (CAES) ve Volanlar (Flywheel))
- Elektrokimyasal (Şarj Edilebilir Bataryalar ve Akış Pilleri)
- Elektriksel (Kapasitörler, Süperkapasitörler ve Süperiletken Manyetik Enerji Depolama)
- Kimyasal (Hidrojen depolama ile Yakıt Hücreleri)
- Termal Enerji Depolama (Hassas Isıl Depolama, Saklı Isıl Depolama) [13]

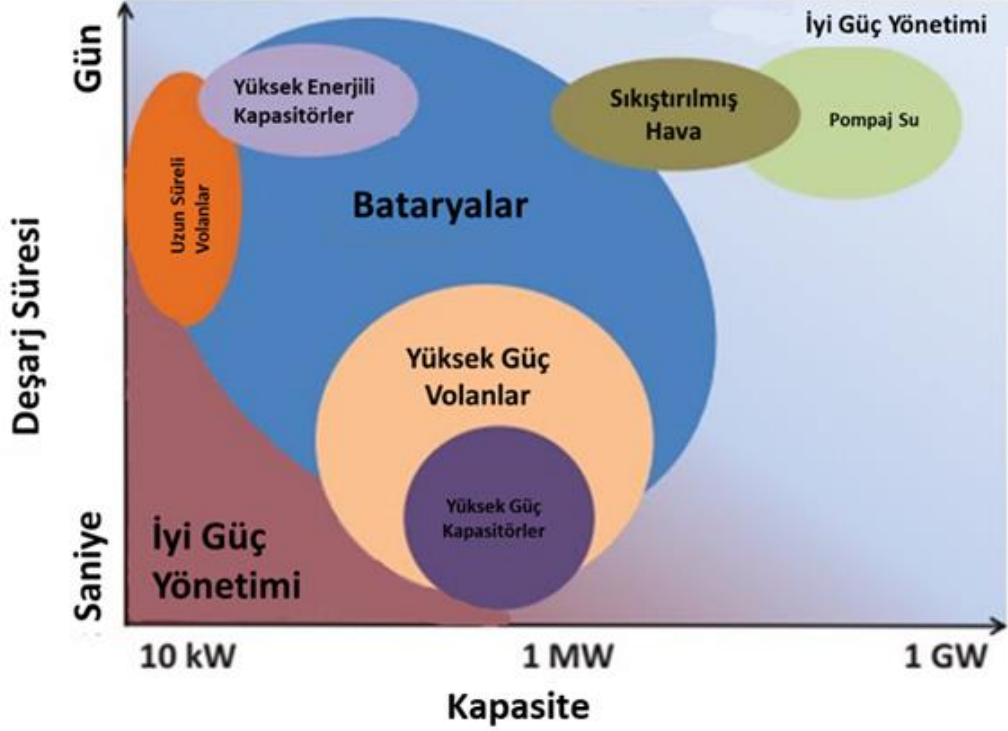


Şekil 2.1. Enerji depolama teknolojileri ve uygulamaları [14]

2.1. Enerji Depolama Teknolojileri İçinde Elektrokimyasal Enerji Depolama

Fosil yakıtlardan bağımsız, temiz ve yenilenebilir enerji kullanımı 20 veya 30 sene içerisinde mümkün görünmemektedir. Bu enerji kaynaklarının kullanımı, başarılı enerji depolama sistemleri ile mümkün olacaktır. Enerji depolama teknolojileri içinde büyük ölçekli Batarya Enerji Depolama Sistemi (BEDS), çok farklı uygulamalardaki kullanım kolaylıklarından dolayı dünya çapında giderek artan öneme sahiptir. Global Enerji Depolama Veritabanı'na göre (Global Energy Storage Database) dünya genelinde şu ana kadar kurulu tüm enerji depolama miktarı 189 GW'a ulaşmıştır. Enerji depolama teknolojileri içinde elektrokimyasal enerji

depolama teknolojileri, maliyetlerindeki düşüş eğilimi, farklı pek çok uygulama için uygun performans değerlerine sahip olması ve modüler yapıda olması nedeniyle öne çıkmaktadır. (Şekil 2.2) [15].



Şekil 2.2. Enerji Depolama Teknolojilerinin deşarj süreleri ve kapasitelerine göre sınıflandırılması [16]

Batarya sistemleri; depolayacakları enerji kapasitesi, sağlayabilecekleri güç, şarj/deşarj profilleri, çalışma sıcaklıkları, ergonomik özellikleri vb. gibi uygulamaya özgün teknik istekleri karşılayacak şekilde tasarlanmaktadır [17]. ABD Enerji Bakanlığı verilerine göre, 2030 yılı itibarı ile kWh başına 100 USD maliyeti olacak bir enerji depolama sistemi, ekonomik açıdan makul olarak değerlendirilmektedir. Elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri içinde ise Redoks Akış Batarya teknolojisi, özellikle düşük maliyet ve ölçeklendirilebilir olması sebebi ile gelecek vaat eden bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Dünya genelinde araştırmacılar, daha az maliyetli, enerji depolama ve enerji sağlama performansı artırılmış ve kullanılacak platformlara özgün tasarımlar için elektrot, elektrolit geliştirme ve hücre tasarımı çalışmaları gerçekleştirmektedir [11].

Çizelge 2.1.'de yer alan tabloda en geniş ana uygulama alanına, Elektrokimyasal Enerji Depolama Teknolojisinin sahip olduğu görülmektedir.

Kategori	Teknoloji	Açıklama	Avantaj / Dezavantaj	Ana Uygulama
Mekanik	Pompajlı Hidroelektrik Depolama	Suyun alçak bir rezervuardan yüksek bir rezervuara pompalanması ile depolama. Türbinlere doğru serbest bırakılması ile elektrik üretimi	Yüksek kapasite ve güç /	Megawatt seviyesindeki büyük ölçekli enerji yönetimi,
	Sıkıştırılmış Hava (CAES)	Havanın sıkıştırılarak bir rezervuarda depolanması, depolanan havanın türbinlere doğru serbest bırakılması ile elektrik üretimi	Yüksek yatırım maliyeti ve sınırlı coğrafya	Şebeke Ölçekli Depolama
Elektro kimyasal	İkincil Batarya	Kurşun Asit, Nikel Kadmiyum, Nikel Metal Hidrit, Lityum İyon ve Sodyum Sülfür Bataryaları gibi şarj edilebilir bataryalar	Yüksek verimlilik /	Taşınabilir ve Sabit Uygulamalar
	Akış Bataryaları	Vanadyum, ÇinkoBrom, DemirKrom Akış Bataryaları	Depolama Süresi	Ulaşım
	Süperkapasitörler	Elektrostatik çift katmanlı kapasitörler ve elektrokimyasal yalancı kapasitörler		Şebeke Ölçekli Depolama
Kimyasal	Hidrojen Elektrolizörü / Yakıt Hücreleri	Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi	Uzun Depolama Süresi / Düşük Verim	Taşınabilir
Termal	Eriyik Tuzlar	Yüksek sıcaklığa sahip eriyik tuzda Güneş enerjisinin kullanılarak buhar türbinin beslenmesi ile elektrik üretimi	Uzun Depolama ve yüksek verim / Değişkenlik	Endüstriyel Şebeke Ölçekli Depolama

Çizelge 2.1. Enerji depolama teknolojilerinin ana uygulamalarına göre karşılaştırılması [18]

Büyük ölçekli Batarya Enerji Depolama Sistemlerinin ticarileşebilmesi için en önemli kriter çevrim sayısı başına düşen enerji maliyeti olarak da bilinen yatırım maliyetidir. Tablo 7'de elektrokimyasal tabanlı batarya sistemlerinin diğer teknolojilerle karşılaştırması yer almaktadır [19] [20].

Çizelge 2.2.'de, depolama teknolojilerin deşarj sürelerine ve kapasite miktarlarına göre konumlandığı grafik yer almaktadır. Grafikten de görüleceği üzere, en geniş alan sahip teknoloji

yine batarya teknolojisi olarak öne çıkmaktadır. Batarya teknolojileri de kendi içinde çok çeşitli sistemler barındırmaktadır. Deşarj süresi günleri bulan batarya sistemleri, bu alandaki mekanik ve sınırlı kapasitör rakiplerine oranla daha geniş bir alan kaplamaktadır. Yine diğer enerji depolama teknolojilerine göre kapasite aralığı da geniştir.

Karakteristik	Elektrokimyasal	Mekanik			Termal
	Bataryalar (BES)	Pompajlı Hidro Elektrik (PHES)	Volan (Flywheel)	Sıkıştırılmış Hava (CAES)	Termal (TES)
Çevrim Verimi (%)	60-90	70-85	95'e kadar	40-50	30-60
Enerji Yoğunluğu (Wh/l)	50-500	0,5-2	20-80	0,2-6	80-500
Yanıt Süresi	Milisaniye	Saniye-milisaniye	Milisaniye	1-15 dakika	Dakikalar
Kapasite (MWh)	40 MWh'e kadar	MWh-GWh	5MWh'e kadar	MWh-GWh	30 MWh'e kadar
İç Deşarj (% / gün)	0,1-20	~0	20-100	~0	0,05-1
Çevrim sayısı	2.000–10.000	-	105-107	-	10.000
Enerji Sermaye Maliyeti (\$/kWh)	150-1000	5-100	1.000 – 5.000	2-100	20-60

Çizelge 2.2. Elektrokimyasal enerji depolama teknolojisinin diğer depolama teknolojileri ile kıyaslaması [20]

2.2.Batarya Teknolojileri

Bataryalar şarj edilme durumlarına göre birincil yani şarj edilemeyen ve ikincil yani şarj edilebilir bataryalar olarak iki gruba ayrılır. Birincil bataryalar daha çok taşınabilir sistemlerde ve kısa süreli kullanım (işitme cihazları gibi düşük enerjili sistemlerde uzun süreli) gerektiren uygulamalar için kullanılmaktadır.

Farklı redoks tepkimelerine sahip bazı bataryalar ile ilgili karakteristikler, Çizelge 2.3.'de yer almaktadır.

Teknoloji	Pozitif Elektrot / Negatif Elektrot	Hücre Gerilimi (V)	Enerji Verimliliği (%)	Ömür (Yıl)	Çevrim Ömrü (Çevrim)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Enerji Maliyetleri (\$/kWh)	Sınırlar
Kurşun Asit	PbO ₂ / Pb	2,1	>%70	3-12	500-1.000	30-50	200-400	Çevrim Ömrü / Pb Toksikitesi / Yüksek Maliyet
Sodyum Sülfür	S / Na	~2	75-90	5-15	2.500	150-240	300-500	Güvenlik / Yüksek çalışma sıcaklığı
Lityum İyon	LiCoO ₂ / C ₆	~3,7	85-98	5-15	1.000-10.000	75-200	600-3.800	Yüksek enerji maliyeti / Güvenlik
Redoks Akış (V)	V ⁴⁺ -V ⁵⁺ / V ²⁺ -V ³⁺	1,26	75-85	10	12.000	10-30	150-1.000	Düşük enerji yoğunluğu / Kaçak akım / Korozyon

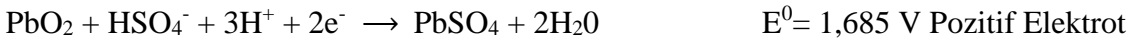
Çizelge 2.3. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde kullanılan teknolojiler ve özellikleri

Şarj edilebilir bataryalardan başlıcaları ve temel özellikleri aşağıda yer almaktadır:

2.2.1. Sulu Elektrolit Esaslı Bataryalar

2.2.1.1. Kurşun Asit Bataryalar;

Gaston Plant tarafından 1858’de bulunan kurşun asit bataryalar halen en yaygın olan şarj edilebilir bataryalardır. Deşarj anında;

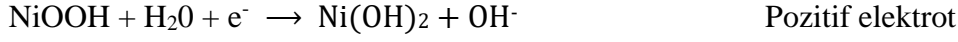


Tam şarj halinde negatif plaka kurşun, pozitif plaka kurşun dioksit içerir. Elektrolit konsantre sülfürik asittir. Deşarj anında, negatif plakada oluşan H⁺ iyonları pozitif plakada harcanır [13].

2.2.1.2. Nikel Demir (Ni-Fe) Bataryalar;

En çok üretilen alkalın yapıdaki bataryalardan biri de Nikel Demir Bataryalardır. Bu pil en çok 2. Dünya Savaşı sırasında ABD tarafından kullanılmış, 1902 -1972 yılları arasında ticari olarak

başarılı olmuş bir bataryadır. Halen sağlamlığı ve düşük yaşlanma özelliğinden dolayı halen bazı uygulamalar için kullanılmaktadır. Elektrolit olan KOH reaksiyon süresince harcanmaz.



Açık devre gerilimi 1,4 V olmasına rağmen gerilin deşarj anında 1,2 V'a düşmektedir.

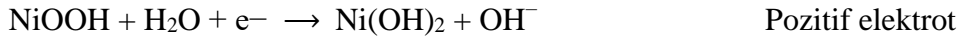
2.2.1.3. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Bataryalar;

Nikel kadmiyum bataryalar 40-60 Wh/kg aralığında enerji yoğunluğuna sahiptir ve derin şarj/deşarj uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilirler. Nominal gerilimleri 1,2 V'tur ve 1kW/kg gibi yüksek bir güç değerine ulaşabilirler. Halen uçak akülerinde sıklıkla kullanılırlar. Ancak sürekli kısmi deşarj ile kullanılırsa hafıza etkisi problemi denilen ve kadmiyumdan kaynaklanan kapasite problemleri ile karşılaşılabilir [21].



2.2.1.4. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) Bataryalar;

Ni-Cd bataryalarda hafıza etkisi problemine yol açan kadmiyumun, hidrojen depolama kabiliyeti olan metalik alaşım ile yer değiştirilmesi ile oluşturulmuş bir bataryadır. Çalışma prensibi, Ni-Cd'a benzerdir. Hücre gerilimi 1,2 V'tur ve enerji yoğunluğu Ni-Cd'dan %40 fazladır. Hafıza etkisi oldukça düşüktür.



Metalik alaşım olarak en çok nikel lantan alaşımını olan LaNi_5 kullanılır.



2.2.2. Organik Elektrolit Bataryalar,

1980'li yıllarda, doğadaki en elektropozitif elementlerden biri olan lityumun bataryalarda kullanımına yönelik çalışmalar başlatılmış bu kapsamda lityum iyonların negatif elektrolara

biriktirilmesi veya interkalasyonu alanında araştırmalar yürütülmüştür. Lityumun suyla reaksiyonundan ötürü lityum tuzlarının içinde çözündüğü organik elektrolitler denenmiş ve böylelikle farklı redoks tepkimeleri ile farklı lityum batarya teknolojileri oluşturulmuştur.

2.2.2.1. Lityum Metal Bataryalar;

Bu bataryalarda negatif elektrot olarak metalik lityum kullanılır. Deşarj süresince lityum iyonları katota (rneğin LiMn_2O_4) doğru göç eder.

2.2.2.2. Lityum Metal Polimer Bataryalar;

Lityum Metal Polimer Batarya teknolojisinde negatif olarak yine lityum metali kullanılır. Pozitif elektrotta ise vanadyum oksit bulunmaktadır. Farklı olarak kullanılan elektrolit, iyon-iletken bir membran olan polyoksit ethylene'dir. Diğer lityum teknolojilerinden bir diğer farkı da 60-150 derece aralığında güvenlik problemi oluşturmamasıdır.

2.2.2.3. Lityum İyon Bataryalar;

Lityum iyon bataryalarda negatif elektrot olarak lityum iyonların interkalasyonuna izin verecek yapıda olan grafit kullanılmaktadır. Lityum iyon konsepti, lityum iyonun iki elektrot arasında değiş tokuş yapıldığı bir yapı olarak düşünülebilir. Bataryanın nominal gerilimi 3,7 V'tur. Katot olarak LiCoO_2 kullanılır ve şarj esnasında grafit elektroda giren lityum LiC_6 yapısına dönüşür [22].

2.2.2.4. Lityum Demir Fosfat Bataryalar;

En yaygın kullanılan lityum bataryalardan biri de lityum demir fosfattır. Burada pozitif elektrot olarak LiFePO_4 kullanılır, negatif elektrot ise grafitdir. Bu hücrelerin nominal gerilimi 3,3 V'dur ve enerji yoğunluğu kobalt-oksit bazlı lityum bataryalardan düşüktür.

2.2.2.5. Lityum İyon Polimer Bataryalar;

Bu bataryalarda tek fark polimer jel bazlı elektrolit kullanılmasıdır. Enerji yoğunlukları yüksektir ve aşırı şarj/deşarj profillerine karşı daha dayanıklıdır. Çalışma prensibi ise diğer lityum bataryalar ile aynıdır.

2.2.2.6. Lityum Titanate Bataryalar;

Lityum titanat hücreler, yüksek şarj ve deşarj hızlarına sahip olması ile diğer lityum teknolojilerinden ayrılır. Spesifik enerji yoğunluğu (30-130 Wh/kg) ve nominal gerilimi (2,2 V)

diğer lityum bataryalardan düşük olmasına rağmen geniş çalışma sıcaklığı aralığı ve çevrim sayısı ömrünün fazla olması bu teknolojiyi spesifik uygulamalar için çekici kılmıştır. Bu teknoloji için spesifik güç değeri de oldukça yüksektir.

2.2.3. Büyük Ölçekli Bataryalar;

2.2.3.1. Sodyum Sülfür (NaS) Bataryalar;

NaS batarya teknolojisi, yüksek enerji yoğunluğu, mükemmel çevrim ömrü, düşük-maliyetli malzemelerden oluşması ve yüksek verimliliği ile bilinmektedir. Ancak bu batarya, eriyik tuzların çalışabilmesi yüksek sıcaklıkta (350 °C) işletilmelidir. Bataryanın dış kap malzemesi, yüksek performans termal yalıtıma sahip zırhtan oluşmaktadır (Isının verimli kullanılması). Yalıtım malzemesi olarak kullanılan seramiğin kırılğan olması sistemin işletilmesinde kritik bir unsur olarak öne çıkmaktadır. Güvenliğin ön planda olması, oldukça reaktif olan sodyumun nemden korunması içindir. Bataryanın nominal gerilimi 2 V'tur. Deşarj anına;



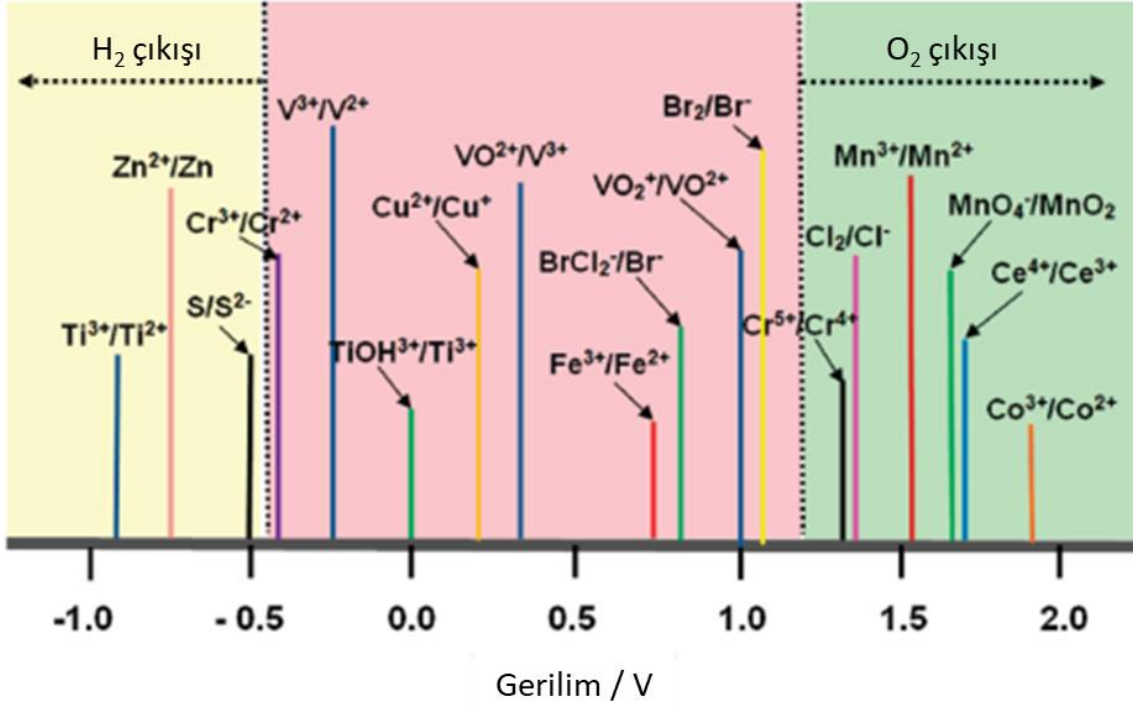
2.2.3.2. Akış Bataryaları

Genel konsept olarak akış bataryaları, redoks aktif maddeleri ve elektrolitleri birbirinden ayrı iki rezervuar (tank)'da muhafaza eden sistemlerdir. Klasik bir akış bataryası, yakıt hücrelerine benzer şekilde yığın (stack) olarak tasarlanmıştır. Bu bataryaya ait çalışma prensibi bu tezin 2.3 maddesinde anlatılacaktır [23].

2.3. Akış Bataryaları ve Çeşitleri

Redoks Akış Bataryalarında kullanılan ana komponentler, negatif ve pozitif elektrotlar, bipolar elektrotlar, akım toplayıcılar ve membranlardır. Tanklardaki redoks aktif maddeler, genellikle karbon bazlı olan elektrotlar üzerinde redoks tepkimelerine uğramaktadır. Kullanılan redoks aktif maddeler, uygun elektrolit çözeltisi içinde ve bu elektrolitin elektrokimyasal penceresine uyacak gerilim aralığında kütle ve yük transferleri sonucu akım meydana getirirler. Olası redoks aktif çiftlerine yönelik gösterim Şekil 2.3.'de görülmektedir. Burada sulu çözeltiler için elektrokimyasal pencere aralığı, kullanılan elektrotun da karbon esaslı olduğu düşünüldüğünde, ~-0,5 ile ~1,2V aralığındadır. Daha negatif bölgede hidrojen gazı, daha pozitif bölgede ise

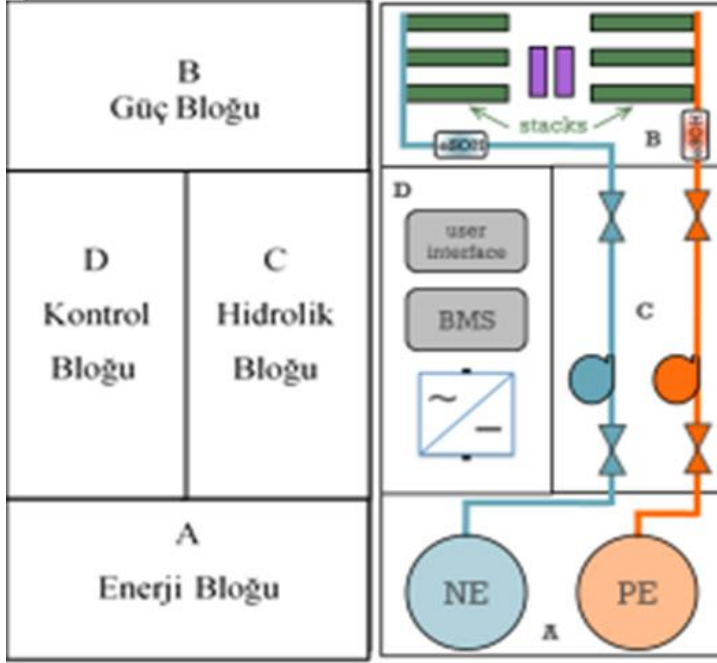
oksijen gazı açığa çıkar. Gaz çıkışı, enerji verimliliğini azaltan ve batarya performansını ve güvenliği etkileyen bir faktördür [24].



Şekil 2.3. Redoks çiftlerinin standart gerilim değerleri [25]

Genellikle katot elektrolitleri ile anot elektrolitleri birbirinden farklı tanklarda tutulurlar ve yığının (stack ya da en küçük hali ile hücre) ortasında bulunan membran ile birbirinden ayrılırlar. Membranın asıl görevi ise iyon seçici özelliğinden dolayı yük taşıyıcı iyonların tanklar arasında transferini kontrollü olarak sağlamaktır. Elektrolitin sistem içerisinde sirkülasyonu da bu batarya sistemine özgü ve tasarım açısından önemli bir unsurdur. Sistemin çalışmasına dair görsel Şekil 2.4.'de görülmektedir. Bu tip bir sistemde enerji çıkışı tankın içerisinde tutulan elektrolitin miktarına ve dolayısıyla tankın hacmine bağlıdır. Yüksek hacimsel enerji yoğunluğu söz konusu olduğunda tankın hacmi ile beraber kullanılacak elektrolitlerin çözünürlüğü ve konsantrasyonu da çok önemlidir. Tanklarda bulunan elektrolit, sürekli yığın içerisine sirküle edilerek elektrot üzerindeki redoks aktif bölgelerde yükseltgenir/indirgenir. Bu arada yük dengesini sağlamaya yönelik membrandan iyon transferi gerçekleşir. Yükseltgenen/indirgenen elektrolit, şarj süresince tanklarda biriktirilmeye devam eder. Yığın içindeki elektrotun aktif

düzenleme ve AC/DC invertörler bulunmaktadır. Bu bloğun fonksiyonu tüm sistemin kontrolünü sağlamak ve SoC ve SoH verilerini izleyerek gücü düzenlemek ve şebeke arayüzünü sağlamaktır.



Şekil 2.5. Ticari bir akış bataryasının komponentlerinin şematik gösterimi (üstte) ve kurulu bir akış batarya sistemi (altta) [28]

		Karbon- Kurşun Asit (PbC-PbO2)	Li-İyon (Gr-LFP)	VRAB (V+²-V+⁵)	Sulu RAB (Gelecek)	Susuz RAB (Gelecek)
Negatif, c_m \$/kg	2014 verileri	5	18	29	20	20
	Hedef L95	3	9	7	3	3
	Hedef U95	5	15	37	7	7
Pozitif, c_m \$/kg	2014 verileri	3	15	29	20	20
	Hedef L95	2	8	7	3	3
	Hedef U95	3	12	37	7	7
Elektrolit, c_m \$/kg	2014 verileri	0,1	15	0,1	0,1	15
	Hedef L95	0,1	5	0,1	0,1	3
	Hedef U95	0,1	15	0,1	0,1	7
İlave, c_{add} \$/kW	2014 verileri	1250	1100	1550	1550	1550
	Hedef L95	150	250	50	50	75
	Hedef U95	250	350	125	125	150
Yardımcı, c_{bop} \$/kW	2014 verileri	350	550	410	410	410
	Hedef L95	105	200	145	145	145
	Hedef U95	220	325	260	260	260
Sistem maliyeti, \$/kWh	2014 verileri	443	509	564	664	695
	Hedef L95	155	193	118	106	114
	Hedef U95	196	254	207	148	156

Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan bataryalar ve redoks akış bataryalarının maliyet faktörleri arasındaki ilişki [29]

c_m; aktif malzeme maliyetini, *c_{add}*; sistem maliyeti üzerindeki üretim maliyeti, genel maliyetler ve Arge maliyeti gibi ilave maliyetleri, *c_{bop}*; sistem karmaşıklığına göre ısıtma, soğutma şarj durumu yönetimi, güç elektroniği ve pompalama alt sistem maliyetlerini göstermektedir.

Hedef L95; %95 güven sınırında maliyet öngörülerine dair en düşük değeri, **Hedef U95** ise %95 güven sınırında maliyet öngörülerine dair en yüksek değeri göstermektedir.

Tabloda en çok dikkat çeken husus, redoks akış bataryalarının mevcut batarya sistemlerine oranla düşük maliyetli üretimi için potansiyeli olduğunu göstermektedir. Mevcut ticari redoks akış bataryaları içinde en bilineni olan vanadyum redoks akış bataryalarının ise, yakın gelecekte ticarileşmesi hedeflenen redoks akış bataryalarına göre az da olsa yüksek maliyette kalacağı, gelecekte geliştirilecek akış bataryaları içinde sulu elektrolit redoks akış bataryalarının maliyet açısından daha iyimser veriler sunduğu da gözlenmektedir [29].

Redoks akış bataryaları, depoladığı enerji ve sağladığı güç parametrelerinin birbirinden bağımsız olmasından dolayı sisteme özgü tasarlanma esnekliğine sahiptir. Bu faktör diğer elektrokimyasal enerji depolamaları içerisinde maliyet olarak avantajlı olduğu anlamına gelmektedir. Çizelge 2.4.'de en yaygın olarak kullanılan bataryalar ile Vanadyum Redoks Akış Bataryası (VRAB), gelecekte hedeflenen Sulu Elektrolit Redoks Akış Bataryası (Sulu RAB) ile Susuz Elektrolitli Redoks Akış Bataryasının, sahip oldukları komponentlere göre maliyet kırınımlarına dair bazı veriler paylaşılmıştır.

Akış bataryaları üzerinde yıllar süren çalışmaların sonucu olarak çeşitli redoks çiftlerinden oluşan bir veri tabanı oluşmuştur. Bu çiftlerden oluşan bataryalara dair örneklerin bulunduğu tablo Çizelge 2.5.'de görülmektedir.

Katot Redoks Tepkimesi	Anot Redoks Tepkimesi	Hücre OCP / V
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	$\text{Cr}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + \text{e}^-$	1,18
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{+2} \rightleftharpoons \text{V}^{+3} + \text{e}^-$	1,26
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,30
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,35
$\text{Hydroquinone} \rightleftharpoons \text{para-benzoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{+2} \rightleftharpoons \text{V}^{+3} + \text{e}^-$	1,49
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2} + 2\text{e}^-$	1,58
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,69
$2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2} + 2\text{e}^-$	1,70
$\text{TEMPO}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{TEMPO} \cdot$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,70
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,76
$[\text{Ru}(\text{acac})_3]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{acac})_3$	$[\text{Ru}(\text{acac})_3]^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{e}^-$	1,76
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ ya da $\text{Br}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Br}^-$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	1,82
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	2,12
$\text{ClBr}_2^{-2} + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{Cl}^-$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	2,16
$[\text{V}(\text{acac})_3]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{acac})_3$	$[\text{V}(\text{acac})_3]^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{acac})_3 + \text{e}^-$	2,18
$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}$	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	2,20-2,46
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3,40
$\text{OFN} \cdot^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OFN}$	$\text{Bp} \cdot^- \rightleftharpoons \text{BP} + \text{e}^-$	4,52

Çizelge 2.5. Seçili redoks tepkimeleri ve oluşturdukları akış bataryalarına ait açık hücre gerilimleri [30]

Redoks akış bataryaları, elektrolit bileşenleri ya da daha spesifik olarak içeriğinde bulunan çözücü (sulu veya organik) ve redoks aktif maddeler (metal bileşikleri veya organik türler) esas alınarak dört ana grupta sınıflandırılabilir.

2.3.1. Sulu Metal-Bazlı Redoks Akış Kimyaları

Şu ana kadar en gelişmiş olan sisteme sahip akış bataryalar bu sınıftadır.

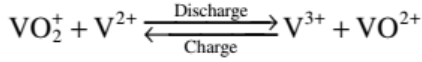
2.3.1.1. Demir-Krom Akış Bataryası (Fe-Cr RFB)

İlk başarılı akış batarya prototipi demir krom bataryadır ve NASA tarafından geliştirilmiştir. Redoks çiftleri arasından standart gerilim değeri 1,18 V'tur.

Kimyasına ve çalışmasına yönelik detaylar 2.4 maddesinde detaylı olarak incelenecektir.

2.3.1.2. Tüm Vanadyum Redoks Akış Bataryası (VRAB)

Vanadyum redoks akış bataryası (VRAB), Vanadyumun 4 yükseltgenme basamağının aşağıdaki gibi tepkimesi ile çalışır.



VRAB, 1,26 V standart gerilime sahiptir. Aynı elementin kullanımına rağmen Vanadyumun tanklar arası geçişi halen bazı problemlere yol açmaktadır. Ancak bu tip kapasite kaybı için periyodik elektrolit karıştırma ve hidrolik basınç yönetimi uygulamaları ile bu problem giderilebilmektedir. Aşırı gerilimler uygulandığında gaz çıkışları da (hidrojen veya oksijen) karşılaşılan problemlerden biridir.

2.3.1.3. V(III)/V(II) Çiftine Sahip Diğer Akış Bataryaları

Bu bataryalar, anolit çözeltisinin değiştirildiği ve VRAB'nin türevi bataryalardır. Bu bataryaların örnekleri arasında Demir-Vanadyum, Vanadyum-Polihalür, Vanadyum-Seryum bataryaları gösterilebilir. Bu örnekler, bataryanın daha az korozif olması, çalışma sıcaklığı arasının optimize edilmeye çalışılması veya kinetik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ortaya çıkmıştır [31] [32].

2.3.1.4. Metal Anotlu Hibrid Akış Bataryaları

Konvansiyonel akış bataryalarının çalışma prensibi tanımlanırken çözünür aktif maddelerin redoks tepkimeleri sonucunda elektrolitte biriktirilerek tanklarda depolandığından

bahsedilmiştir. Anodun metal olduğu, Çinko-halojen, Tüm Bakır ve Tüm Demir Akış Bataryaları hibrid akış bataryası olarak anılmaktadır. Bu bataryalardan en çok bilineni çinko-brom bataryalardır (ZBB) ve 1,85 V gibi yüksek teorik gerilim değerine sahiptir. Bu sistemin problemleri arasında korozif ve toksik olan bromun varlığı, çinko dendritleri ve hidrojen gazı açığa çıkması sayılabilir. Yakın zamanda buna alternatif olarak çinko-poliyodür akış batarya sistemi konsepti ortaya konmuştur. Bu batarya da 1,30 V teorik standart gerilime sahiptir. Bu elektrolit aynı zamanda yüksek çözünürlüğe de (7,0 M) sahiptir [33].

2.3.1.5. Membransız Redoks Akış Bataryaları

Bir diğer önemli batarya türü ise membransız bataryalardır. Bu batarya için bir örnek ise Çözünebilir Kurşun Asit Bataryalardır. Bu bataryada enerji, şarj esnasında anot ve katot elektrotlar üzerinde (genelde karbon bazlı) sırasıyla PbO₂ ve Pb halinde elektrokimyasal biriktirme yoluyla depolanır. Elektrolit olarak metansülfonik asit kullanılır. Deşarj anında PbO₂ ve Pb metansülfonik içerisinde çözülerek Pb²⁺ iyonları şeklinde tanklarda depo edilir. Redoks akış bataryaların avantajı olan depolanan enerjinin güçten bağımsız olma durumu bu tür bataryalarda sınırlıdır [34].

2.3.2. Sulu Organik Redoks Akış Kimyaları

2.3.2.1. Quinone-Bazlı Akış Bataryaları

Quinone türevleri iki elektron transfer reaksiyonları nedeni ile redoks aktif moleküller olarak akış bataryaları kapsamında araştırılmaktadır. Moleküler düzeyde modifikasyonlar ile sülfonik ve hidroksil grupları quinone'a bağlanarak (9,10-anthraquinone-2,7-disulphonic acid (AQDS)) türevlerin çözünürlüğü ve dolayısıyla akış batarya sistemlerin enerji yoğunluğunun iyileştirilmesi çalışmaları yapılmaktadır.

2.3.2.2. TEMPO-Bazlı Akış Bataryaları

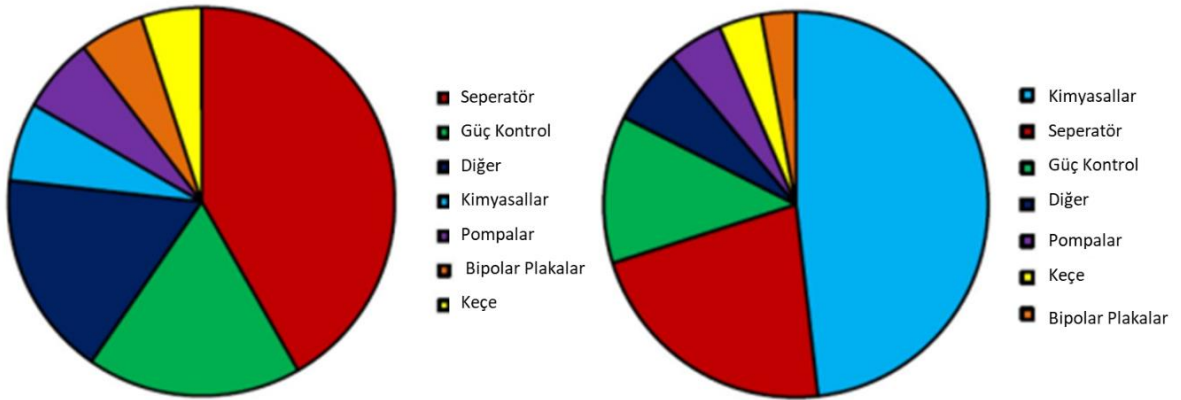
Quinone türevlerinin aksine TEMPO ((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) kararlı bir radikal olup tek elektron transfer reaksiyonu gerçekleştirir. Sulu çözeltiler içinde çözünürlüğü düşük olmasına rağmen TEMPO türevi moleküller (4hydroxy-TEMPO (TEMPOL)) sıklıkla organik tabanlı akış bataryalarında kullanılırlar. TEMPOL'ün kullanıldığı bazı batarya sistemlerinde 1,25 V standart gerilim sağlanmış olup bu sistemle hazırlanacak bataryaların yaklaşık maliyetinin 180\$/kWH'e kadar düştüğü görülmüştür. Sistemin kullanımı için kapasite kaybı probleminin ortadan kaldırılması gerekmektedir [31].

2.3.3. Sulu Olmayan Organometalik Redoks Akış Kimyaları

Sulu sistemlerin elektrokimyasal pencere aralığının dar olması yüksek voltajlı bataryaların geliştirilmesi için bir sınırlama oluşturmaktadır. Sulu olmayan redoks akış bataryaları için oldukça geniş organometalik kompleks mevcuttur ve merkezinde bulunan metale (V, Mn Fe vb.) veya ligandlara (bipyridine, acetylonate vb.) göre sınıflandırılabilir [33].

2.4. Demir-Krom (Fe-Cr) Redoks Akış Bataryaları

Redoks akış bataryaları ile ilgili detaylar 2.3 maddesinde detaylı olarak incelenmiştir. Mali detaylara bakıldığında ise akış bataryası sistemlerinde maliyete etki eden en önemli iki bileşenlerin separatör ve elektrolit olduğu görülmektedir. Şekil 2.6.'da, aynı kimyada (VRAB) olan ve depoladıkları enerji miktarları farklı olan akış bataryaları için sistem bileşenlerinin maliyet kırılımı görülmektedir. Akış bataryalarının, uzun enerji depolama sürelerine uygun bir teknoloji olduğu ve güçten bağımsız olarak enerji miktarlarının artırılabilirdiği göz önünde bulundurulduğunda özellikle enerji uygulamalarında maliyet etkin bir çözüm olduğu açıktır. Güç odaklı senaryolarda, dizin başına maliyet kırınımlarında separatör ve PCS (Power Control System) bileşenleri, bu komponentlerin birim başına maliyetlerinin de oldukça yüksek olmasından ötürü orantısal olarak öne çıkmaktadır. Aynı zamanda bu senaryodaki yatırım maliyeti de enerji odaklı olandan daha yüksektir. Maliyet etkin olan enerji odaklı akış bataryasında ise elektrolitin maliyetinin, sistem maliyetinin neredeyse %50'sini oluşturduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 2.6. Solda 1MW/0,25 MWh VRAB (Güç odaklı) ve sağda 1 MW/4MWh VRAB (enerji odaklı) sistemlerinin maliyet kırınımları arasındaki fark (PCS; Güç Kontrol Sistemleri) [35]

Akış bataryalarının ticari olarak uygun bir seçenek olması için elektrolit maliyetinin asgari düzeye çekilmesi çok önemlidir. Redoks akış bataryaları içinde Fe-Cr, elektrolit maliyeti ve rezerv zenginlikleri düşünüldüğünde ön plana çıkmaktadır [36].

2.4.1. Fe-Cr Akış Bataryasının Teknik Özellikleri

1970'li yılların başında NASA projesi kapsamında Thaller ve ekibi, asidik ortamda (hidroklorik asit) Fe^{+3}/Fe^{+2} (katolit) ve Cr^{+3}/Cr^{+2} (anolit) redoks çiftini içeren bir elektrokimyasal enerji depolama sistemi geliştirmiştir. Bu sistem, redoks çiftlerinin tamamen çözündüğü elektrolitlerin, güç dönüşümü gerçekleşecek elektrotlara hidrolik olarak pompalanması esasına dayalı olarak tasarlanmıştır ve günümüzde kullanılan akış bataryalarının ilk örneği olmuştur. Bir Fe-Cr akış bataryasının elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Cr^{+3}/Cr^{+2} redoks tepkimesinin kinetik olarak Fe^{+3}/Fe^{+2} 'e göre daha yavaş olmasından dolayı katalizör kullanılır. Ayrıca indirgenme reaksiyonu süresince hidrojen gazının açığa çıkmaması için de katalizörler kullanılmaktadır. Katalizör olarak Au, Pb, Tl, Bi kullanılmış, Pb ve Bi'un hidrojen aşırı gerilimini arttırmasından dolayı hem kinetiği arttırıcı hem de hidrojen gaz çıkışını azalttığı rapor edilmiştir [37] [38] [39] [40].

İlk Fe-Cr akış bataryalarında yaşanan sorunlardan biri Fe ve Cr türlerinin karşı tarafa geçişi olmuştur (cross-transport). Katolit ve anolitte karışık çözeltinin kullanılmasıyla bu problemde de ciddi azalma yaşanmıştır. Karışık elektrolitlerin kullanımı, daha az maliyetli mikroporöz separatörlerin kullanımına olanak sağladığı için hem maliyet etkin hem de direnci düşük bir sistem tasarımı mümkün olabilmıştır [41].

NASA, Fe-Cr akış bataryasının lisansını 1980'li yılların ortalarında Sohio (Standard Oil of Ohio) firmasına lisanslamıştır. Günümüzde Deeya Energy of California şirketi küçük ölçekli backup uygulamaları için, Enervault of California şirketi ise MW ölçeğinde şebeke uygulama için sistem tasarlamaktadır. Çizelge 2.6'da bir Fe-Cr akış bataryası ile aynı özelliklere sahip Vanadyum akış bataryası karşılaştırması yer almaktadır [25] [42].

Enerji Depolama Sistemi		Fe-Cr Akış Bataryası	Vanadyum Akış Bataryası
Güç çıkışı	kW	1000	1000
Deşarj Süresi	saat	8	8
%50 Şarjda Gerilim	Volt	1	1,36
Ortalama Deşarj Gerilimi	Volt	0,94	1,25
Tek Hücre Enerji Verimi	%	0,81	0,80
Sistem Güç Kaybı	kW	40	40
Maksimum Akış Hızı	mL/dak/cm ²	2	2
Akım Yoğunluğu	mA/cm ²	92,6	122,4

Çizelge 2.6. 1 MW-8 saat için Fe-Cr ve Vanadyum Akış Bataryası karşılaştırması

2.4.2. Fe-Cr Akış Bataryasının Temel Bileşenleri

2.4.2.1. Elektrot, Membran ve Elektrolit

Fe-Cr Akış Bataryalarında maliyet, uygun kimyasal kararlılık, uzun çevrim ömrü ve yükseltgeyici ortam koşullarında geniş gerilim aralığında kullanılabilirliğinden dolayı karbon malzemeler tercih edilir. Karbon bazlı olarak denenen maddelere grafit keçe, karbon kağıdı, karbon keçe ve grafit plakalar örnek verilebilir. Geniş özgün yüzey alanı ve üç boyutlu ağ yapısı gibi mekanik özellikleri ile yüksek kimyasal kararlılık ve elektriksel iletkenlik gibi elektriksel özelliklerinden dolayı polyacrylonitrile (PAN) bazlı grafit ve karbon keçeler ise özellikle tercih edilmektedir [43].

İlk geliştirilen Fe-Cr akış bataryalarında anolit ve katolit arasındaki membranlardan kontrolsüz geçişler, performansı olumsuz etkilemiştir ancak elektrolitlerin karıştırılması ile bu problemin etkisi azaltılmıştır ancak yok edilememiştir. Membran olarak SPEEK (sulfonated poly (ether ether ketone))'lar gibi ucuz ve perfloro tabanlı olmayan membranlar denenmiş ise de asidik çalışma ortamı ve yüksek oksidasyon koşullarında düşük çevrim ömrüne sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu sistemlerde en iyi performansı halen NAFION membranlar göstermekte ancak tür geçişleri ihmal edilirse mikroporöz yapıda kullanılan membranların da performans açısından kullanılabileceği değerlendirilmektedir [44].

Redoks akış bataryaları için elektrolit çiftlerinin seçimi, elektrot-elektrolit arayüzündeki kinetik hızları, açık devre gerilimleri, yüksek çözünürlükleri ve maliyetlerine göre yapılmaktadır. Fe-Cr akış bataryalarında elektrolit olarak hidroklorik asit (HCl), FeCl₂ ve CrCl₃ çözeltileri kullanılmaktadır [45]. Madde 2.4'de yer alan Şekil 2.5.'de elektrolitin toplam sistemin maliyetine etkisi görülmektedir. Burada da görüldüğü gibi elektrolit, bir redoks akış bataryası

için maliyet etkinlik açısından önemli parametredir. Hidroklorik asit ile demir ve mineralleri, dünyada ve ülkemizde bolca bulunmaktadır. Krom ile ilgili bilgiler Madde 2.4.2.1’de ayrıntılı olarak verilmektedir.

2.4.2.2. Türkiye’de Krom

Krom, periyodik tabloda 6. Grupta (eski adı ile Grup VIB) ilk sırada yer alan bir geçiş elementidir. Fiziksel özellikleri ise aşağıda bulunan Çizelge2.7.’de yer almaktadır:

Atom Numarası	24
Atomik Kütle	51,996
Elektronik Konfigürasyon	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Erime sıcaklığı °C	1857
Kaynama sıcaklığı °C	2672
Özgül Ağırlık 20 °C	7,19

Çizelge 2.7. Kromun bazı fiziksel özellikleri [46]

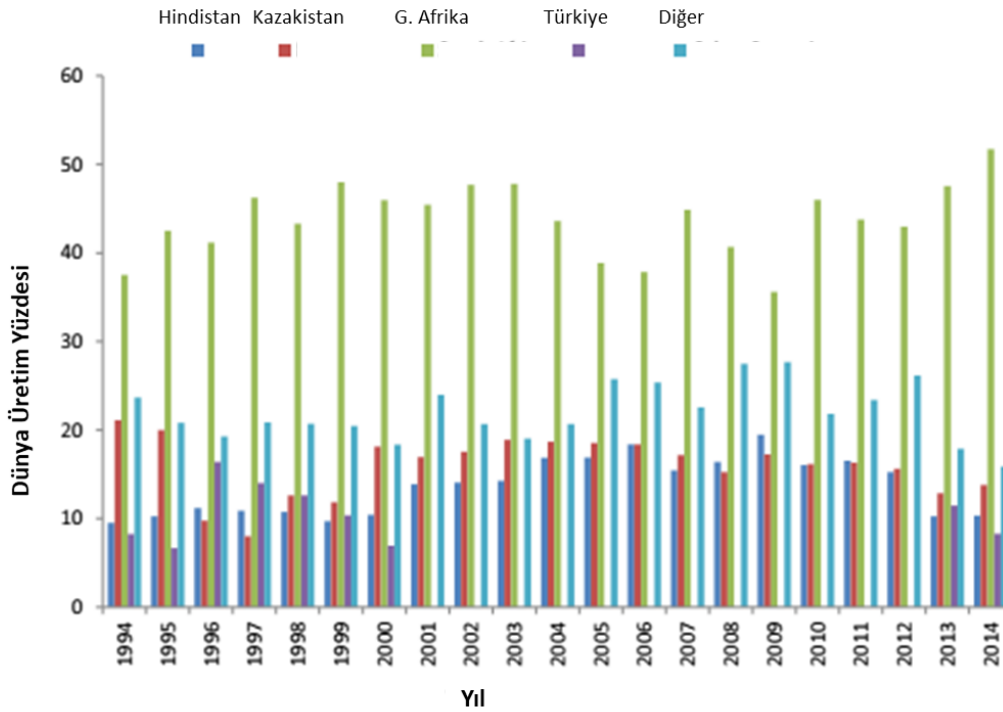
Krom elementinin bulunduğu en önemli mineral chromite (kromit)’tır. Krom cevheri fiyatları, arz talep dengesine göre şekillenmektedir ve krom cevheri fiyatları, ferrokrom fiyatlarına göre değerlendirilmektedir [47].

Krom, -2 ile +6 arasında yükseltgen basamaklarında yer alabilir ancak en kararlı iki değerliği trivalent (CrIII) ve heksavalent (CrVI) olanıdır. Kromun içme sularındaki maksimum değeri 100 µg/l olarak verilmektedir ancak CrIII halinde vücuda giren kromun vücut tarafından emilimi çok düşük olduğundan aşırı doz olmadığı müddetçe tehlikeli sınırlar aşılmaz. CrVI ise kuvvetli bir yükseltgendir ve biyolojik süreçlere katılımı yüksektir. CrVI iyonu karsinojenik madde olarak sayılmaktadır [48]. CrIII’ün besin ve yiyeceklerde doğal olarak bulunduğu ve bazı kaynaklara göre 200µg/gün alımlarında kilo verme ve diyabet semptomlarında azalmaya neden olduğu raporlanmış, bunun aksine CrVI’nın özellikle endüstriyel bir madde olduğu ve neredeyse doğada doğal halinde bulunmadığı düşünülmektedir. CrIII’ün doğal fiziki ve kimyasal koşullarda CrVI’ya dönüşü de özel koşullar haricinde mümkün değildir [49].

Şekil 2.7.'deki grafik, 1994-2014 yılları arasında belli başlı krom üreticilerinin üretim kapasitelerini göstermektedir. Krom cevherleri 20 ülkede üretilmektedir ancak üretimin %80'i 4 büyük üretici tarafından gerçekleştirilmektedir.

Türkiye, Güney Afrika, Kazakistan ve Hindistan'ın ardından 4. Büyük krom üreticisidir. Türkiye'de krom rezervi olan bölgeler;

- 1- Guleman (Elazığ Yöresi): 10,5 milyon ton
- 2- Fethiye-Köyceğiz-Denizli Yöresi: 1,34 milyon ton
- 3- Bursa-Kütahya-Eskişehir Yöresi: 3,59 milyon ton
- 4- Mersin-Adana-Kayseri Yöresi: 231,3 milyon ton
- 5- Sivas-Erzincan-Kopdağ Yöresi: 5,9 milyon ton
- 6- İskenderun Kahramanmaraş Yöresi 0,18 milyon ton



Şekil 2.7. Yıllara bağlı olarak dünya krom üretimi yüzdeleri [50]

Rezerv hesaplamaları, dünyada bu konuda bir standart olmadığından miktar hakkında kesin bilgi vermemektedir. Ancak 2013 yılı içerisinde sadece Adana bölgesinde faaliyet gösteren

firma sayısı ve üretim miktarları (Çizelge 2.8.) incelendiğinde konu ile ilgili bir fikir edinilebilmektedir.

Çizelge 2.8. 2013 Yılı Adana üretim yapan krom cevheri işletmeleri ve üretim miktarları [51]

Üretim Yeri	İşletme Adı	Üretim Miktarı (Ton)
Aladağ	Dedeman Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	231.000,00
Pozantı	Ne-Sa Krom İth. İhr. Mad. Tic. ve San. A.Ş.	36.508,00
Karaisalı	Büyük Ankara Mad. Oto. Nak. İnş. San. ve Tic. Ltd. Şti.	425,00
Karaisalı	Çeltik Ticaret Maden. Ve San. Ltd. Şti.	214.721,00
Karaisalı	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	65.877,00
Aladağ	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	478.177,00
Feke	Form Mad. Nak. İnş. Turz. San. ve Tic. Ltd.Şti.	563,00
Karaisalı	Ne-Sa Krom İth. İhr. Mad. Tic. ve San. A.Ş.	11.021,00
Pozantı	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	1.500,00
Karaisalı	Dedeman Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	1.707,00
Karaisalı	Eti Krom A.Ş.	32.000,00
Pozantı	Mert Mad. Turz. Nak. Gıda Paz. Tic. ve San. Ltd.Şti.	6.101,00
Aladağ	Çeltik Ticaret Maden. ve San. Ltd. Şti.	6.527,00
Pozantı	Ne-Sa Krom İth. İhr. Mad. Tic. ve San. A.Ş.	5.611,00
Aladağ	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	100,00
Pozantı	Ne-Sa Krom İth. İhr. Mad. Tic. Ve San. A.Ş.	153.385,00
Aladağ	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	200,00
Aladağ	Dedeman Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	92.250,00
Aladağ	Dedeman Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	1.000,00
Aladağ	Öz-Doğa Maden ve Tic. Ltd. Şti.	1.062,00
Saimbeyli	Ersin Gök	300,00

Karaisalı	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	102.505,00
Aladağ	Pınar Mad.ve Turzm.A.Ş.	1.153.252,00
Aladağ	Pınar Mad.ve Turzm.A.Ş.	1.472,00
Pozantı	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	722,00
Pozantı	Akmetal Madencilik San. ve Tic. A.Ş.	100,00
Aladağ	Ömer Faruk Yavuz	20.310,00
Pozantı	İsa Şen	1.590,00
Pozantı	Kamışlı Mad. Nak. İnş. Pet. Ür. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.	9.921,00
Aladağ	Eti Krom A.Ş.	180.000,00
TOPLAM	2.809.907	2.809.907,00

Üretilen krom cevherleri, içerdikleri diğer mineral tipleri ve oranlarına göre farklı sektörlerde kullanılırlar. Çizelge 2.9.'da yer alan bilgilere göre Türkiye'de kroma duyulan asıl ihtiyaç metalürji sanayii ağırlıklı gözükmetedir.

KROM CEVHERİ			
Metalurji Sanayi %94	Kimya Sanayi %2	Refrakter Sanayi %1	Döküm Sanayi %3
1)Y.K. Ferrorkrom	1)Sodyumbikromat	Kromit Refrakterler	Döküm Kumu
2)D.K. Ferrokrom	2)Potasyumbikromat		
3)Silikoferrokrom	3)Kromik asit		
4)Metalik Krom	4)Kromik oksit vb.		

Çizelge 2.9. Sektörlere göre krom cevheri kullanım oranları [52]

Yıl	Miktar Kg	Değer USD	USD/ton
2010	2,257,017,729.00	471,455,910.00	209
2011	2,159,841,000.00	465,388,718.00	215
2012	2,128,704,458.00	418,780,103.00	197
2013	2,212,241,578.00	453,594,092.00	205
2014	1,504,464,403.00	342,845,754.00	228
2015	1,325,293,794.00	249,936,651.00	189
2016	1,254,585,000.00	244,759,467.00	195
2017	1,390,868,907.00	344,728,565.00	248
2018	1,457,204,000.00	306,470,586.00	210

Çizelge 2.10. Türkiye'nin 2010-2018 yılları krom cevheri ihracat miktarları ve finansal değeri [53]

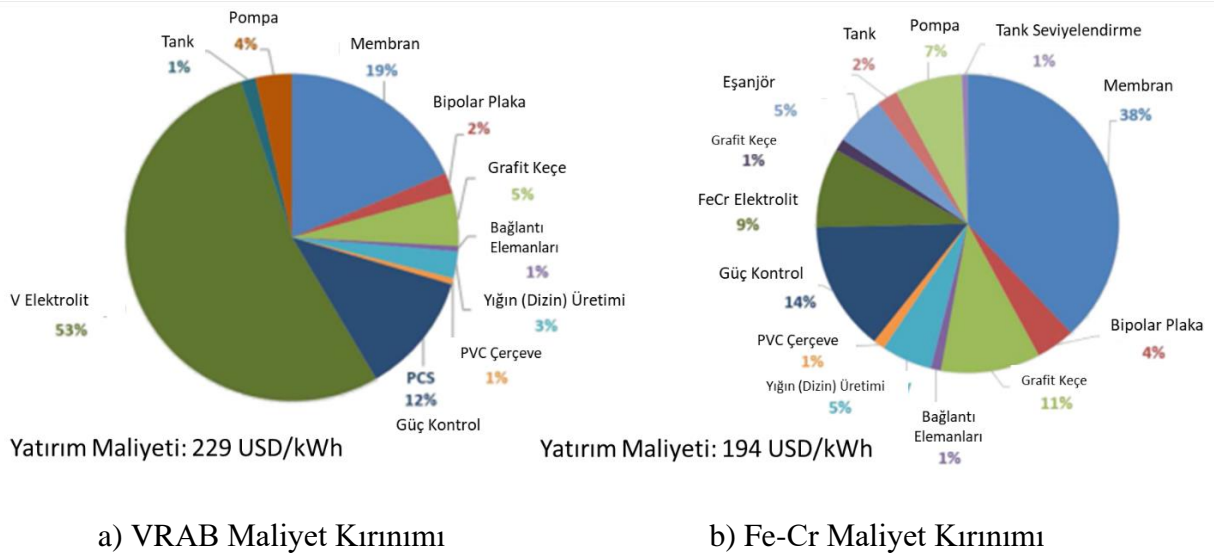
Türkiye'de üretilen krom miktarı ile satış değeri arasındaki farkı gösteren ve Çizelge 2.10.'da yer alan veriler Maden tetkik Arama sitesinden alınmıştır. Burada üretim miktarını sınırlayan koşullar Dünya'da kroma duyulan talep ile ilişkilidir. Türkiye'deki üretim kapasitesi her türlü talebi karşılıyor gözükmemektedir. Ton başına fiyat ise son 9 yıl baz alındığında 210 USD'a karşılık gelmektedir.

Antalya'da faaliyet gösteren Eti Elektrometalurji A.Ş., 1958 yılında Fethiye'den çıkarılan ve yine aynı tesiste zenginleştirilen krom cevherinin değerlendirilmesi amacıyla Fransız Pechiney-Compadec Group ve dönemin Kamu İktisadi Kuruluşu Etibank ortaklığı ile, 1958 yılında, Antalya'da kurulmuştur. Pechiney-Compadec Group, hisselerini 1970 yılında Etibank'a devretmiş ve şirket 2000 yılına kadar ETİ Holding bünyesinde faaliyetlerini sürdürmüştür. Eti Elektrometalurji şirketi, herhangi bir tedarikçiye bağımlı olmaksızın ana ham maddelerinden yüksek tenörlü krom cevherini ve ferro siliko krom metalini kendi bünyesinde üretebilen dünyanın Düşük Karbonlu Ferrokrom (DK FeCr) üreticilerinden biridir. Tesiste işlenen hammaddeye ait analiz bilgileri ekte yer almaktadır (Şekil 7.2). [54]

Sonuç olarak Türkiye, hem krom rezervi ve üretimi hem de hammaddenin işlenilebilmesi açısından zengin bir ülkedir. Bu hammaddeye bağlı çalışacak elektrokimyasal bir enerji depolama sistemi, her ne kadar güçlü ticari rakipleri olsa da maliyet açısından Dünya

genelindeki hedef seviyelerine kolaylıkla ulaşabilecek ve tedarikte yurt dışına bağımlılığı büyük oranda elimine edebilecektir. Kromun yanı sıra Fe-Cr'nin diğer ana hammaddeleri demir ve hidroklorik asittir. Demir için de son 10 senenin ihracat verileri baz alındığında [53] ortalama satış fiyatının yaklaşık 90 USD/ton olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu iki kimyasal malzemenin bolluk ve tedarigi konusunda ülkemiz açısından herhangi bir tedarik kısıtı veya engeli öngörülmemektedir.

2.4.3. Fe-Cr Akış Bataryası Maliyet Kırınımı



Şekil 2.8. Aynı enerji ve güç çıkışlarına ait Vanadyum ve Fe-Cr akış bataryalarının maliyet kırınımları [42]

Şekil 2.8.'de yer alan grafiklerde, her ikisi de 1 MW güçte ve 8 saat enerji depolayabilen Vanadyum Redoks Akış Bataryası (VRAB) ve Fe-Cr Redoks Akış Bataryası (Fe-Cr RAB) için maliyet kırınımı grafiği yüzdesel olarak verilmiştir. Burada dikkat çeken nokta, öncelikle Fe-Cr RAB sisteminin ilave olarak termal yalıtım malzeme, ısı eşanjörü ve elektrolit seviye dengeleme bileşenleri içeriği olmuştur. Buna rağmen depolanan Wh başına maliyetlerde Fe-Cr RAB sistemi 194 USD/Wh'dir. VRAB'da ise bu değer 229 USD/Wh'dir.

Bir başka önemli nokta, elektrolitlerin maliyete direk etkisidir. Buna göre VRAB için elektrolitin tüm sisteme oranı %53 iken Fe-Cr RAB'de bu değer yalnızca %9'dur. Çizelge

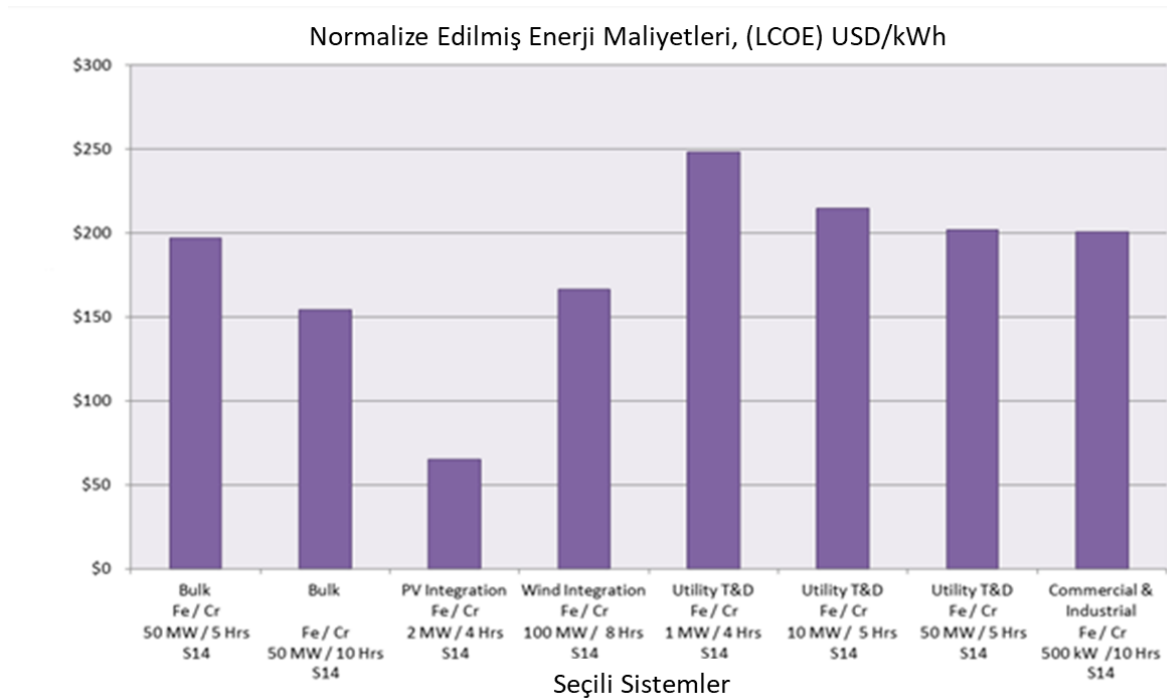
2.11.'de, VRAB ve Fe-Cr RAB için bileşen bazında Wh başına maliyet oranları verilmiştir. Elektrolit için VRAB sisteminde kullanılan V_2O_5 için maliyet yaklaşık 122 USD/Wh iken, Fe-Cr RAB sisteminde elektrolit olarak kullanılan ferrokrom (%70 Cr) maliyeti yaklaşık 18 USD/Wh olarak verilmiştir. Fe-Cr RAB için membran maliyeti ise 76 USD/Wh iken bu değer VRAB için 44 USD/Wh'dir [55].

Bileşen	VRAB		Fe-Cr RAB	
	Maliyet / Birim	Maliyet / Wh	Maliyet / Birim	Maliyet / Wh
Membran, \$/m ²	\$ 500.00	\$ 43.51	\$ 500.00	\$ 75.66
Bipolar tabaka, \$/m ²	\$ 55.00	\$ 4.58	\$ 55.00	\$ 7.76
Grafit keçe, \$/m ²	\$ 70.00	\$ 11,45	\$ 70.00	\$ 21,34
PVC çerçeve, \$/m ²	\$ 16.56	\$ 2,29	\$ 16.56	\$ 1,94
Elektrolit, \$/kg	\$ 14.31	\$ 121,37	\$ 2,36	\$ 17.46
Bağlantı eleman, \$/m ²	\$ 14.00	\$ 2,29	\$ 14.00	\$ 1,94
Dizin (Stack) üretimi	\$ 10.00	\$ 6.87	\$ 10.00	\$ 9.70
PCS, \$/kW	\$ 210.00	\$ 27.48	\$ 210.00	\$ 27.16
Tank, \$/gallon	\$ 0.29	\$ 2,29	\$ 0.29	\$ 3.88
Pompa, \$/GPM	\$ 18.00	\$ 9.16	\$ 18.00	\$ 13.58
Termal Yalıtım, \$/m ²	U/D	U/D	\$ 15.00	\$ 1,94
Eşanjör, \$/kW	U/D	U/D	\$ 84.00	\$ 9.70
Seviye dengeleme, \$/kW	U/D	U/D	\$ 8.27	\$ 1,94

Çizelge 2.11. VRAB ile Fe-Cr RAB için bileşen bazında Wh başına maliyetler

Sonuç olarak, uygulama için doğru seçilmiş bir konfigürasyon ile akış bataryası sistemine mali olarak en fazla etki eden bileşen elektrolittir. Dolayısıyla maliyet etkin bir elektrolitin seçimi önemlidir. Fe-Cr akış bataryaları, maliyet hedefi olan uygulamalar için umut vaat etmektedir.

Şekil 2.9.'da ise Fe-Cr akış batarya sistemlerinin farklı uygulamalarda ve farklı konfigürasyonlardaki maliyetlerine yönelik grafik yer almaktadır. Grafikte yer alan uygulamalardan yalnızca 3 ve 5 numaralı projeler hayata geçirilmiş diğerleri de projelendirme safhasında kalmıştır. S14, ünvanı paylaşılmayan şirketin kodunu, LCOE (Levelized Cost of Energy) ise Normalize Edilmiş Enerji Maliyetini belirtmektedir. Normalize Edilmiş Enerji Maliyeti (LCOE), belirli bir ömür süresi için güncel değer üzerinden yatırım ve işletme maliyetinin hesabıdır. Özellikle ömür süreleri, proje büyüklükleri, farklı yatırım sermayeleri, riskleri, yatırım geri dönüşleri ve kapasiteleri birbirinden farklı teknolojiler ve farklı konfigürasyonların karşılaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 2.9. Farklı uygulamalar için farklı konfigürasyonlara sahip Fe-Cr Akış Bataryalarının Normalize Edilmiş Enerji Maliyetleri (LCOE) [56]

Karşılaştırılan teknolojilerin hepsi Fe-Cr akış bataryasıdır ve uygulama ve tiplerine göre;

1- Bulk (Çeşitli Uygulamalar) 1,	50 MW Güç / 250MWh Enerji
2- Bulk (Çeşitli Uygulamalar) 2,	50 MW Güç / 500MWh Enerji
3- PV (Güneş Pilleri) Entegre	2 MW Güç / 8 MWh Enerji
4- Wind (Rüzgar Türbinleri) Entegre	100 MW Güç / 800 MWh Enerji
5- Utility T&D (Elektrik İletim ve Dağıtım) 1	1 MW Güç / 4MWh Enerji
6- Utility T&D (Elektrik İletim ve Dağıtım) 2	10 MW Güç / 50 MWh Enerji
7- Utility T&D (Elektrik İletim ve Dağıtım) 3	50 MW Güç / 250 MWh Enerji
8- Commercial&Industrial	500 kW Güç / 5 MWh Enerji

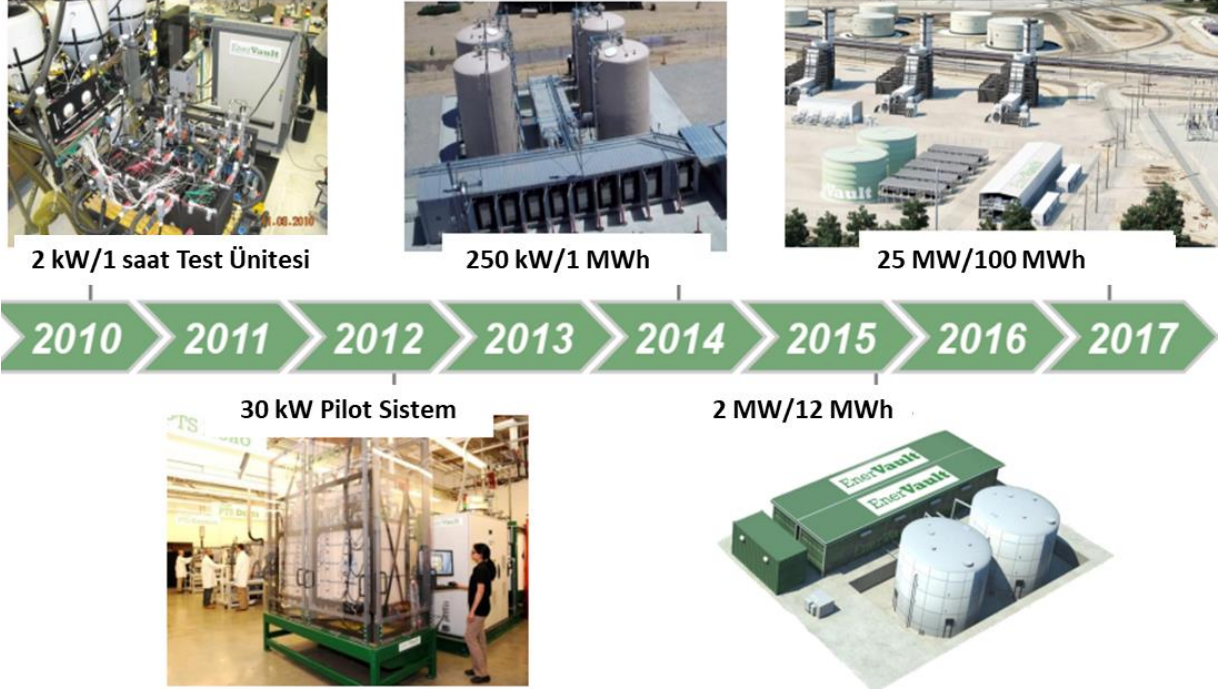
İsmlendirilmiştir . 1 ve 2 numaralı uygulamalar, belli bir uygulama için özelleştirilmemiş ve genel amaçlı konfigüre edilmiş Fe-Cr RAB'yi tariflemektedir. 3 numaralı uygulama, yenilenebilir enerji kaynağı olarak seçilmiş PV (Fotovoltaik güneş pilleri) sistemine entegre edilmiş, 4 numaralı uygulama ise yenilenebilir enerji kaynağı olarak rüzgâr enerjisinin seçildiği ve buna entegre edilmiş bir Fe-Cr RAB'yi göstermektedir. 6,7 ve 8 numaralı Fe-CrAB ise farklı güç/enerji konfigürasyonlarına sahip ve elektrik iletim ve dağıtım ağlarının gereksinimlerine göre özel olarak tasarlanmış Fe-Cr RAB'yi temsil etmektedir. Son olarak 8 numaralı uygulama ise diğer örneklere nazaran daha düşük güce ancak daha fazla enerjiye sahip olacak bir Fe-Cr RAB'yi göstermektedir.

Şekil 2.8.'deki grafik yeniden incelendiğinde, aynı teknolojiye dahi olsa kWh başına maliyeti etki eden hususların çok çeşitli olduğu ve beklenenin aksine 3 numaralı PV (Güneş pili)'ne entegre Fe-Cr akış bataryasının daha enerji odaklı pek çok alternatifini geride bırakarak 100 USD/kWh hedefinin altında kaldığı görülebilir. LCOE'nin teknoloji kıyasındaki parametrelere göre (farklı yatırım kalemleri, ömür süreleri, kullanım profili vb. gibi) 3 numaralı projede batarya sistemi, DC tabanlı PV sistemleri ile direkt entegre edildiğinden DC/DC arayüzüne sahiptir. Bu da invertör vb. bazı yatırım kalemlerinin projeye dahil edilmemesi anlamına gelmektedir. Yine 3 numaralı projenin kullanım profili, PV'den gündüz besleme gece de ihtiyaç anında enerji verme üzerine olacağından batarya sisteminde deşarj derinliğinin diğerlerine oranla daha düşük kullanıldığı ve dolaylı olarak daha az çevrim ve daha uzun ömre sahip olacağı değerlendirilebilir. Bu ve benzeri faktörler düşünüldüğünde aynı teknolojinin farklı senaryolar göz önünde bulundurularak bir uygulama için optimize edilmesi maliyet etkin çözümler için zorunludur [56].

2.4.4. Fe-Cr Akış Bataryasının Ticarileşmesini Kısıtlayan Faktörler

Redoks akış bataryaları, 70'li yıllarda NASA'da Fe-Ti ve Fe-Cr redoks çiftleri ile araştırılarak geliştirilmiş, ardından lisansı 80'li yılların ortalarında Sohio'ya (Standard Oil of Ohio) devredilmiştir. Bu lisans sonraları British Oil'e aktarılmıştır. Yine 80'li yıllarda Japonya'da bu sisteme ilgi gösterilmiş ve "Moonlight Project of the New Energy" ve NEDO (Endüstriyel Teknoloji Geliştirme Kurumu) tarafından pompajlı su enerji depolamasına tamamlayıcı bir konsept üzerine çalışma yapılmıştır. Bu alandaki çalışmalar Japonya'daki ETL (Electrotechnical Lab) laboratuvarlarında yürütülmüş [57]. Günümüzde Deeya Energy of California şirketi küçük ölçekli backup uygulamaları için, Enervault of California şirketi ise MW ölçekli uygulamalar için üretim çalışmaları yapmaktadır.

Enervault firması ürettiği Fe-Cr akış bataryasının patentini Cascade (tescilli marka) Redoks Akış Bataryası olarak almış ve %79 verimle çalışmasını sağlamıştır (40 mA/cm^2). Üretilen batarya 250 kW güç sağlamakta ve 1 MWh enerji depolayabilmektedir. Firmanın geliştirme çalışmaları verimi daha yüksek akım yoğunluklarında korumak ve sistem performansını arttırmak üzerine olmuştur. Bu kapsamda elektrotlar üzerindeki elektrolit kanallarının yerleşimleri üzerine halen çalışmalar devam etmekte ve 320 mA/cm^2 akım yoğunluklarında %80 verim alındığına dair sonuçlar alındığı rapor edilmektedir [58] [59] [60]. Enervault'un geliştirme aşamaları Şekil 2.10.'da yer almaktadır.



Şekil 2.10. Enervault Fe-Cr akış bataryasının ticarileşme süreci [60]

Genel olarak redoks akış bataryaları, diğer teknolojilere oranla düşük güç ve enerji yoğunluklarına sahiptir. Dolayısıyla bu teknoloji mobil veya taşınabilir uygulamalar için uygun olmamaktadır. Genelde geniş elektrot alanlarına sahip olduklarından enlemesine geniş elektrolit elektrot arayüzünde geniş bir gradyan oluşmakta ve bu da elektrot tasarımını ön plana çıkarmaktadır. Optimize edilmeyen tasarımların sonunda düşük akım yoğunlukları ve teorik akım değerlerine ulaşılmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca, elektrolitlerin yüksek iletkenliği, dizin içindeki hücreler arası elektrolit dağılımı esnasında kanallar arasında oluşan arası akım kaybı fenomenine (shunt current) yol açmaktadır.

Fe-Cr akış bataryasında, özellikle katodik bölgede $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$ indirgenmesi H_2 açığa çıkma gerilimine denk gelmektedir. Ayrıca bu reaksiyon kinetik olarak yavaş gerçekleşmektedir.

Bunun dışında redoks türlerinin membrandan geçerek bir süre sonra elektrolit dengesini bozduğu görülmektedir. Bu tüm redoks akış bataryalarında yaşanan bir problem olmasına rağmen Fe-Cr akış bataryalarında bu problem elektrolitlerin birbirlerine karıştırılması ile çözülebilmektedir. Ancak bu işlemi yerine getirebilmek için ek bileşenler gerekmekte, bu da hem maliyet hem de enerji yoğunluğuna etki etmektedir. Sonuç olarak bu bataryanın teorik kapasitesine ulaşılması için katalizör etkileri ve akım yoğunluğunu artırma çalışmalarına ağırlık verilmesi gerekmektedir [57] [61].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

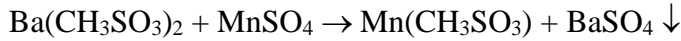
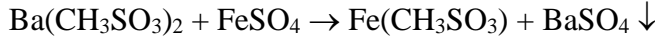
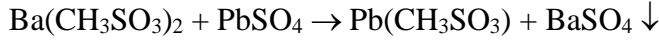
3.1. Kimyasallar

Deney süresince, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (Sigma-Aldrich), $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Sigma-Aldrich), HClO_4 (Merck), H_2SO_4 (Merck), HCl (Sigma-Aldrich), CH_3COOH (Sigma-Aldrich), SnSO_4 (Sigma-Aldrich), EDTA (Sigma-Aldrich), CH_3COOLi (Sigma-Aldrich), FeCl_2 (Sigma-Aldrich), $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), AgCl (Sigma-Aldrich), NaClO_4 (Sigma-Aldrich), CH_3COONa (Sigma-Aldrich), $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$ (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

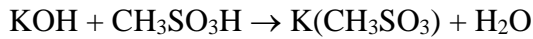
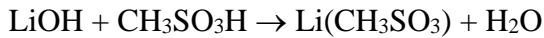
Krom, Demir, Mangan, Kurşun, Potasyum ve Lityum metansülfonat tuzlarını sentezlemek için önce Baryum metansülfonat ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) çözeltisi hazırlanmıştır. Baryum metansülfonat çözeltisi, %70'lik metansülfonik asit çözeltisi içinde baryum karbonatın çözünmesi, 80 °C'ye kadar karıştırılarak ısıtılması ve %5'i kadar isopropyl alkol eklenerek oda sıcaklığında 1 gün bekletilmesi ile sentezlenmiştir.



Metansülfonat tuzları, sentezlenen baryum metansülfonat çözeltisine metal (Pb, Fe, Mn) sülfatları eklenerek ve baryum sülfat çöktürülerek sentezlenmiştir.



metallerin sülfonat tuzları sentezlenmiştir. Lityum ve potasyum metansülfonatları, metansülfonik asitte metallerin hidroksitlerinin eklenmesi ile sentezlenmiştir.

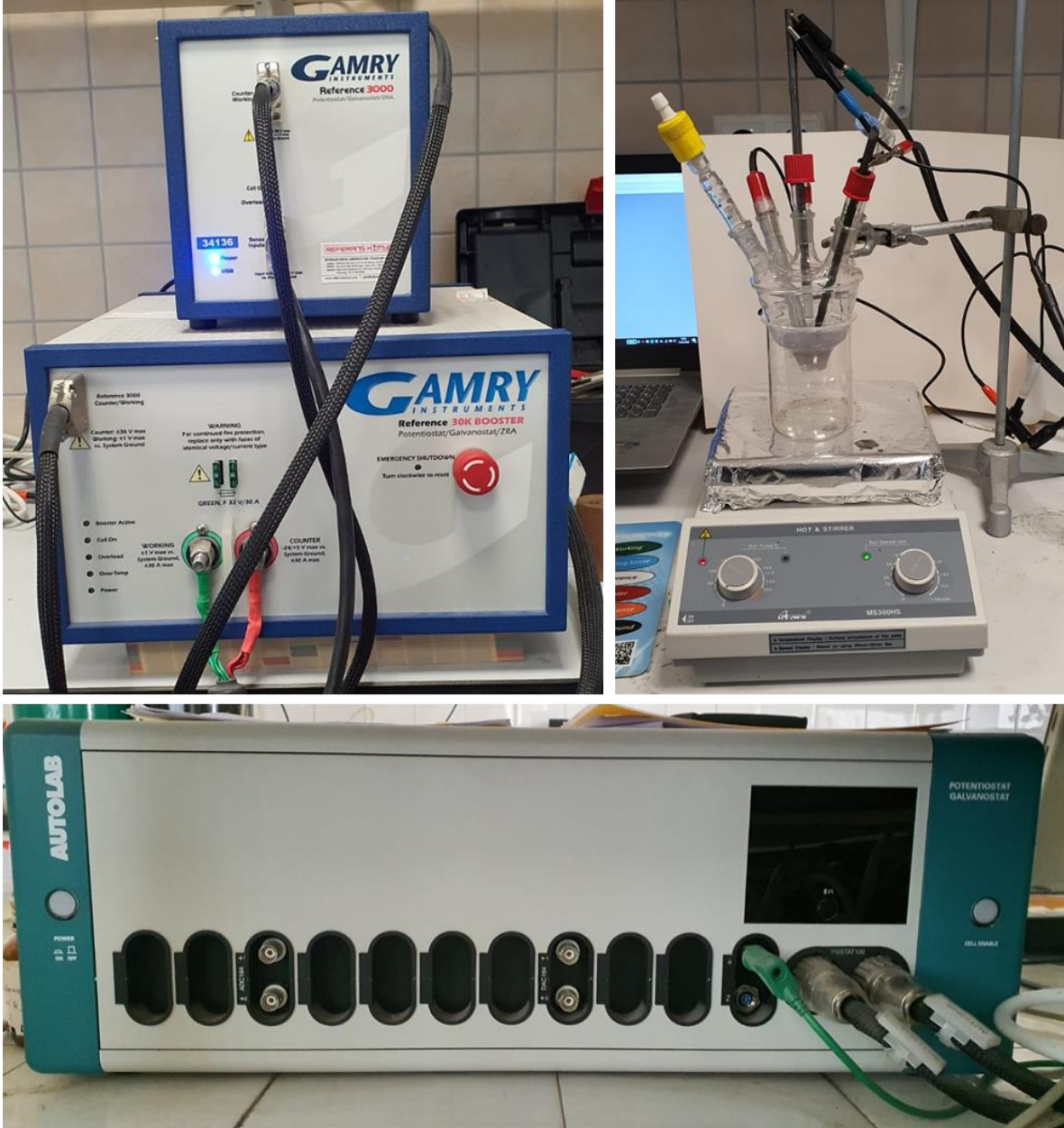


Krom metansülfonat ise CrCl_3 'ün metansülfonik asite eklenmesiyle sentezlenmiştir.



3.2. Elektrokimyasal Kaplama Biriktirme ve Karakterizasyon

Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi, elektrokimyasal biriktirme, şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans işlemleri, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre, iki elektrotlu cam hücre ve iki elektrotlu prototip hücreler için Gamry Reference 3000 ve Metrohm AutoLab cihazları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Potansiyostat ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

Üç elektrotlu hücre için Ag/AgCl referans elektrotları kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak Spektroskopik grafit (Marka), altın, titanyum, kurşun, paladyum, platin, camsı karbon disk elektrotları ile grafit plaka (Marka) kullanılmıştır. Her kaplama ve elektrot değişimi sonrası elektrot yüzeyleri farklı parça boyutlarındaki zımpara kağıtlarıyla temizlenmiştir.

Cam hücre ve PP Tek Hücre düzenekleri için membran olarak Ion Power firmasının perflorosülfonik tabanlı NAFION türevi olan ve ticari redoks akış bataryalarında da kullanılan “VANADion 20L” kullanılmıştır.

Elektrotlar üzerindeki biriktirme işlemleri (Kurşun, gümüş, kalay), biriktirilecek metalin, çözelti ortamında bulunan elektrolite ait tuzları formunda eklenerek elektroliz veya gerilim kontrollü kulometri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Biriktirme işleminin ardından dönüşümlü voltametri, şarj/deşarj testleri kapasite ölçümleri işlemleri ile performans değerleri elde edilmiş, elektrokimyasal empedans Spektroskopisi ile elektrokimyasal karakterizasyon yapılmıştır. Diğer karakterizasyon çalışmaları, X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi, Taramalı Elektron Spektrometresi ve EDX ölçümü yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

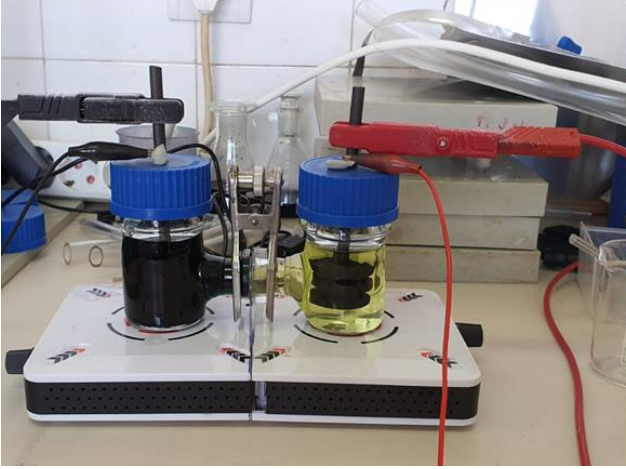
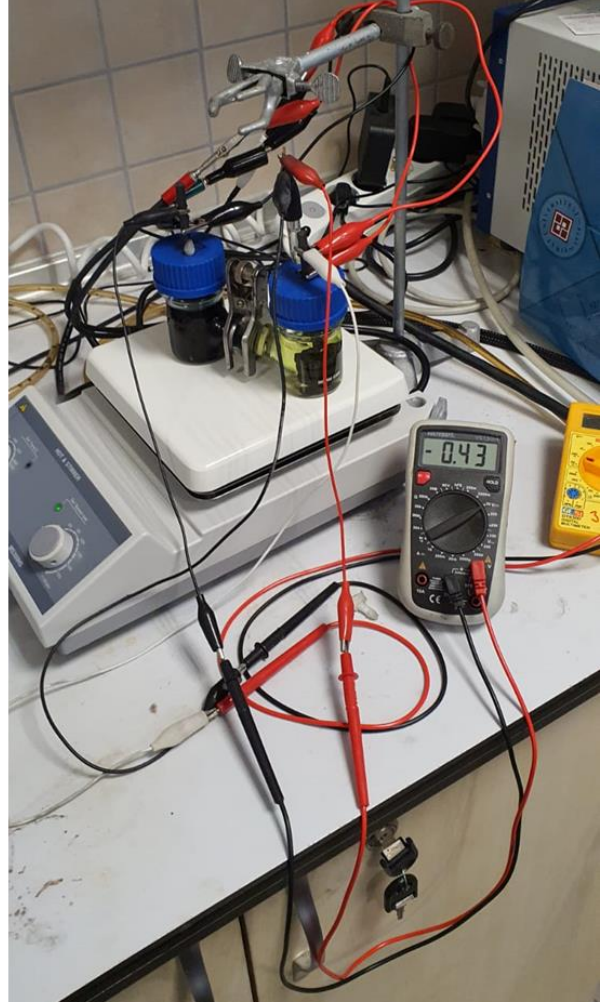
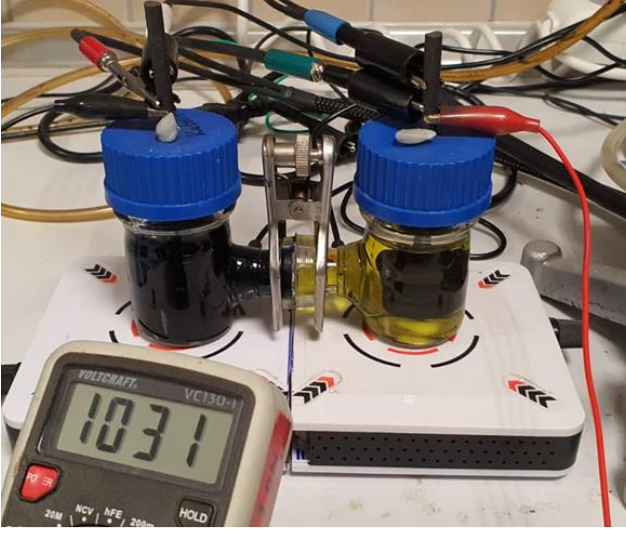
X-Işınları Kırınım Spektroskopisi analizleri için Bruker D2 Phaser bench top cihazı kullanılmıştır.

SEM-EDX-EDX haritalama için, HUNITEK Merkez laboratuvarlarından hizmet alımı yapılmıştır.

3.3. Elektrokimyasal Hücre Konfigürasyonları

İlk deneyler, üç elektrotlu cam hücrelerinde 50 ml çözelti hazırlanarak disk çalışma elektrotları ile yapılmıştır. Kullanılan disk elektrotların çapları 0,9 mm ile 3 mm arasında değişmektedir. Üç elektrotlu sistemlerde, bataryanın kullanılacağı elektrolitin seçimi ve elektrotun seçimi için Dönüşümlü Voltametri, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, tarama hızı ölçümleri ve elektrokimyasal biriktirme işlemleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1.).

Ardından deneyler iki elektrotlu cam hücre düzeneğinde devam etmiştir. Bu düzenek, yurtdışından tedarik edilmiştir ve iki cam beher ve bu beherler arasındaki kanal arasına sıkıştırılmış membrandan oluşmaktadır (Şekil 3.2. ve Şekil 3.3.)



Şekil 3.2. Birbirine cam bir kanalla bağlı iki beher ve araya metal bir mandalla sıkıştırılmış membran ile manyetik iki karıştırıcıdan oluşan cam hücre düzeneği ve bağlantıları



Şekil 3.3. Cam hücrede kullanılan SpGr elektrot diskleri ve hücre bağlantısı

Belirlenmiş olan FeCl_2 ve CrCl_3 çözeltileri anolit ve katoliti cam beherlere yerleştirilmiş ve grafit plaka elektrotları 5 mm kalınlığında 3 disk halinde Spektroskopik grafit (SpGr) disk elektrota sabitlenerek beher içine daldırılmıştır. Karıştırma, her iki beherin bir manyetik karıştırıcı üstüne yerleştirilmesi ile sağlanmıştır. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal Spektroskopi ölçümleri ile şarj deşarj testleri bu düzenekte gerçekleştirilmiş ancak elektrotlar arasındaki mesafenin uzun olmasından dolayı şarj deşarj testleri prototip boyuttaki düzenekte gerçekleştirilmiştir.

Prototip düzenek, polipropilen kaskat içine yerleştirilmiş grafit levha, iki adet pompa ve elektrolit sirkülasyonu ve elektrolit doldurma için bağlantı ekipmanlarından oluşmaktadır. Batarya performansına dair testler bu düzenekte gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4.).

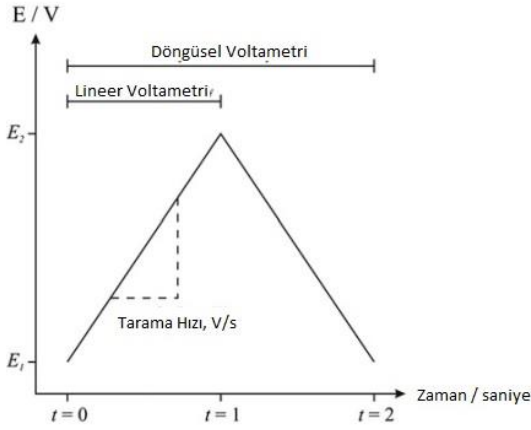


Şekil 3.4. Aside dayanıklı iki pompa ile akışı sağlanan PP tek hücre düzeneği ve bağlantıları

3.4. Kullanılan Yöntemler

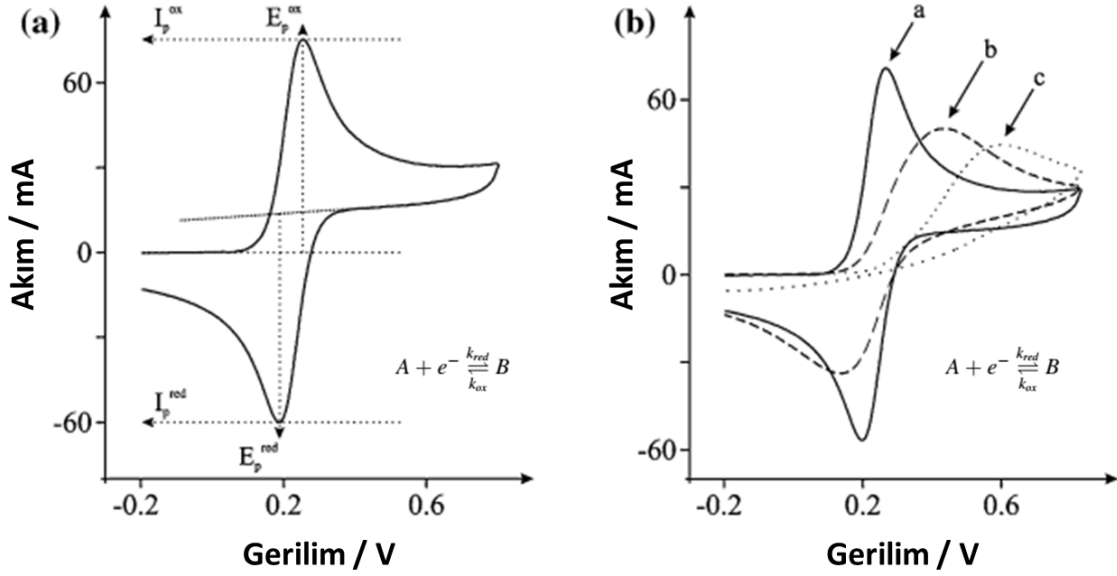
3.4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, çoğunlukla elektrokimyasal tepkimelerin nitel özelliklerinin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Redoks tepkimesinin termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve elektrokimyasal reaksiyonlar ile eşlenik adsorpsiyon proseslerinin analizi işlemleri bu teknikle gerçekleştirilmektedir. Dönüşümlü voltametri, çalışma elektrotunun geriliminin olarak lineer taranması esasına dayanmaktadır.



Şekil 3.5. Lineer sürüklenme ve dönüşümlü voltametri için gerilim-zaman profilleri

Voltametrik tarama hızı, potansiyel, E_1 'den E_2 'ye sürüklenmesi için gereken potansiyel artış hızıdır ve Şekil A'da gösterilmiştir. Potansiyel tarama, E_2 'den tekrar E_1 'e gelindiğinde dönüşümlü voltametrimin döngüsü tamamlanmış olur. Aranılan özelliklerin türüne göre 1 veya daha fazla döngü alınır. Analiz süresince, uygulanan potansiyele karşılık akım ölçülür ve voltamogram verisi elde edilir.



Şekil 3.6. (a) Pik Gerilimi E_p ve pik yüksekliği I_p 'yi gösteren dönüşümlü voltametri (b) Farklı heterojen elektron transfer hızlarına göre tersinir a, yarı tersinir b, tersinmez elektron transferlerini gösteren dönüşümlü voltamogramlar

Tersinir bir voltamograma karakteristik şeklini veren fiziksel süreçler, aşağıda bulunan Fick (i) ve Nernst (ii) yasaları ile tanımlanmaktadır.

$$i) \frac{\partial[A]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} \quad ii) \frac{[A]_0}{[B]_0} = e^{\frac{nF\eta}{RT}}$$

Fick yasası, difüzyona bağlı kütle transferini tanımlamaktadır. D , difüzyon katsayısını, $[A]$ reaktant derişimini, x elektrottan uzaklığı ve t zamanı göstermektedir. Örneğin indirgenme esnasında, A iyonları, sadece difüzyonla (karıştırılmayan bir çözeltide) elektrot yüzeyine hareket ederek B 'nin elektrot yüzeyindeki miktarını artırır. B miktarı arttıkça A 'nın elektroda uzaklığı azalır, bu arada ilk olarak gözlenen akım miktarı da azalır.

Fick yasası, $I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} S D^{1/2} v^{1/2} [A]$, denkleminde dönüştürülebilir ve pik akımı, n (indirgenme anında alınan elektron sayısı), S (çalışma elektrodunun yüzey alanı), D (Difüzyon katsayısı), v (Tarama hızı), A (derişim) yardımıyla hesaplanır [63].

3.4.2. Gerilim Kontrollü Kulometri (CPC)

Çalışma elektrodu gerilimin kontrollü olduğu elektroliz tekniği, sabit uygulanan gerilim uygulamalarındaki seçicilik avantajına ek olarak, elde edilebilecek en geniş aralıkta elektroliz akımı da yaratmaktadır. Çalışma elektrodunun gerilimi, referans elektroduna ile o elektrot arasındaki elektromotor kuvveti olarak tanımlanır. Bu gerilim farkı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki gerilimin değiştirilmesi ile sabit tutulur. Bunun nedeni, elektrot gerilimindeki değişimlerin kompanse edilmesi, aşırı gerilimlerinin bertaraf edilmesi ve elektroliz süresince oluşacak iR direnç değerinin değişiminin kontrol edilmesidir.

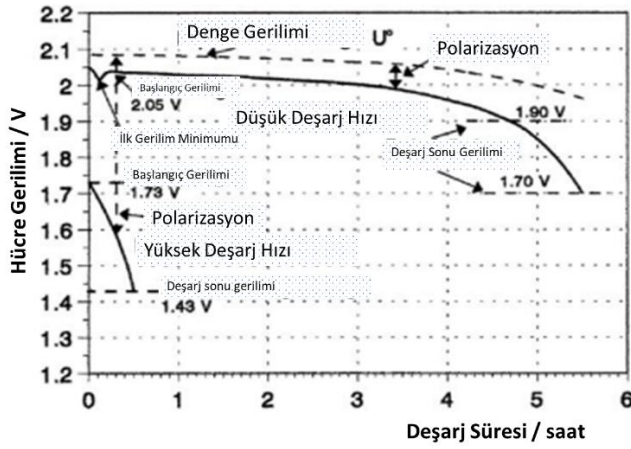
Elektroliz akımı herhangi bir t anında; $i_t = nf\left(\frac{dM}{dt}\right)$ denklemi ile hesaplanır (n , elektroaktif türün 1 molekülünü indirgemek veya yükseltmek için gerekli olan elektron sayısını, F , Faraday sabitini, M ise elektroaktif türün mol sayısı). Kontrollü gerilim kulometri tekniğinin diğer elektroanalitik tekniklere göre avantajlarından biri Faraday kanunundan yararlanılarak elektroliz esnasında oluşan elektrik akımının elektroaktif türün derişimine direk bağlı olmasıdır. Elektrot üzerinde 1 mol redoks dönüşümü 95000 Coulomb (Amper/saniye) yük tüketir [64].

3.4.3. Şarj / Deşarj Testleri

Bataryanın şarj/deşarj karakteristikleri, akım, gerilim ve sıcaklık gibi pek çok parametreye bağlıdır. Şarj/deşarj verileri karşılaştırılırken bu parametrelerin tanımlanması gerekir. Tersinir sistemler için hücre voltajı, $U^0 = -\frac{\Delta G}{n.F}$, denklemi esasına göre termodinamik verilerden elde edilir. Ancak çoğunlukla elektrot prosesleri tam tersinir olmadığından ve ikincil reaksiyonlardan ötürü bir sapmalar meydana geldiğinden dolayı denge gerilimi (Open Circuit Voltage, OCV) ve hatta bazı durumlarda açık devre gerilimleri mutlak anlamda ölçülemez. Kurşun asit batarya gibi bazı sistemlerde OCV, kaba olarak şarj durumunu (State of Charge, SOC) gösteren bir parametre olarak görülür. Yine, şarj edilmeyen lityum sistemleri için, özellikle bu sistemlerde yüksek değerlik oksitleri (Valence oxides) bulunduğundan dolayı başlangıçta yüksek OCV değerleri görülür ve sistemin çalışmasının ardından yalnızca mV gerilim kaymalarında grafikte keskin bir düşüş görülür ve gerilim tekrar ilk haline dönmez.

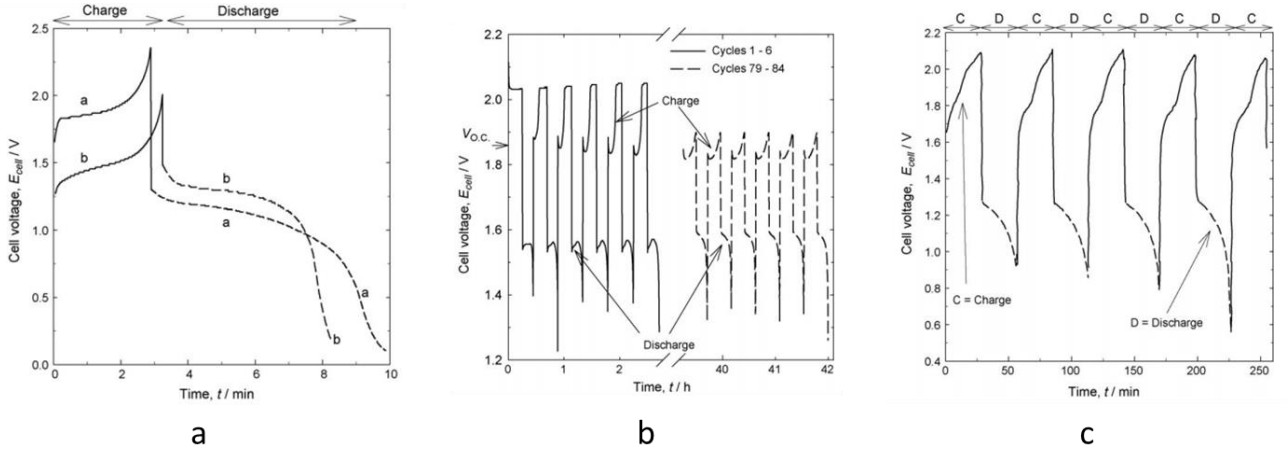
Yük altında gerilim, yani kapalı devre gerilimi (Closed circuit Voltage, CCV), akım, SOC ve hücrenin geçmiş kullanım bilgilerine bağlıdır. Gerilim için genel olarak kullanılan bir diğer terim de nominal gerilimdir. Nominal gerilim, batarya karakteristiğine göre yaklaşık bir değer

olan ve deneysel olarak ölçülmeyen bir değerdir. Örneğin redoks akış bataryasının OCV değeri 1,44 V iken nominal voltajı, sahip olduğu karakteristik göz önüne alındığında 1,26 V denebilir. Yine bazı sistemlerde görülen ve deşarj anında şarj piki etkisi gösteren, ilk gerilim minimumu (initial voltage minimum ya da coup de fouet), hücrede 20 mV aralığında gözlemlenir ve nedeni pozitif (kurşun asit bataryalarda aşırı gerilim kristalizasyonuna bağlı olarak) veya negatif (lityumda koruyucu tabakadan dolayı) elektrottaki bazı proseslerle ilişkilidir. Şekil 3.7.'de, deşarj hızına bağlı olarak hücrenin voltajının zamana bağlı değişiminin tipik bir grafiği görülmektedir.



Şekil 3.7. Hızlı ve yavaş deşarj hızlarında tipik deşarj grafiği ve açıklamaları [65]

Şekil 3.8.'de vanadyum redoks akış bataryalarında görülen tipik şarj deşarj grafiklerine bir örnek olup, a) farklı derişimlerdeki elektrolitin aynı şartlarda şarj/deşarj grafiğine etkisi, b) şarj deşarj döngüleri ile grafikte görülen olası değişiklikler, c) redoks akış bataryaları için tipik şarj/deşarj grafiği görülmektedir.



Şekil 3.8. VRAB için farklı koşullarda şarjdeşarj eğrileri [66]

3.4.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

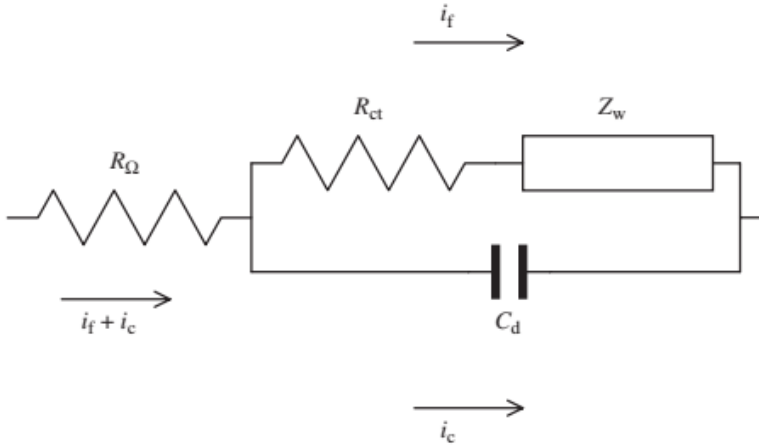
Elektrokimyasal empedans deneyleri temel olarak, elektrokimyasal hücrenin küçük genlikli periyodik (genellikle sinüzoidal) elektriksel pertürbasyonlar ile etkileşmesi, bu etkilere karşı alınan cevapların pertürbasyon frekans aralığında Spektroskopik veriler şeklinde elde edilmesi, sistemin davranışını özetleyen bir eşdeğer devre modelinin oluşturulması ve eşdeğer devre elemanlarının, elektrokimyasal sistemin anahtar fiziksel ve kimyasal karakteristikleri ile bağdaştırılarak yorumlanmasını içermektedir. Konvansiyonel elektrik devreleri için, elektrokimyasal hücrenin elektrokimyasal empedansı;

$$Z_{hücre} = \frac{E_{hücre}}{i_{hücre}}$$

olarak tanımlanır. Bu denklemde $E_{hücre}$, hücre gerilimini ve $i_{hücre}$, hücreden geçen akımını göstermektedir. Elektrokimyasal empedans deneylerindeki kritik unsur, hücrenin elektriksel davranışını taklit edebilecek eşdeğer devre modelini oluşturabilmektir. Bunun için sistemde oluşan akıma göz önüne alınarak, iyonik yüklerin hareketlerine yönelik çıkarımlarda bulunmak önemlidir.

İki elektrot arasında, çözelti, R_{Ω} direncine sahip iyonik bir iletken gibi davranır ve ohmik çözelti direnci olarak adlandırılır. Elektrot çözelti arayüzünde, bazı iyonlar elektrot ve çözelti arasındaki yük dengesini sağlamak üzere iyonik atmosferi düzenlerler. Elektriksel olarak, bu davranış bir C_d kapasitansına sahip bir kapasitörün şarjdeşarj davranışlarına oldukça yakındır

ve bu çift katman kapasitansı (double layer capacitance) olarak adlandırılır. Buna paralel, elektrotla elektron transferi yapan redoks türleri, elektron transferine bağlı kütle transferinin büyüklüğüne bağlı olarak faradaik akım oluştururlar. Bu da, biri elektron transfer prosesinin kinetiğini yansıtan ve R_{ct} ile gösterilen yük transfer direnci ile diğeri kütle transfer hızını gösteren ve Z_w ile gösterilen Warburg empedansı olmak üzere deri bağlı iki direncin davranışını göstermektedir. Tüm bu bileşenleri düşündüğümüzde, temel eşdeğer devre modeli Şekil 3.9'da görünmektedir [67].



Şekil 3.9. Tersinir elektron transferine sahip basit eşdeğer devre modeli. (R_{Ω} , ohmik çözelti direnci, R_{ct} , yük transfer direnci, Z_w warburg empedansı veya kütle transfer direnci, C_d çift katman kapasitansı, i_c şarj akımı, i_f faradaik akım) [68]

Çözelti direnci, çözeltinin iletkenliği ve elektrotlar arası mesafe ve çözelti ile irtibatlanan elektrodun yüzey alanını içeren hücre geometrisidir. Çift katman kapasitansı elektrot ve elektrolit arasındaki elektrostatik ilişkiyi yansıtır ve elektrotun doğası ve yüzey alanı ile elektrolitin iyonik gücü ve geçirimsizliğine (permittivity) bağlıdır. R_{ct} ve Z_w , faradaik empedanstan sorumludur. R_{ct} yük transfer kinetiğini yansıtır ve yük transfer kısıtlamasının olmadığı anda aşırı gerilimin, akıma oranı olduğu düşünülür. R_{ct} , denge geriliminde maksimum değerine ulaşır, böylelikle elektrokimyasal sistemi bu değerde pertürbe etmek en iyi sonucu verir. Akım gerilim arasındaki ilişki lineer olarak düşünüldüğünde R_{ct} , değişim akımı, i_o ile ters orantılıdır.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0}$$

Kütle transfer empedansı, hücre içindeki kütle transferi moduna bağlıdır. Yarı sonlu lineer difüzyon şartlarında, Z_w , reel ve gerçel kısmı pertürbasyon frekansına bağlı olan bir karmaşık sayıdır.

$$Z_w = \mathcal{O}\omega^{-1/2} - j\mathcal{O}\omega^{-1/2}$$

$$\mathcal{O} = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_0^* D_0^{1/2}} + \frac{1}{C_R^* D_R^{1/2}} \right)$$

$$\omega = 2\pi f$$

Her bir bileşenin empedansları ile elde edilen toplam empedans;

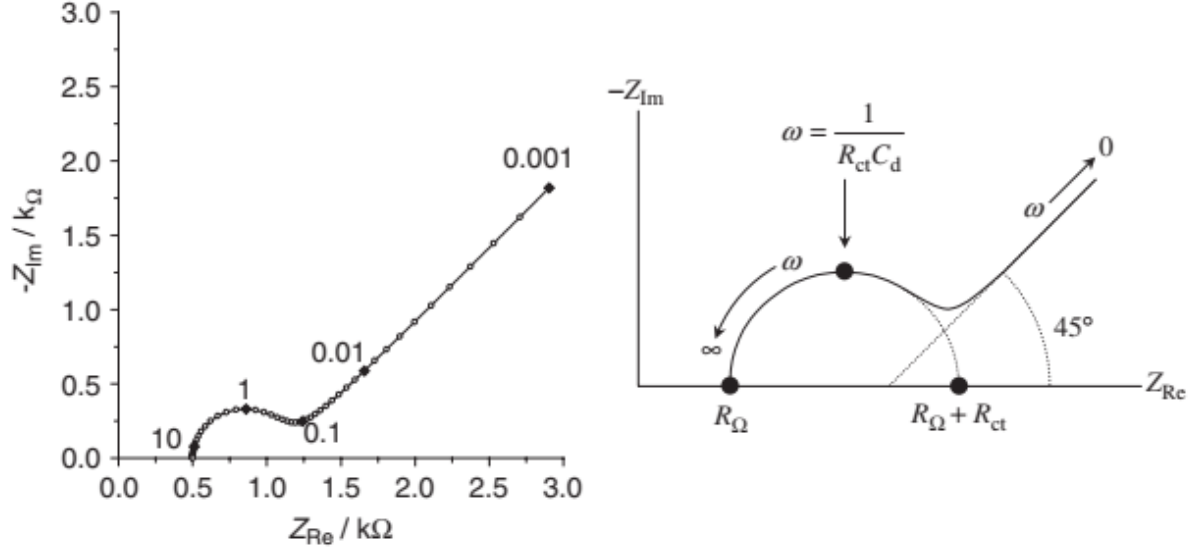
$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \mathcal{O}\omega^{-1/2}}{(C_d \mathcal{O}\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \mathcal{O}\omega^{-1/2})^2}$$

$$Z_{Im} = - \frac{\omega C_d (R_{ct} + \mathcal{O}\omega^{-1/2})^2 + \mathcal{O}\omega^{-\frac{1}{2}} (C_d \mathcal{O}\omega^{1/2} + 1)}{(C_d \mathcal{O}\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \mathcal{O}\omega^{-1/2})^2}$$

olmak üzere

$$Z_{hücre} = Z_{Re} + jZ_{Im} \text{ 'dir.}$$

Hücresinin frekans yanıtı, $-Z_{Im}$ 'e karşı Z_{Re} grafiği ile gösterilir. Bu grafik, Nyquist eğrisi olarak adlandırılır. Alternatif olarak $\log|Z|$ ve faz açısına karşılık $\log(\text{frekans})$ veya $\log(Z_{Re})$ ve $\log(Z_{Im})$ 'e karşı $\log(\text{frekans})$ verilerinin kullanan Bode eğrileri de değerlendirmelerde kullanılabilir. Şekil 3.10'da bir Nyquist eğrisi yer almaktadır.



Şekil 3.10. $R_{\Omega}= 500 \Omega$, $R_{ct}=600 \Omega$, $T=298 \text{ K}$, $C_d=2 \times 10^{-4} \text{ F}$, $n=1$, $A=1 \text{ cm}^2$, $D_0=7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_R=6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve $C_0=C_R= 1 \text{ mM}$ değerleri ile çizilmiş Nyquist grafiği [67].

Frekans	Eşdeğer Devre	Empedans Grafiği
$\omega \rightarrow 0$		
$\omega \approx 1/R_{ct}C_d$		
$\omega \rightarrow \infty$		

Çizelge 3.1. Çeşitli frekans sınırları için olası empedans eğrileri [68]

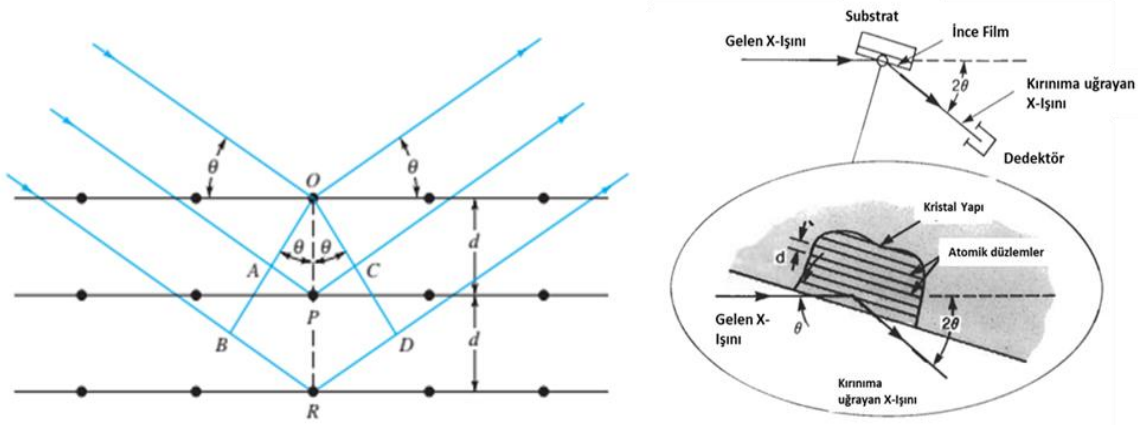
Empedans grafiğinden; R_{Ω} değerinin, reel eksenle yüksek frekans alanındaki kesişimi ile bulunabileceği, R_{ct} değerinin, dairenin yarıçapı ile bilinebileceği ve C_d değerinin dairenin en üst noktası ile belirlenebileceği bilgisi çıkartılabilir. Korozyon, adsorpsiyon ve poröz elektrotlara

ait karmaşık eşdeğer devre modelleri yaygınlıkla kullanılmakta, bağlı oldukları elektrokimyasal proseslerin tanımlı olduğu ve ilgili kütüphaneye sahip bazı yazılımlar da yoğunlukla kullanılmaktadır. Elde edilen empedans verileri bu kütüphane ile karşılaştırılarak ve fit edilerek eşdeğer devre modellerine yönelik değişiklikler yapılabilir. Ancak bu fit işlemi genellikle eşdeğer devre modellerini karmaşıktırılmaktadır, bu yüzden mümkün olduğunca öne sürülen eşdeğer devre ile deneysel sonuçların açıklanmaya çalışılması daha doğru olmaktadır [69].

3.4.5. X-Işınlari Kırınımı (XRD)

X-Işınlari kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD), maddenin kristalik fazlarının ve bu fazların çekme gerinim durumu, tanecik boyutu, epitaksisi, faz bileşimi, oryantasyonu ve defekt (kusur) yapısı gibi yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan güçlü bir tekniktir. XRD aynı zamanda ince film ve çok katmanlı filmlerin kalınlığının belirlenmesi, polimer vb. amorf malzemelerde ve arayüzlerde atomik dizilimin tanımlanmasında da kullanılmaktadır. XRD, tahripsiz ve temassız bir teknik olduğundan in situ çalışmalar için de idealdir. Ölçüm şiddeti ile XRD, arayüzlerdeki atomik dizilim için kantatif ve doğru bilgi edinilmesini de mümkün kılmaktadır. Herhangi bir elementten oluşan maddenin XRD ile analizi mümkün olmakla birlikte, kırınım şiddetinin daha yüksek olmasından dolayı bu teknik, yüksek atom ağırlığına sahip elementler için daha hassastır [70].

Diğer elektromanyetik ışımalarda olduğu gibi maddeden içinden geçtiğinde ışımının elektrik vektörü, madde atomunun elektronları ile etkileşerek saçılma oluştururlar. X-ışınları kristal yapının sahip olduğu düzene bağlı olarak saçıldığında, yapıcı ve yıkıcı denebilecek girişimler (interference) oluşur. Bu girişimlerin nedeni, saçılma merkezleri arasındaki uzaklığın, ışımının dalgaboyu büyüklüğü ve katları kadar olmasıdır. Sonuçta kırınım meydana gelir. X-Işın demeti, kristal yüzeye θ açısıyla geldiğinde, demetin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılıma uğrar. Uğramayan kısım yüzey altındaki katmana geçer, yine bir kısmı saçılıma uğrar. Alt tabakaya geçen kısım da aynı olaya maruz kalır ve durum bu şekilde devam edebilir. Düzenli boşluk merkezlerine sahip bir kristalde oluşan bu saçılım olayının kümülatif etkisine ışımının kırınımı adı verilir. X-ışını kırınımı için gereksinimler, atom katmanları arasındaki boşluk mesafesinin, ışımının dalgaboyuna eşit olması, saçılma merkezlerinin kristal çevresinde düzenli bir şekilde yayılmış olmasıdır.



Şekil 3.11. X-Işımlarının, kristal tarafından kırınımı [71]

Bragg tarafından tanımlanan X-Işın kırınımı Şekil 3.11'deki gibidir. X-Işın demetleri, θ açısıyla yüzeye çarptığında O, P ve R noktalarındaki atomlarla etkileşime girer. Eğer mesafeler;

$$AP + PC = n\lambda$$

ise (n , bir doğal sayıdır) saçılan ışınım OPC fazındadır ve kristal X-Işınını yansıtır. Mesafe;

$$AP = PC = d \sin \theta$$

ise, (d kristalin düzlemlerarası mesafesi) θ açısında ışın demetinin girişimi;

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

ile gösterilir ve bu eşitlik Bragg eşitliği olarak adlandırılır. Bu eşitlik, ancak θ açısında gelen ışınların kristalden yansıtacağını göstermektedir [72].

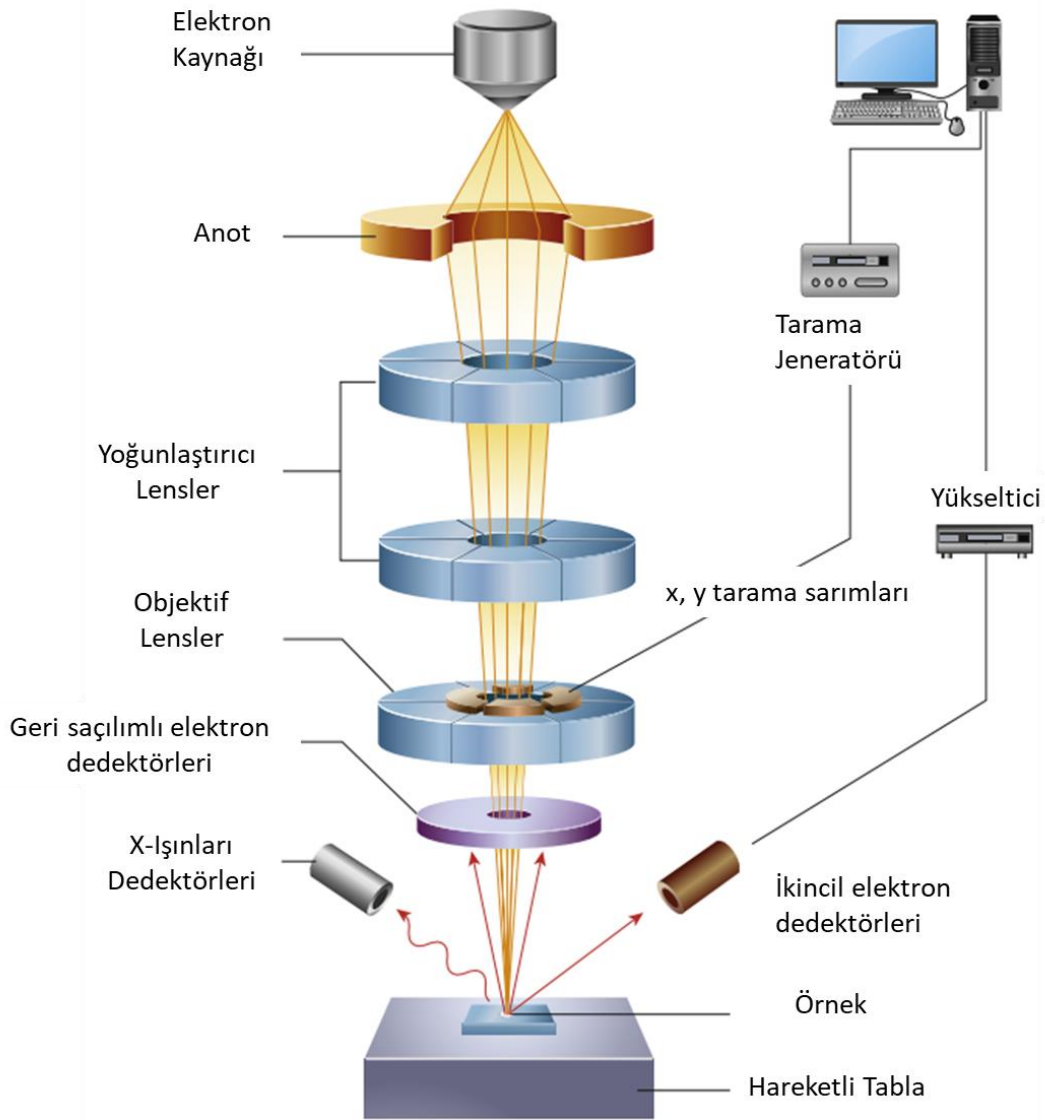
3.4.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılım X-Işımları Spektroskopisi (SEM, EDX)

Elektron mikroskopisinin diğer mikroskopik yöntemlere oranla en önemli avantajı, yüksek görüntü çözünürlüğüdür. Elektron mikroskopisi ile, ayrıca Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy, SEM) için 10 – 500.000 kat, Transmisyon Elektron Mikroskopisi (Transmission Electron Microscopy, TEM) için ise 2.000 – 1.000.000 kat daha büyütme sağlanır. Işık yerine elektron kullanmanın önemi, elektronların sahip olduğu negatif yükten dolayı atomlarla daha güçlü etkileşime girmesidir. Bu etkileşim, örnekten geniş bir aralıkta sinyal emisyonuna neden olur. Elektronların, çevredeki hava molekülleri ve diğer

unsurlar ile de etkileşeceğiinden dolayı pratikte zor bir teknik olacağı düşünülse de ölçüm ortamının $0.1 - 10^{-4}$ Pa arasında uygulanacak vakum bu problemleri ortadan kaldırmaktadır.

SEM, elektron demetinin bir noktaya odaklanarak örnek boyunca sırayla taranması esasına dayanır. Her bir konumda örnekten sinyal emisyonu olur ve detektörlerce toplanır. Dedektör sinyali, örnek üzerindeki demetlerin konumu ile senkronize edilir ve sinyal şiddeti görüntünün pikselini ayarlamak için kullanılır. SEM, örneğin yüzeyinin analizi için tercih edilen bir tekniktir. Şekil 3.12’de, elektron kaynağı olarak kullanılan elektron tabancası, elektronların odaklanması için elektromanyetik lensi, vakum bölümü ve dedektörü olan tipik bir SEM görülmektedir.

Elektron tabancası, elektronları 1-30 kV gerilimle hızlandırır. Tipik görüntüleme için 15-30 keV elektronlar kullanılır. Bazen 1-5 keV düşük gerilimli SEM, elektron penetrasyonunu düşürerek daha yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmeyi sağlamaktadır. SEM’in iç odacıkları genellikle $0.1 - 10^{-4}$ Pa arasında düşük vakumlu atmosfere sahiptir. Bazı durumlarda, örneğin uçuculuğu söz konusu ise vakum değeri düşürülebilmektedir. Tipik bir SEM ile 3-20 cm çapındaki örnekler incelenebilir. İçerideki örnek, bilgisayar kontrollü olarak sistem içerisinde 3 ekseninde hareket ettirilir. Farklı örnek malzemelerine göre örnek tutucular bulunmakla birlikte en dikkat edilecek husus iyi elektriksel kontakın sağlanmasıdır.



Şekil 3.12. Tipik bir SEM'in temel bileşenlerinin şematik gösterimi [73]

Elektromanyetik lensler, elektronları demet şeklinde odaklar ve demetin odak kaymasının ayarlanmasını sağlar. Elektron demeti, örnek üzerinde hareket ettirilerek görüntü elde edilmesi amacıyla tarama işlemi gerçekleştirilir. Modern cihazlarda, çeşitli tarama paternleri önceden programlı olarak bilgisayarda tanımlıdır ve bu program genellikle kullanıcı tarafından modifiye edilir [73].

Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX), X-Işın haritalama ve elementel bileşen analiz aracı olarak kullanılan bir tekniktir. Her atom, elektronik konfigürasyonları ile karakterize edilir. Bir örnek yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde, elektronlar iç kabuktan dışarı fırlarlar ve iç kabukta bir elektron boşluğu oluşur. Böylelikle elektronun yüksek enerji düzeyi, daha düşük enerji düzeyine aktarılmış olur. Bu aktarım esnasında X-Işınları formunda enerji ortaya çıkmış olur. Bu karakteristik X-ışını enerjisini ve her bir elementin enerji şiddetini ölçerek örneğin elementel kompozisyonu yaklaşık olarak bulunur. EDS Spektrumunda, çoğu X-ışını piki karakteristik floresans ışınması olarak elde edilir. Elektronun L ve M kabuğundan K kabuğuna geçişinde $K\alpha$ ve $K\beta$ hatları gözlenir. Karakteristik floresant fotonun enerjisi, ilk ve son orbital arasındaki enerji farkına eşittir [74] [75].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Hücre Çalışmaları

Ticari Fe-Cr Redoks Akış Bataryalarında asit elektrolit olarak HCl, elektrot olarak da karbon bazlı malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır [76]. Elektrokimyasal hücre çalışmaları süresince; alternatif asit elektrolitler, üç farklı karbon bazlı elektrot kullanılarak anodik ve katodik bölgede incelenmiştir. Ardından Fe-Cr bataryalarının performansını teknik anlamda sınırlayan negatif bölge çalışmaları için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi analiz çalışmaları yapılmıştır.

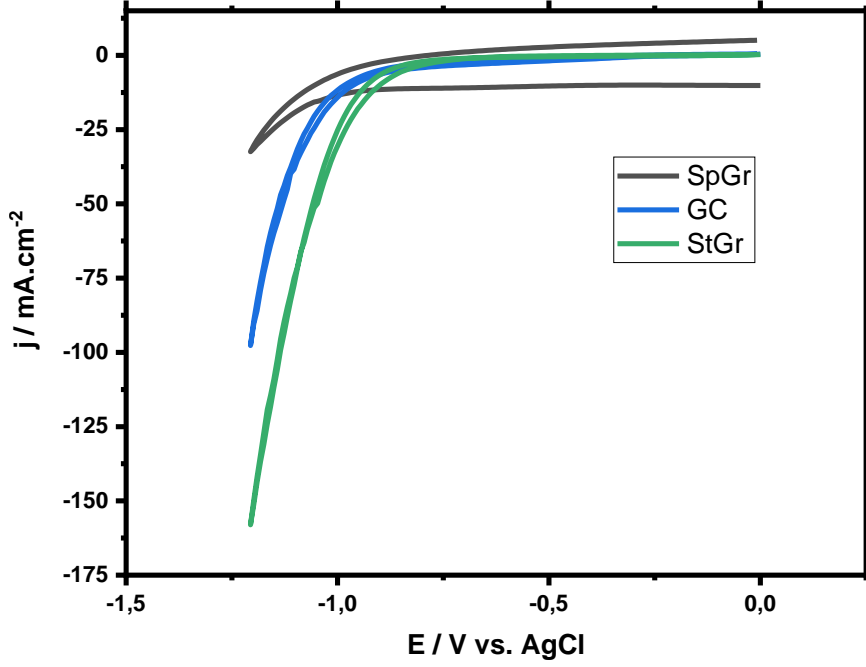
4.1.1. Fe-Cr Akış Bataryası İçin Alternatif Asit Elektrolit İncelemeleri

Fe-Cr redoks akış bataryalarında HCl dışında kullanılabilecek ve yaygın olarak kullanılan asitler H_2SO_4 , CH_3COOH ve CH_3SO_3H olarak belirlenmiştir. H_2SO_4 ve CH_3COOH endüstride çok yaygın olarak kullanılan asitlerin başında gelmektedirler [77]. CH_3SO_3H ise pek çok metalin, bu elektrolitte yüksek çözünürlük derişimlerine sahip olması ve metal iyonlarının bu elektrolitte kararlı yapıda olmasından dolayı incelenmiştir. CH_3SO_3H , çözünür kurşun redoks akış bataryası, seryum akış bataryası gibi farklı akış bataryalarında kullanılmaktadır.

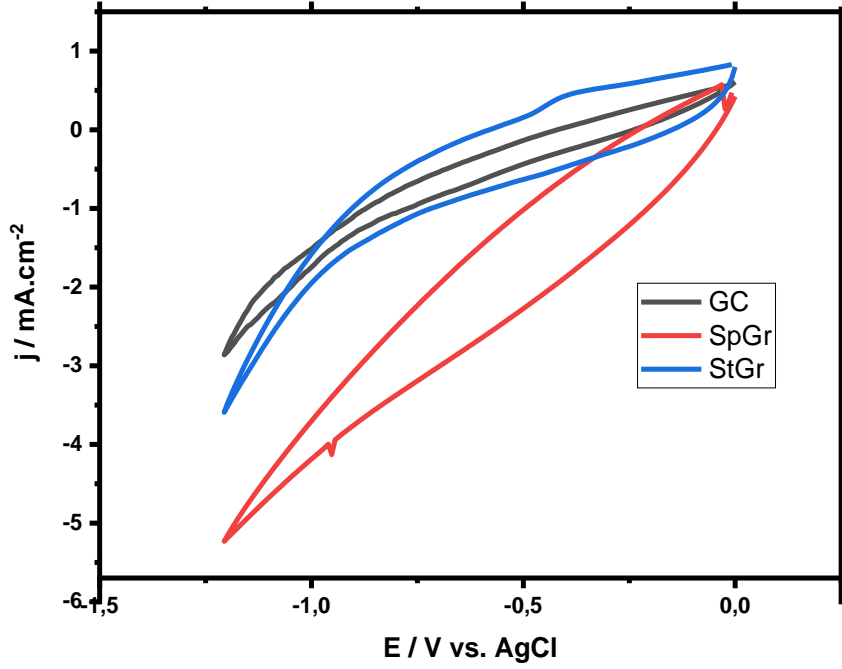
Karbon bazlı elektrotlar ise kararlı elektrokimyasal performansları, yüksek mekanik dayanımları, geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı enerji depolama sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca elektrolit kütle ve akış aktarımlarının poröz yapılarından dolayı yüksek olması enerji verimliliği ve kapasite için redoks akış bataryaları için oldukça önemli bir rol oynamaktadır [78]. Elektrokimyasal hücre çalışmalarında karbon bazlı elektrot olarak Camsı karbon, StGr ve SpGr kullanılmıştır.

Sadece asit elektrolit çözeltisinin yer aldığı ve katodik bölgedeki elektrokimyasal pencereyi gösteren Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de, üç farklı karbon bazlı elektrotun sırasıyla H_2SO_4 , CH_3COOH ve CH_3SO_3H içerisinde dönüşümlü voltametri verileri yer almaktadır.

Şekil 1’de sırasıyla -0,90 V, -0,99 V ve -1,05 V’da yer alan pikler, H_2SO_4 içinde hidrojen aşırı gerilimlerin SpGr’den, camsı karbona ve StGr’e doğru daha negatif değerlere kaydığını göstermektedir.



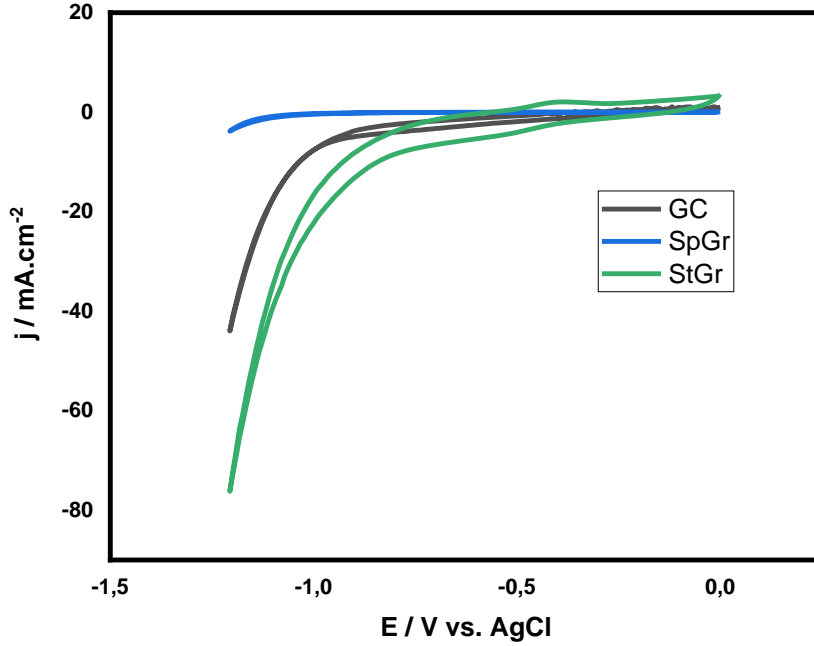
Şekil 4.1. 0,5 M H_2SO_4 elektrolitinde karbon bazlı elektrotların katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.2. 0,5 M CH_3COOH elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.2’de göze çarpan bir pik görülmemiştir. Buna ek olarak çapraz lineer biçimindeki voltamogramlar, CH₃COOH elektroliti ile ilgili direnç probleminin olduğunu göstermektedir.

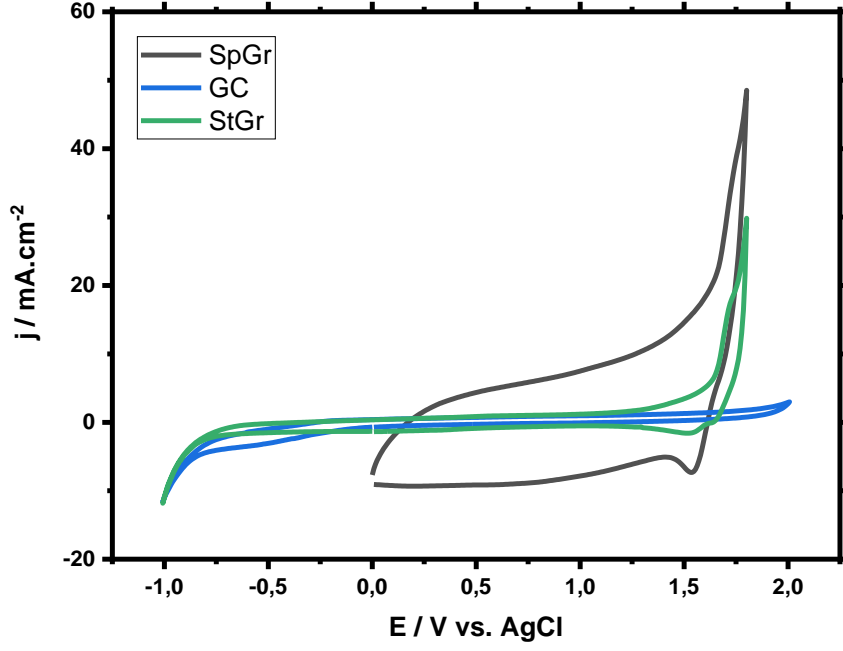
Şekil 4.3’de, yine hidrojen aşırı gerilimlerin sırasıyla -0,87 V, -0,97 V ve -1,10 V’taki piklerle SpGr’den camsi karbon ve StGr elektrota doğru daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. -0,48 V’ta ise StGr elektrota ait indirgenme ve -0,40 V’ta ise yükseltgenme piki gözlemlenmektedir.



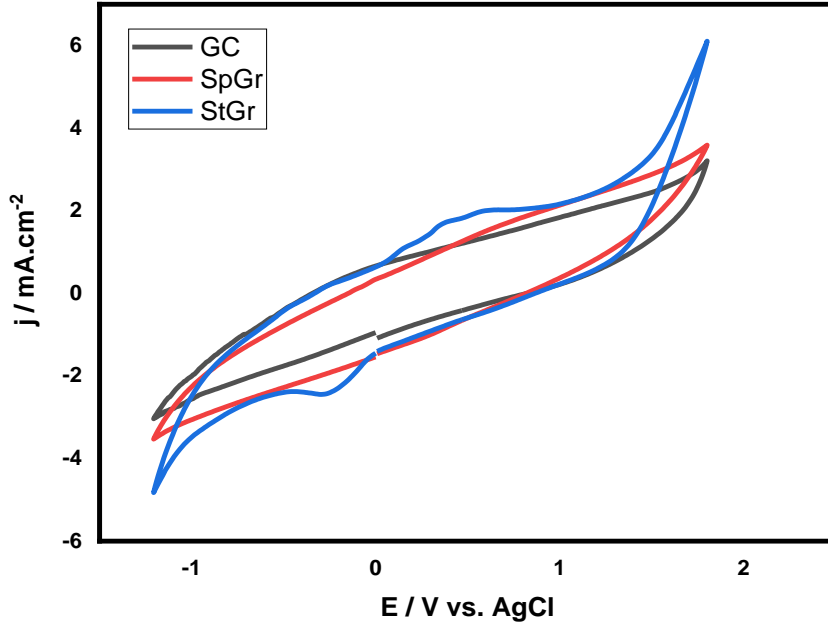
Şekil 4.3. 0,5 M CH₃SO₃H elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Sadece asit elektrolit çözeltisinin yer aldığı ve katodik bölgenin yanı sıra anodik bölgedeki elektrokimyasal pencereyi de gösteren grafikler Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da yer almaktadır. Yine üç farklı karbon bazlı elektrota ait verileri, sırasıyla H₂SO₄, CH₃COOH ve CH₃SO₃H içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar oluşturmaktadır.

Şekil 4.4’de üç farklı karbon elektrot için oksijen indirgenme potansiyelleri görünmektedir. SpGr’ın sahip olduğu yayvan pikin elektrotun poröz yapısına sahip olmasından dolayı kapasitif etkiden dolayı gözlemlendiği düşünülmektedir. Her üç elektrot için de oksijen indirme piklerinde farklılık olmadığı söylenebilir. 1,5 V’ta gözlenen geri pik ise elektrot yapısına interkalasyonu yapan anyonun ayrılma piki olduğu düşünülmektedir.



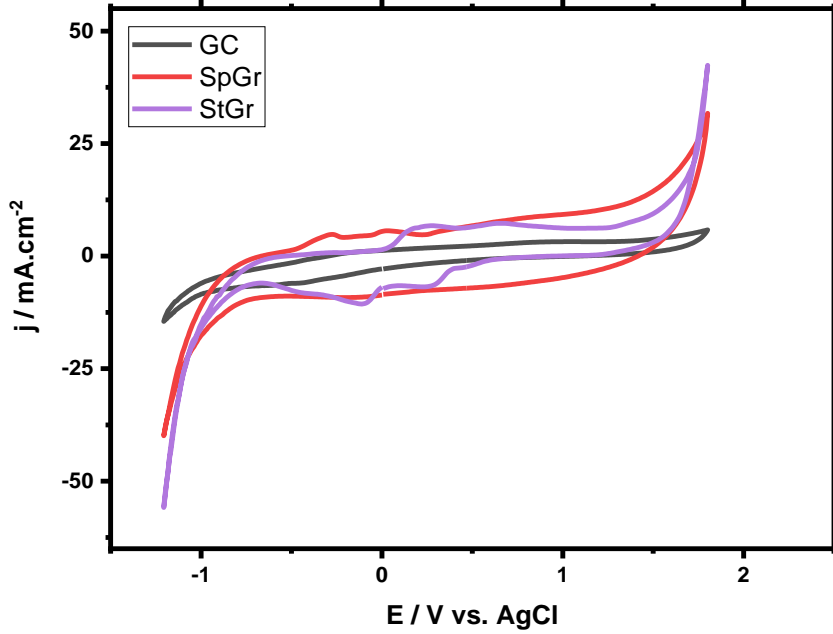
Şekil 4.4. 0,5 M H₂SO₄ elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.5. 0,5 M CH₃COOH elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.5’de, yalnızca katodik bölgeden alınan ve Şekil 4.2’dekine benzer bir voltamogram görülmektedir. Akım yoğunluğu bakımından da diğer asitlere göre yaklaşık olarak 10 kat daha düşük değerler elde edilmiştir.

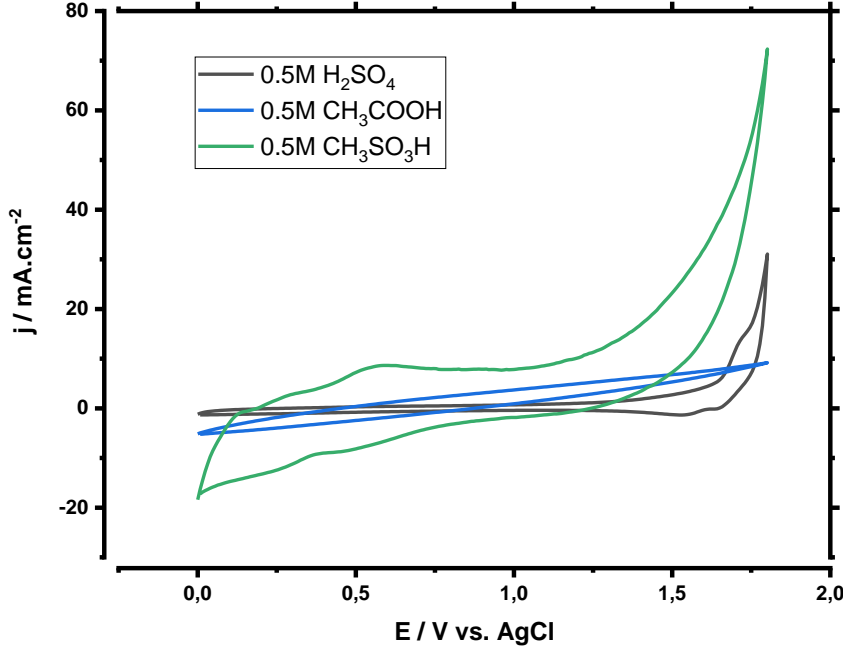
Şekil 4.6’da, anodik ve katodik pikler özellikle SpGr ve StGr’ta belirgin şekilde görünmektedir. StGr’ta ise Şekil 4.3’dekine benzer indirgenme yükseltgenme pikleri gözlemlenmektedir fakat bu pikler sırasıyla -0,12 V ve 0,20 V’ta gözükmektedir



Şekil 4.6. 0.5 M CH₃SO₃H elektroliti içerisinde karbon bazlı elektrotların anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’daki grafiklerden alınan veriler, elektrolit olarak kullanılan asitlerden CH₃SO₃H’ın öne çıktığını göstermektedir. Karbon bazlı elektrotlarda ise SpGr daha negatif gerilimlerde hidrojen indirgemesi özelliğinden dolayı öne çıkmıştır. Ancak akım yoğunluğu verileri ile birlikte StGr ve SpGr arasında önemli bir performans farkı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.7’de StGr elektrot için, her üç asit elektrolitte anodik bölgede dönüşümlü voltamogram karşılaştırma verileri yer almaktadır. CH₃SO₃H, akım yoğunluğu yönüyle diğerlerinden ayrılmakta ancak hidroksil iyonlarının yükseltgenme gerilimi daha düşük pozitif gerilimde gerçekleşmektedir.

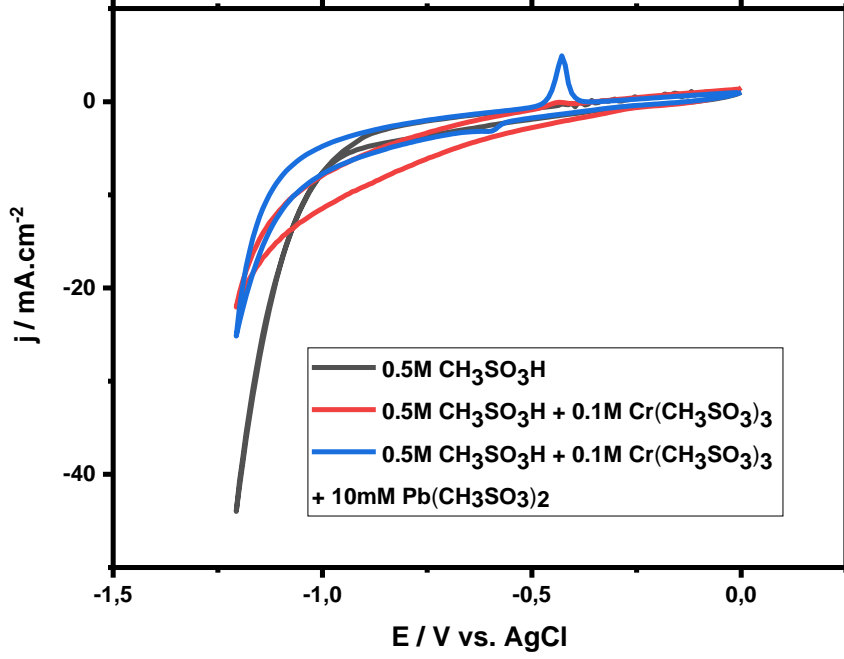


Şekil 4.7. StGr'in anodik ve katodik bölgede 0,5 M H₂SO₄, CH₃COOH ve CH₃SO₃H elektrolitleri içerisinde 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırılması

4.1.2. CH₃SO₃H elektroliti ve katolit içinde karbon bazlı elektrotların davranışı

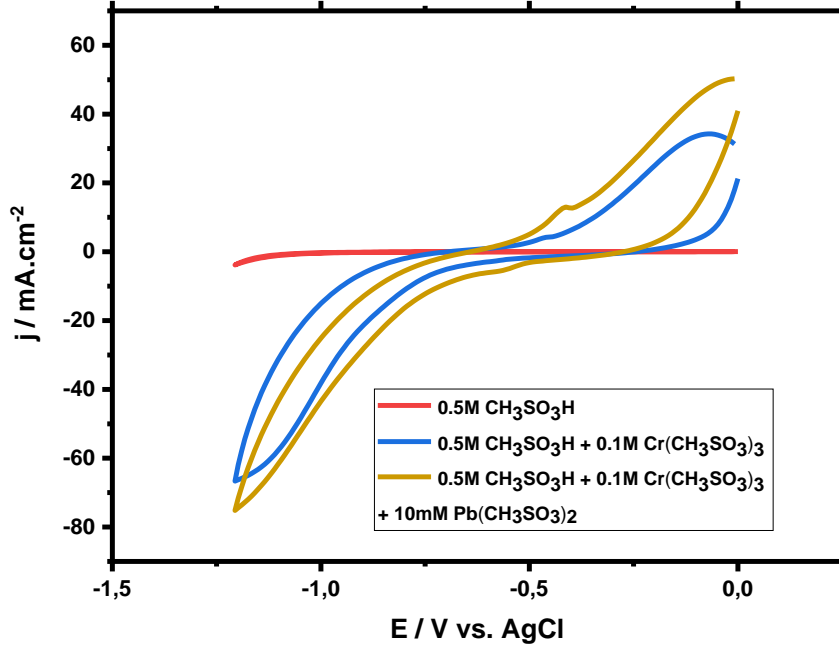
Karbon bazlı elektrotların, CH₃SO₃H elektroliti içinde Cr indirgenme ve yükseltgenme gerilimlerinin ve hidrojen aşırı gerilim karakteristiklerinin incelenmesi amacıyla her bir elektrot için; yalnızca 0,5 M CH₃SO₃H'nin bulunduğu, CH₃SO₃H'ya 0,1 M krom metansülfonat eklendiği ve hidrojen aşırı gerilimini düşürme amacıyla 10 mM kurşun metansülfonat eklendiği üç durum için dönüşümlü voltamogram verileri elde edilmiştir. Bu voltamogramlar, Camısı karbon, SpGr ve StGr için sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.8'de, camısı karbon üzerinde Cr⁺³ varlığında indirgenme yükseltgenme piki görünmemiştir. Buna rağmen hidrojen aşırı gerilimi -0,90 V'dan -1,10 V'a kaymıştır. Pb⁺²'nin eklenmesiyle yüzeydeki Pb elektrokimyasal biriktirme ve sıyrılmasına ait pikler -0,60 V ve -0,42 V'da görülmüştür. Hidrojen aşırı geriliminde kayda değer bir fark gözlemlenmemiştir.



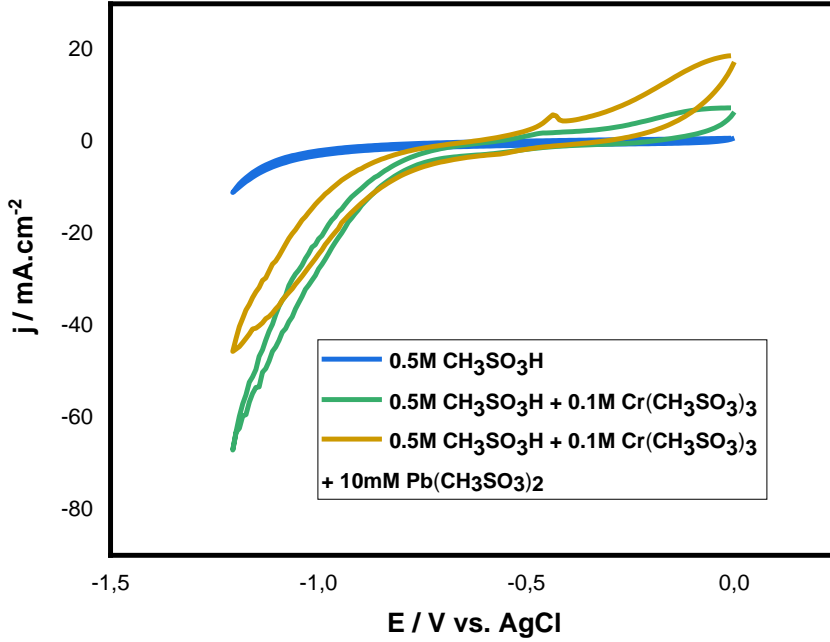
Şekil 4.8. Camsı karbon elektrotun anodik ve katodik bölgede a) 0.5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 0.5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, c) 0.5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1 \text{ M Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + 10 \text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ varlığında 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.9’da, SpGr elektrot üzerinde Cr^{+3} iyon varlığındaki akım yoğunluğu $-1,4 \times 10^{-5}$ ’den $2,4 \times 10^{-3}$ ’e çıkmıştır. Cr^{+3} varlığında indirgenme piki $-0,57 \text{ V}$ ’da görülmektedir. Pb^{+2} ’nin elektrokimyasal biriktirme gerilimi ise belirgin pik olarak gözükmemekle birlikte sıyrılma piki belirgin olarak $-0,42 \text{ V}$ ’ta görülmektedir. Hidrojen aşırı gerilimine etkisi bakımından Pb^{+2} eklenmesinin önemli bir etkisi $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içerisinde gözlenmemiştir.



Şekil 4.9. SpGr elektrotun anodik ve katodik bölgede a) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0,1 M $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, c) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0,1 M $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ + 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ varlığında 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 10’da StGr üzerinde alınan voltamogram, Şekil 4.9’dakine oldukça benzer olup Cr^{+3} ’e ait indirgenme piki gözlemlenmemekle birlikte Pb^{+2} iyonunun hidrojen aşırı gerilimine ufak (10 mV iyileştirme) bir etki ettiği görülmektedir. Pb^{+2} ’ye ait biriktirme ve sıyrılma pikleri de Şekil 4.9’daki ile benzerdir.



Şekil 4.10. StGr elektrotun anodik ve katodik bölgede a) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0,1 M $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, c) 0,5 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0,1 M $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ + 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ varlığında 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

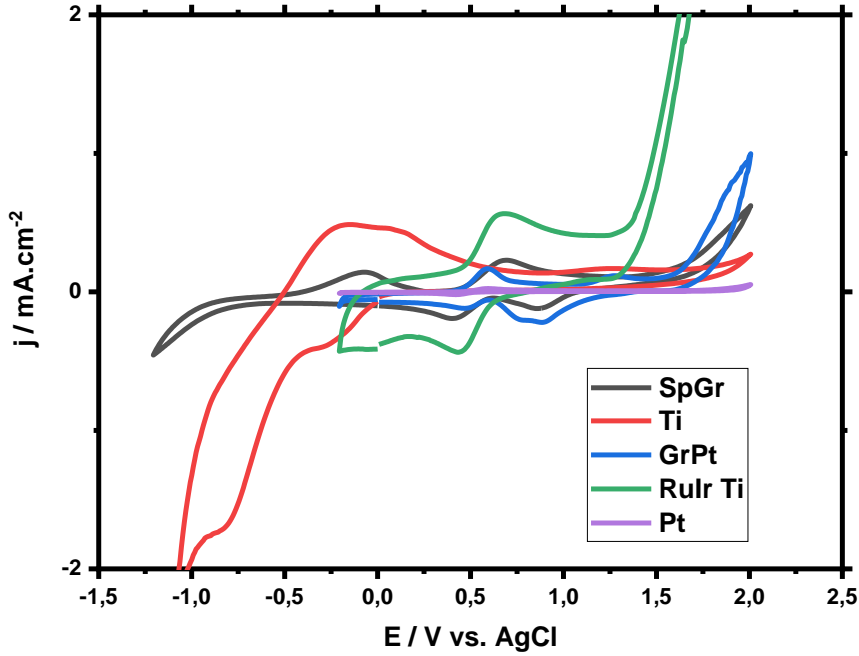
4.1.3. MSA elektroliti ve katolit/anolit karışımı içinde karbon bazlı elektrotların davranışı

Fe-Cr bataryaların anodik yarı hücre kısmı, katodik bölgeye oranla daha problemsiz ve katalitik etkiye ihtiyaç duymayan bir yapıdadır. Ancak direk anodik bölgenin problemi olmamasına rağmen Fe-Cr bataryalarda, çalışma esnasında anolit katolit türlerin membrandan geçişleri söz konusu olmakta, bu da bataryanın performansını direk etkileyen bir unsur olarak öne çıkmaktadır. Bu amaçla Fe-Cr bataryalarda bir diğer yaklaşım anolit ve katolitin karıştırılması böylelikle anolit/katolit derişim farkının önüne geçilmesi söz konusu olabilmektedir.

Bu kapsamda, anodik bölgede karbon bazlı elektrotların performansı ve grafit elektrota referans (Pt, Rutenyum-İridyum) veya alternatif olabilecek (Titanyum, GrPt) elektrotların davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Başlangıç olarak Yalnızca Cr^{+3} içeren 1 M MSA, 0,5 M CrMS ve 0,25 M FeMS çözeltisi hazırlanmış ve Grafit, Ti, RuIr Ti, Pt ve GrPt'ın anodik ve katodik bölgede CV'si alınmıştır (Şekil 11). Ardından cam hücre deney düzeneğinde yarı yarıya şarj edilmiş sistemden $\text{Cr}^{+3/+2}$ karışımı elektrokimyasal hücreye alınıp FeMS konsantrasyonu

0,25 M, 0,50 M ve 1,00 M olacak biçimde yarı yarıya şarj edilmiş hücre simüle edilerek 5 elektrot için CV'ler alınmıştır (Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13).

Şekil 4.11'de şarj edilmemiş çözeltide 5 elektrot için alınan voltamogramlar yer almaktadır. Pt, GrPt ve RuIr Ti elektrotları, hidrojenin yüksek aşırı gerilimlerinden ötürü erken hidrojen gazı çıkışından dolayı katodik bölgede denenmemiştir. Bu üç elektrot içerisinde RuIr Ti elektrodunun akım yoğunluğu açısından en iyi sonucu verirken SpGr'nın akım yoğunluğunun altında kalmıştır. GrPt'de anodik tarafta beklenen etkiyi sağlayamamış ve anodik bölgede saf SpGr'dan daha düşük akım yoğunluğu elde edilmiştir. SpGr'da Cr^{+3} 'ün indirgenme piki gözlemlenmezken Titanyum elektrotta -0,81 V'da indirgenme piki -0,24V'da ise geri piki görülmüştür. Titanyum elektrodu anodik bölgede pik vermemiş, buna karşılık SpGr'da anodik bölgede 0,68 V'da yükseltgenme, 0,41 V'da ise geri piki gözlenmiştir.

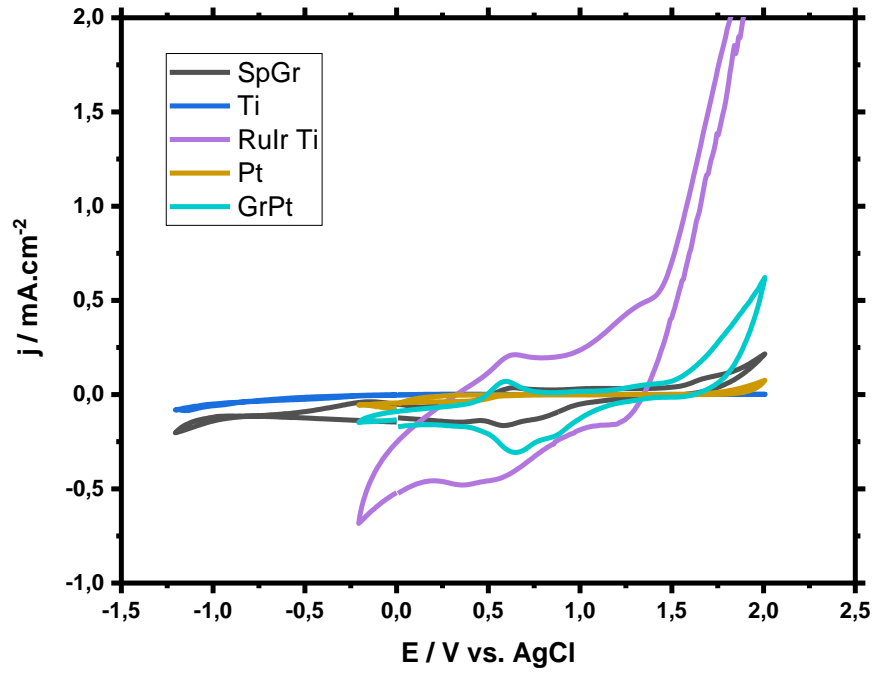


Şekil 4.11. Şarj edilmemiş 1,00 M CH_3SO_3H + 0,50 M $Cr(CH_3SO_3)_3$ + 0,25 M $Fe(CH_3SO_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

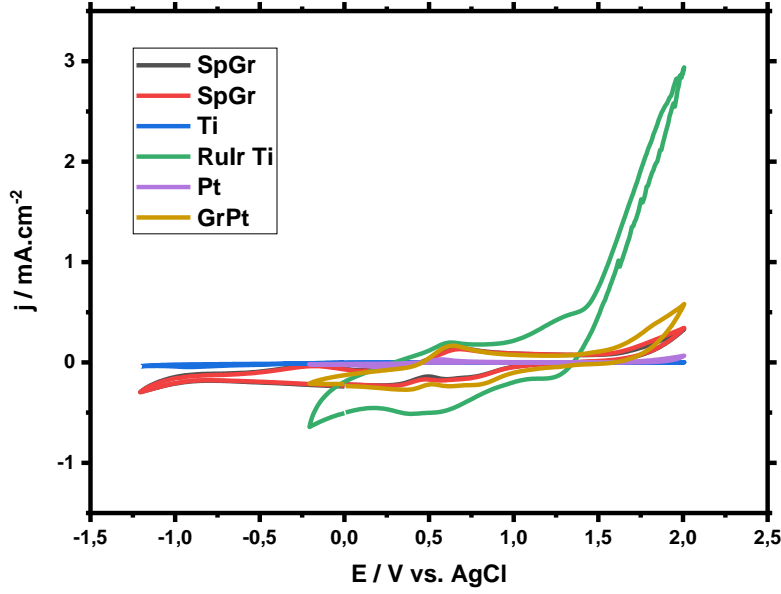
Şekil 4.12'de, yarı şarj olarak simüle edilmiş Fe-Cr hücresi için RuIr Ti elektrotunda benzer pikler görülmüş ancak akım yoğunluğunun yarı yarıya azaldığı gözlenmiştir (560 mA/cm^2 'den 210 mA/cm^2 'ye). Bu elektrot için akım yoğunluğu çok yüksek olmasına rağmen büyük ölçekli

ticari bataryalar için uygun bir malzeme olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. SpGr ise benzer pikler göstermesine rağmen akım yoğunluğu 4 kat azalmıştır (225 mA/cm²'den 68 mA/cm²'ye). Titanyum ve Pt ve GrPt elektrotlarında ise akım yoğunluğu dramatik bir biçimde azalmıştır (Titanyum 480 mA/cm²'den 7 mA/cm²'ye, Pt 22 mA/cm²'den 1,1 mA/cm²'ye, GrPt ise 227 mA/cm²'den 51 mA/cm²'ye).

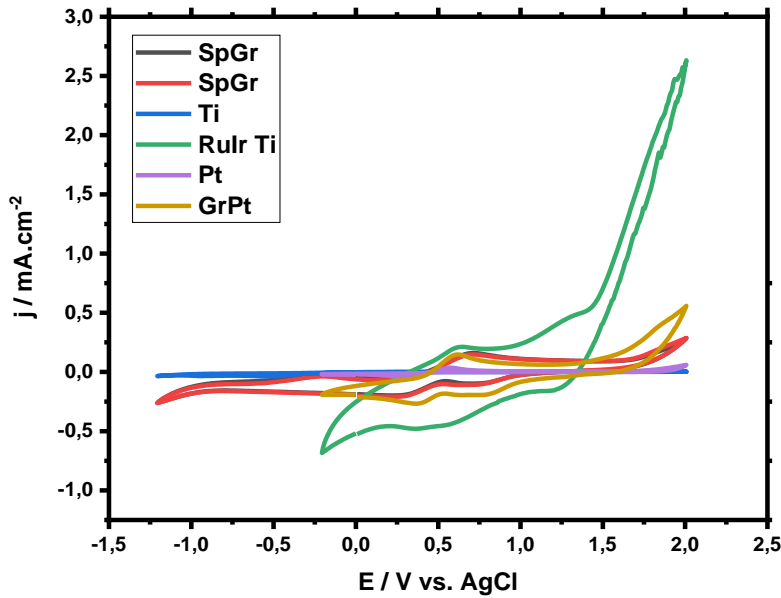
Şekil 13'de alınan voltamogramda, FeMS derişiminin 0,25 M'dan 0,50 M'a çıkarılması Titanyum ve RuIr Ti haricinde (Titanyum 7 mA/cm²'de sabit RuIr Ti 212 mA/cm²'den 198 mA/cm²'ye) akım yoğunluğunda artışa neden olmuş ancak Şekil 4.14'de grafiği verilen ve FeMS derişiminin 1,00 M'a çıkarıldığı durumda akım yoğunluklarında kayda değer değişiklik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.12. Yarı şarj edilmiş 1,00 M CH₃SO₃H + 0.50 M Cr^{+2/+3} + 0.25 M Fe(CH₃SO₃)₂ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.13. Yarı şarj edilmiş 1,00 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.50 M $\text{Cr}^{+2/+3}$ + 0.50 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

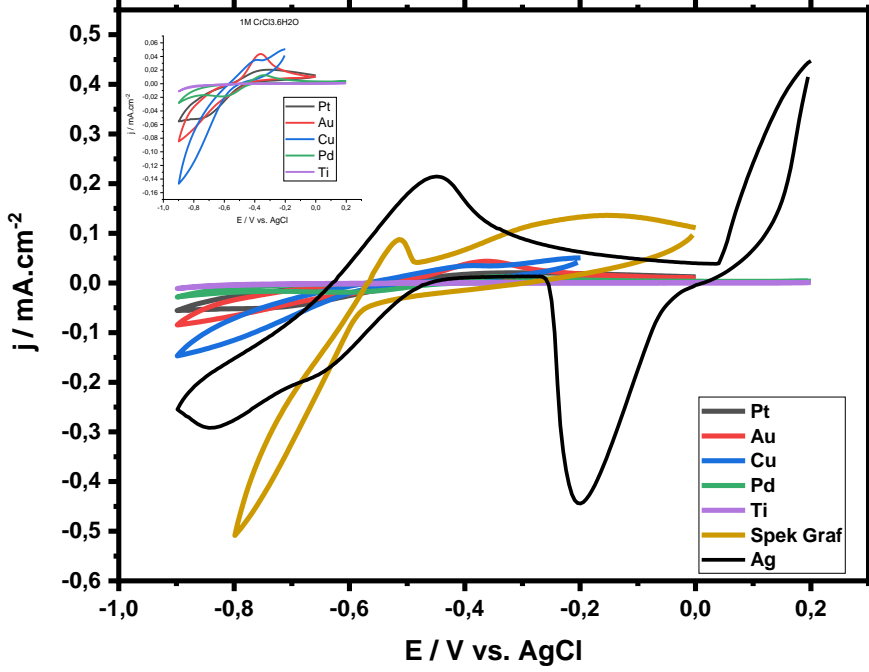


Şekil 4.14. Yarı şarj edilmiş 1,00 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.50 M $\text{Cr}^{+2/+3}$ + 1,00 M $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde SpGr, Ti, GrPt, RuIr Ti ve Pt elektrotun anodik ve katodik bölgede 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

4.1.4. Fe-Cr Akış Bataryası Katodik Bölge için Muhtemel Katalizör İncelemeleri

Fe-Cr akış bataryalarında alternatif olması muhtemel asit elektrolitlerin incelenmesinin ardından konvansiyonel olarak kullanılan HCl asit elektroliti içerisindeki dönüşümlerin incelenmesine geçilmiştir. HCl asidi eklenmeden $Cr^{+3/+2}$ indirgenme yükseltgenme piklerinin izlenmesi ve katodik tarafta kullanılması muhtemel katalizörlerin çıplak metal elektrot halinde denenmesi amacıyla 1,0 M $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi içinde dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Çözeltide, Cr redoks reaksiyonları ile yarışan hidrojen indirgenmesinden kaçınmak için HCl asidi kullanılmamıştır. En uygun katalizörün piki belirlendikten sonra 0,25 M HCl eklenmiş çözeltide karşılaştırma amaçlı voltamogram alınmıştır.

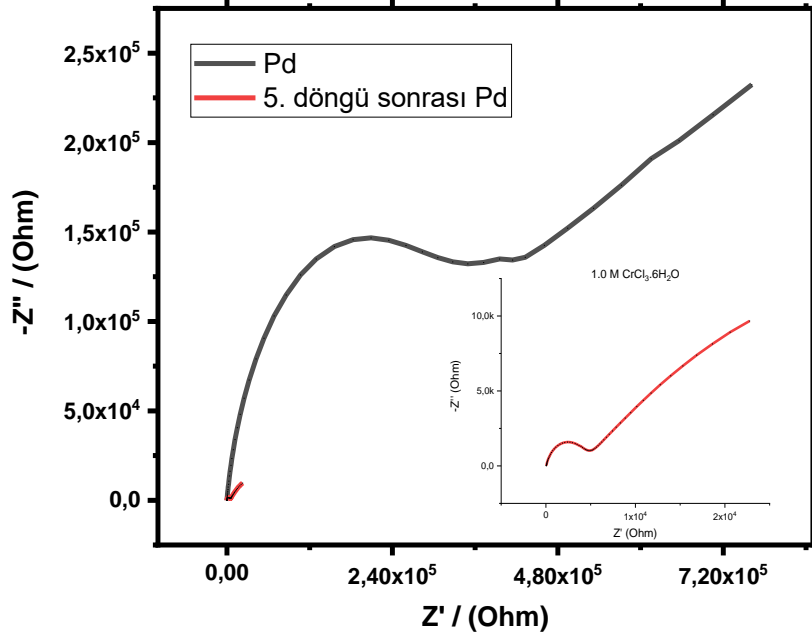
Şekil 4.15’de, 1,0 M $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ’nin katodik bölgede, Pt, Au, Cu, Pd, Ti, Ag ve SpGr ile alınmış voltamogramları bulunmaktadır. Ti elektrotu üzerinde hiçbir pik gözlemlenmemiştir. Cr’a ait indirgenme piki Ag ve SpGr haricinde -0,50 V civarında gözlemlenmiş geri pikler ise Pt için -0,32 V, Au için -0,36 V, Cu için -0,39 V, Pd için -0,35 V civarında gözlenmiştir. SpGr, Ag ve 0,25 M HCl içeren çözeltide Ag için indirgenme/yükseltgenme pikleri sırasıyla -0,60 V/-0,51 V, -0,47 V/-0,45 V, -0,47 V/-0,48 V olarak gözlenmiştir. Cr geri pikleri için akım yoğunlukları; Pt için 20 mA/cm², Au için 43 mA/cm², Cu için 35 mA/cm², Pd için 12 mA/cm², SpGr için 85 mA/cm², Ag için 214 mA/cm² ve 0,25 M HCl içinde bulunan Ag elektrodu için 251 mA/cm² olarak bulunmuştur.



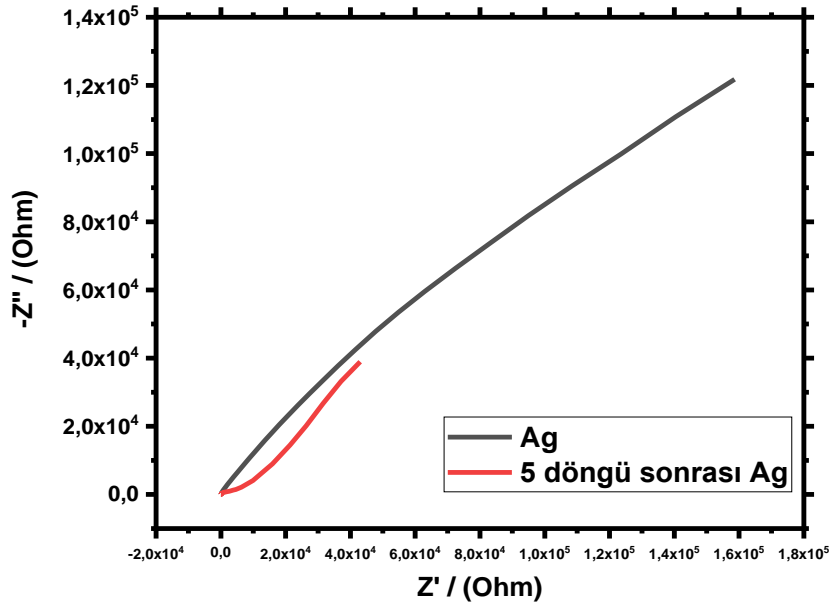
Şekil 4.15. 1,0 M CrCl₃.6H₂O elektroliti içerisinde katodik bölgede a) iç grafikte Pt, Au, Cu, Pd, Ti, SpGr elektrotların b) dış grafikte Ag elektrotu ile 0.25 M HCl eklenmiş elektrolitteki Ag elektrotunun 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

İncelenen katalizörlerin akım yoğunlukları arasındaki farkların iletkenlikleri ve yüzeyleri arasındaki ilişkinin anlaşılması amacıyla, her bir elektrotun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemiyle ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerin değerlendirilebilmesi açısından ölçülen değerlere uygun eşdeğer devre modelleri denenerek uygun eşdeğer devre sonucu elde edilmesi muhtemel Nyquist eğrileri ile eğri eşleştirme (Curve Fitting) yöntemi ile elektrot/çözelti ara yüzeyinde muhtemel ilişkilerin yorumlanması amaçlanmıştır. Analiz, Gamry EChem yazılımı ile Gamry 3000 cihazından alınan verilerin kullanılmasıyla tamamlanmıştır. Bu çalışmalar sonucu örnek olarak SpGr elektrodu üzerinde 1,0 M Cr(III)Cl₃ elektroliti içerisinde 0,001-10.000 Hz aralığında alınan Nyquist (Solda) ve Bode (Sağda) eğrileri için uygun eşdeğer devre modeli farklı eşdeğer devre modelleri seçilerek Simplex Curve Fitting metoduyla belirlenmiştir. Bu yolla belirlenen eşdeğer devre modeli Ek.1 Şekil 7.1'de gösterilmiştir.

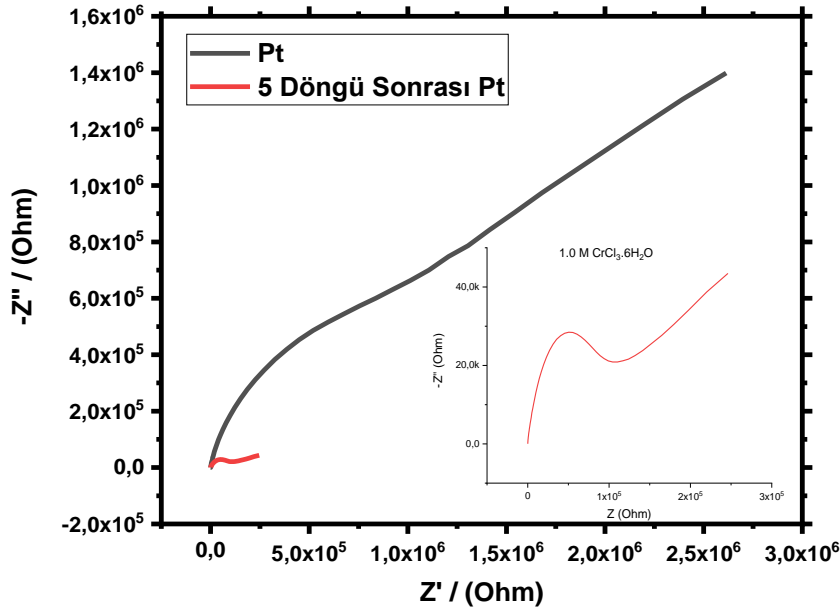
Şekil 4.16 – Şekil 4.22 arası dokuz adet grafik, yukarıda dönüşümlü voltamogramları alınan muhtemel katalizörlerin disk elektrotlarının önce temizlenmesinin, ardından Cr^{+3} çözeltisi içinde katodik bölgede 5 döngü alınmasının elde edilen Nyquist eğrileri gösterilmektedir.



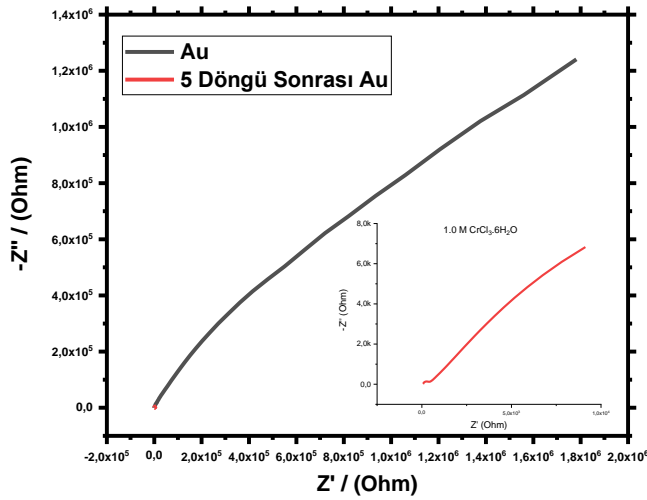
Şekil 4.16. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Pd elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Pd elektrotu üzerinde alınan EIS verileri



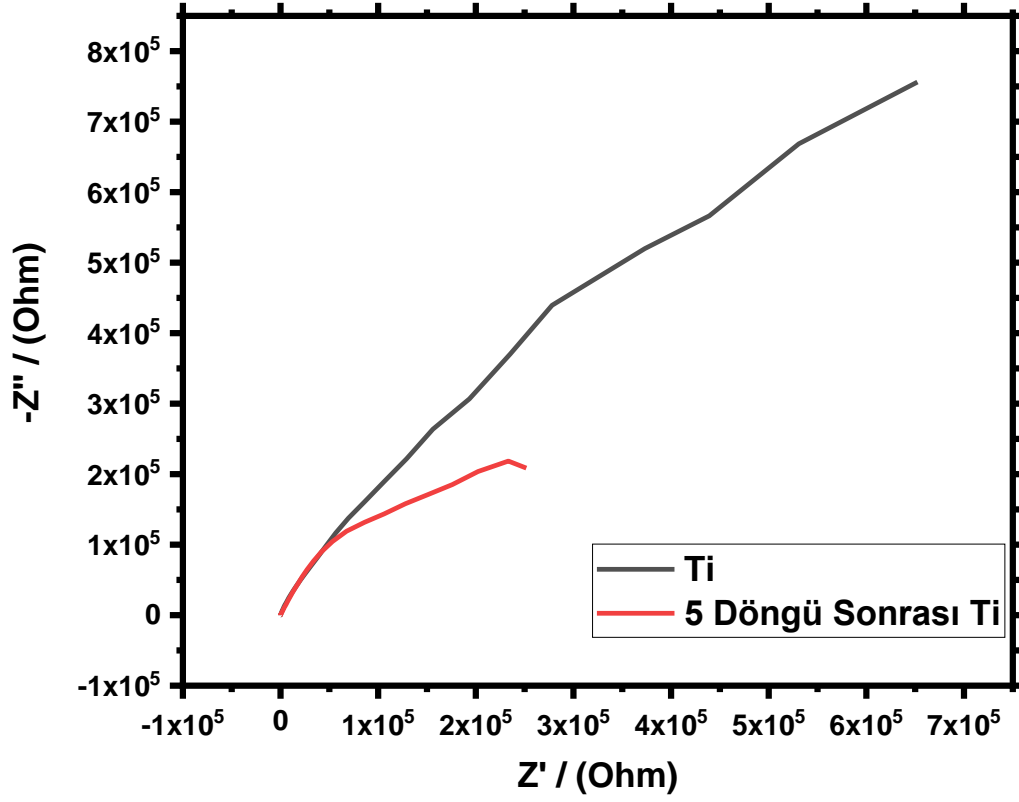
Şekil 4.17. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Ag elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Ag elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri



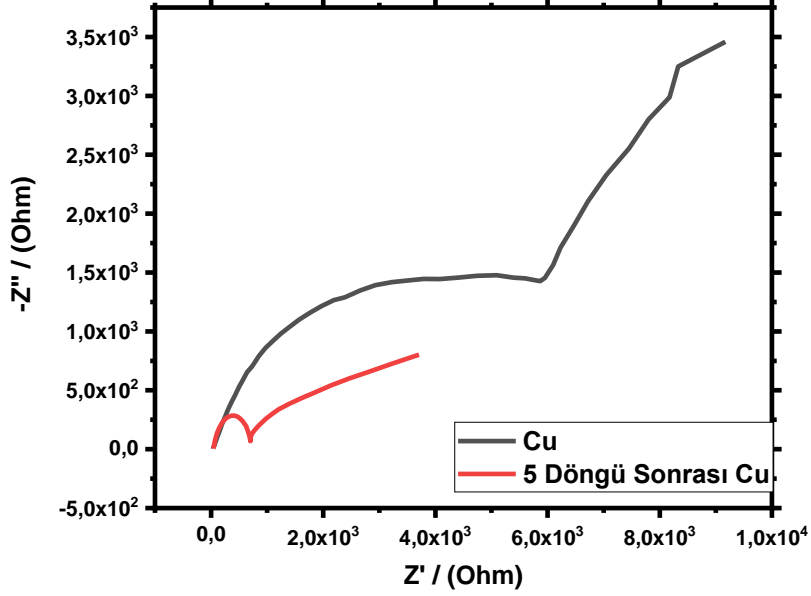
Şekil 4.18. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Pt elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Pt elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri



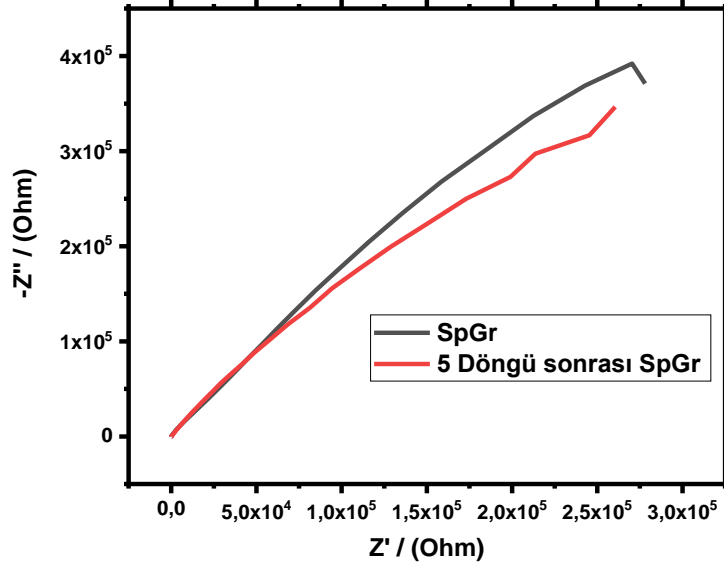
Şekil 4.19. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Au elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Au elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.20. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Ti elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Ti elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.21. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz Cu elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası Cu elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.22. 1,0 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elektroliti içerisinde a) temiz SpGr elektrotu, b) katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası SpGr elektrotu üzerinde elde edilen Nyquist eğrileri

Ölçülen empedans verileri, Gamry EChem Analyst yazılımı kullanılarak, daha önce belirlenmiş olan (Ek.1 Şekil 7.1’de belirtilen eşdeğer devre modeli, $R_1(Q_1(R_2(Q_2(R_3))))$) eşdeğer devre modeli kullanılarak ve curve fitting metodu ile de Chi Square değerleri hesaplanarak 1000’de birlik hata mertebesindeki eşdeğer devre modeli doğrulanmıştır. Bu sisteme göre alınan veriler Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Elektrotlar	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_3 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_T / \Omega \text{ cm}^2$	G.O.F / Çakışma
Pd Temiz	0,393	9,74E-09	2,65E+03	7,63E-06	4,84E+03	4,84E+03	1,41E-03
Pd 5 döngü sonrası	0,359	5,71E-08	3,45E+01	1,72E-04	3,30E+02	3,30E+02	2,64E-03
Ag Temiz	0,251	1,23E-06	1,06E-01	1,97E-05	5,88E+03	5,88E+03	1,35E-03
Ag 5 döngü sonrası	0,114	3,47E-04	0,21E-01	4,75E-05	2,06E+02	2,06E+02	6,10E-03
Pt Temiz	0,400	1,88E-07	4,50E+02	7,32E-07	3,54E+09	3,54E+09	5,55E-04
Pt 5 döngü sonrası	0,665	4,59E-07	3,58E+01	4,37E-01	1,28E+03	1,28E+03	4,88E-03
Au Temiz	0,429	1,67E-07	1,43E+02	1,27E-06	4,96E+04	4,96E+04	1,25E-03
Au 5 döngü sonrası	0,485	2,49E-06	0,30E+00	3,01E-04	5,99E+02	5,99E+02	2,05E-03
Ti Temiz	0,176	6,11E-06	6,02E+03	7,35E-06	9,71E+02	9,71E+02	2,44E-03
Ti 5 döngü sonrası	0,174	1,18E-05	5,37E+03	2,90E-05	2,61E+02	2,61E+02	1,78E-03
Cu Temiz	0,248	5,76E-05	1,09E+02	1,57E-07	5,24E+01	5,24E+01	4,50E-03
Cu 5 döngü sonrası	0,333	4,00E-06	5,41E+00	2,64E-03	1,36E+01	1,36E+01	1,31E-02
SpGr Temiz	0,421	6,14E-06	1,62E+03	1,42E-05	4,92E+02	4,92E+02	1,60E-03
SpGr 5 döngü sonrası	0,449	9,29E-06	1,02E+03	1,50E-07	6,27E+03	6,27E+03	3,13E-04

Çizelge 4.1. Temiz elektrot yüzeyinde ve katodik bölgede 5 CV döngüsü sonrası muhtemel katalizör olarak kullanılabilen elektrotların EIS veri tablosu

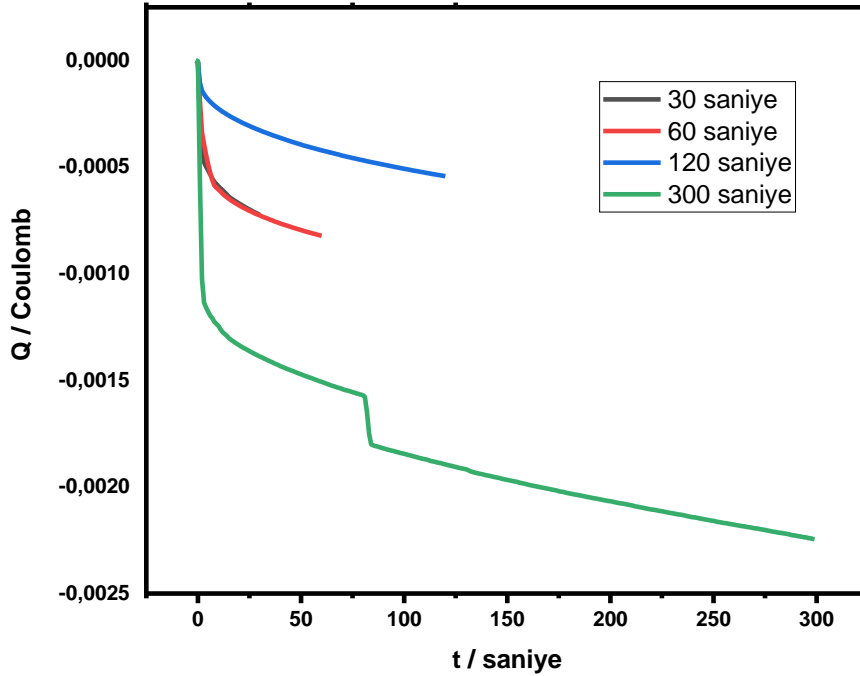
Çizelge 4.1’de görüleceği gibi R_e değeri, elektrot çözelti ara yüzündeki iletkenlik ile ilişkilidir. Genel yönelim, 5 döngü sonrası Pd ve Ag dışında direncin artması olmuş. 5 döngü sonrası ise en düşük iletkenlik seviyesinin Ag’de olduğu görülmüştür. Bu iletkenlik seviyesi, elektrolit çözeltisi içerisinde HCl asidin olmadığı bir ortamda ölçülmüş ve yüksek iletkenliğe işaret eden bir değerdir.

4.1.5. Ag Kaplanmış Grafit Elektrodun Katodik Bölgede Elektrokimyasal Davranışı

Ag metal elektrodun, HCl asit elektrolitsiz ortamda alınan voltamogramları, Ag’ün katalizör olarak SpGr üzerinde kaplanarak sinerjistik etki ile Cr indirgenme ve geri pik akım yoğunluğunu arttırdığını, dolayısıyla bataryanın enerji yoğunluğuna pozitif etkide bulunabileceğini

göstermektedir. Ancak elde edilen veriler, saf metal elektrota ait olduğundan ve ticari bir batarya için bu tip bir kullanımın söz konusu olmamasından ötürü Ag'ün SpGr elektrotu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda SpGr elektrotu, 0,1 M H₂SO₄ içinde 0,01 M AgNO₃'ün çözünmesiyle elde edilmiş çözeltide -0,5 V gerilimde (Şekil 4.15'de alınan voltamogramda belirlenmiştir) kontrollü kronokulometrik elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle Ag kaplanmıştır.

Şekil 4.23'de 30., 60., 120. ve 300. saniye boyunca elektrokimyasal biriktirmeye ait yük sayım grafiği yer almaktadır. Buna göre aşağıdaki tabloda her bir süre için ne kadar Ag'nin kaplanmış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. Gerilim kontrollü kulometri yöntemi ile 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M AgNO₃ içerisinde -0,5 V'da Ag 30, 60, 120 ve 300 saniye süre ile elektrokimyasal biriktirilme işlemi

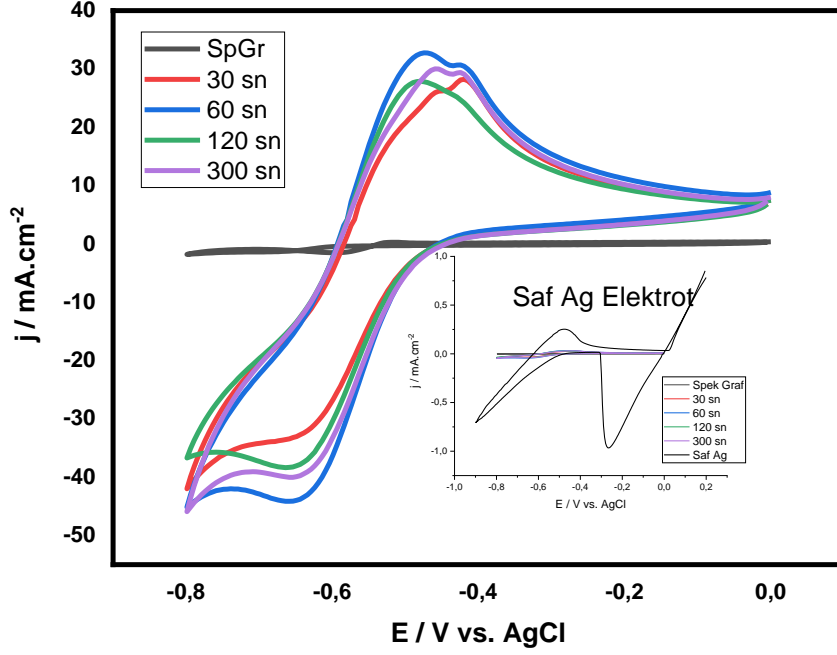
Şekil 4.23'de gösterilen SpGr üzerine Ag biriktirme işlemine dair biriktirilen Ag miktarlarını gösteren değerler Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Bu verilere göre 60 saniye kaplama ile 120 saniye kaplama süreleri arasında biriktirilmiş Ag miktarları açısından fark bulunmama birlikte 300 saniyelik kaplamada üstel bir artış gözlenmiştir. Optimum kaplama kalınlığı olarak 60 saniyelik sürenin daha uygun olduğu, 300 saniyelik kaplamanın dendritik etkilerden dolayı zaman geçtikçe daha hızlı kaplanmaya başladığı söylenebilir.

Kaplama	Yük / Coulomb	Miktar / mmol	Miktar / mg/cm ²
30 sn süreyle kaplama	0,01773	1,84E-04	7,01E-02
60 sn süreyle kaplama	0,04102	4,25E-04	1,62E-01
120 sn süreyle kaplama	0,04722	4,89E-04	1,86E-01
300 sn süreyle kaplama	0,55101	5,71E-03	2,18E+00

Çizelge 4.2. SpGr üzerine çeşitli sürelerle Ag kaplama miktarları

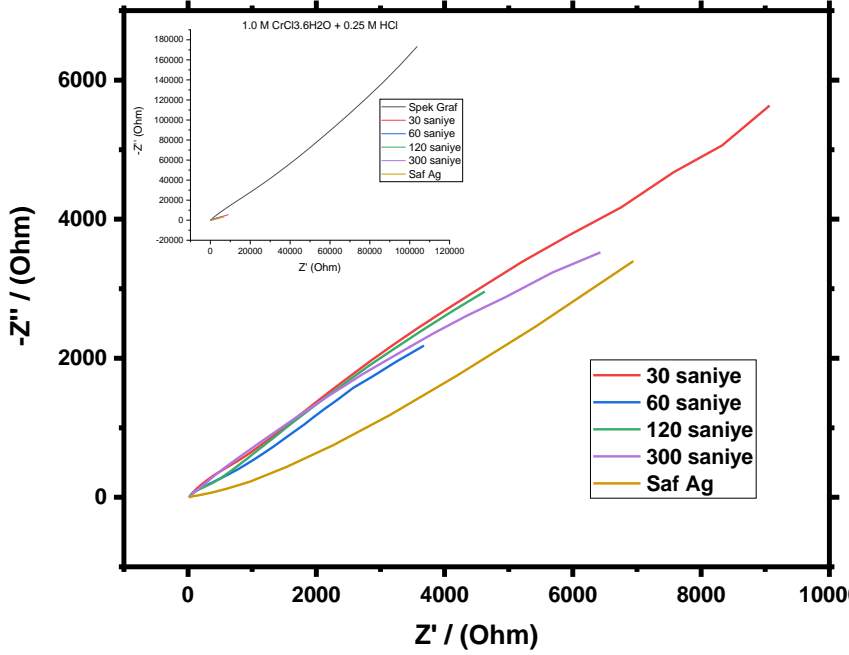
Ag'nin elektrokimyasal olarak grafit üzerine biriktirilmesi işleminin başka bir ortamda gerçekleştirilmesi, ilave iş yükü gerektirdiğinden dolayı ticari, uygulama ve sistemin toplanması esnasında da problemlere yol açabilmektedir. Bu yüzden Ag biriktirme işlemi direkt olarak hücrenin içerisine eklenecek çözünür Ag bileşiklerinin şarj deşarj esnasında yüzeyde birikmesi veya dönüşümlü voltametri esnasında kaplanması ile daha pratik olarak uygulanabilir.

Şekil 4.24'de, çeşitli sürelerle elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun 1,00 M CrCl₃.6H₂O ve 0,25 M HCl çözeltisi içindeki voltamogramları yer almaktadır. Çıplak SpGr elektrodunda -0,60 V'da görülen Cr⁺³ indirgenme piki ve -0,52 V'da görülen Cr⁺² yükseltgenme pikine ait akım yoğunluğu, Ag kaplı elektrotta ortalama 40 kat artış göstermiştir (Çıplak SpGr, 30, 60 120 ve 300 saniye Ag biriktirilmiş SpGr elektroduna ait akım yoğunlukları sırasıyla -1,47, -3,43, -44,13, -38,22, -40,04 mA/cm²). Akım yoğunluğu bakımından en optimum kaplama süresinin 60 saniye olduğu görülmüştür. Şekil 4.24'de gösterilen grafikte, ayrıca saf gümüş elektrotuna ait voltamogram da karşılaştırma için gösterilmiştir. Burada -0,2 V civarlarında görülen indirgenme piki neyi gösterdiğini yaz, -0,6 V civarında görülen akım yoğunluğu Cr⁺³'ün indirgenmesine aittir. Geri pik de -0,52 V civarında gözlenmektedir.



Şekil 4.24. 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,25 M HCl elektroliti içerisinde katodik bölgede a) dış grafikte temiz SpGr ve üzerine 30, 60, 120 ve 300 saniye biriktirilmiş Ag kaplı SpGr elektrotunun ve b) iç grafikte dış grafikteki elektrotlara ek olarak temiz Ag elektrotunun 100 mV tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Çeşitli sürelerde, elektrokimyasal Ag biriktirilen SpGr elektrotu için dönüşümlü voltamogram verilerinin 1 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,25 M HCl çözeltisi içinde alınmasının ardından açık devre geriliminde aynı çözelti içinde empedans verileri de alınmıştır. Alınan empedans verileri Şekil 4.25'de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.25 M HCl elektroliti içerisinde a) dış grafikte temiz Ag elektrot ve 30, 60, 120 ve 300 saniye biriktirilmiş Ag kaplı SpGr elektrotunun ve b) iç grafikte dış grafikteki elektrotlara ek olarak temiz SpGr elektrotunun Nyquist eğrileri

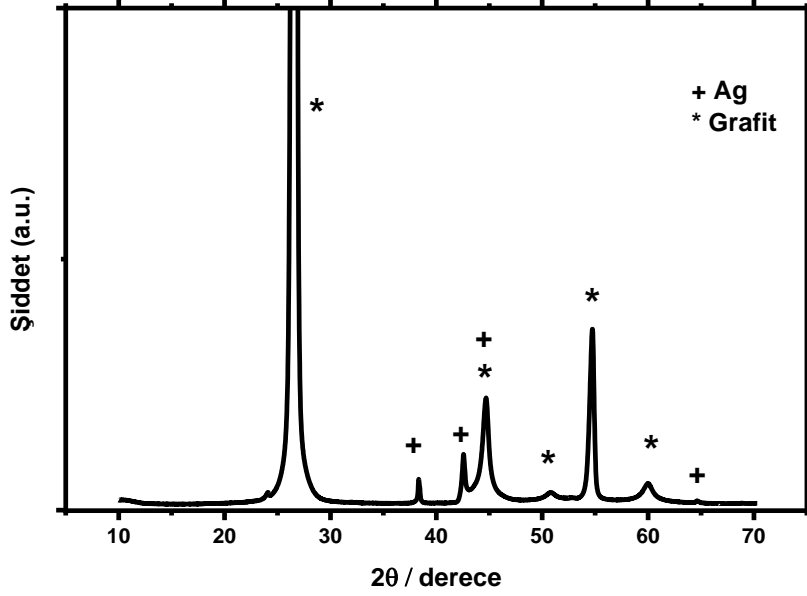
Şekil 4.25’de elde edilen verilerde, eğim direncin varlığına işaret etmektedir. Şekil 4.24’de alınan voltamogramlar içinde elektrokimyasal olarak 60 saniye Ag biriktirilmiş SpGr’a ait en yüksek akım yoğunluğu, empedans verilerince de en düşük direnç olarak görülmüştür. Gamry EChem Analyst yazılımı kullanılarak, daha önce belirlenmiş olan (Ek.1 Şekil 7.1’de belirtilen eşdeğer devre modeli, $R_1(Q_1(R_2(Q_2(R_3))))$) eşdeğer devre modeli kullanılarak ve curve fitting metodu ile de Chi Square değerleri hesaplanarak 1000’de birlik hata mertebesindeki eşdeğer devre modeli doğrulanmıştır. Bu sisteme göre alınan veriler eşdeğer devre modeli ile yapılan eğri uydurma yöntemi sonucu Çizelge 4.3’de yer almaktadır.

Elektrotlar	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_3 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_T / \Omega \text{ cm}^2$	G.O.F / Çakışma
Ag Temiz	589,3	3,14E-05	2,84E+04	1,55E-05	7,65E+03	3,66E+04	2,05E-03
Ag 5 döngü sonrası	27,26	3,97E-03	2,84E+01	9,10E-03	5,19E+01	1,07E+02	2,53E-03
SpGr Temiz	55,78	8,23E-06	1,59E+05	1,42E-05	6,02E+04	2,19E+05	5,07E-03
SpGr 5 döngü sonrası	86,26	1,70E-05	6,28E+04	3,08E-05	2,86E+04	9,04E+04	3,93E-04
SpGr 30 sn Ag kaplı	21,84	1,12E-04	1,36E+03	2,96E-04	1,82E+04	1,95E+04	2,15E-03
SpGr 60 sn Ag kaplı	19,59	8,19E-05	3,25E+01	7,69E-04	4,31E+04	4,63E+04	8,50E-04
SpGr 120 sn Ag kaplı	20,01	9,29E-05	4,11E+01	6,54E-04	1,93E+04	1,93E+04	1,11E-03
SpGr 300 sn Ag kaplı	19,17	1,16E-04	2,91E+01	3,84E-04	1,91E+04	1,91E+04	1,76E-03

Çizelge 4.3. Temiz Ag ve SpGr elektrot yüzeyi ile çeşitli sürelerle Ag kaplanmış SpGr elektrot yüzeyi üzerinde katodik bölgede alınmış empedans verileri

4.1.6. Ag Kaplanmış Grafit Elektrotun X-Işınları Kırınım Yöntemi (XRD) ile Karakterizasyonu

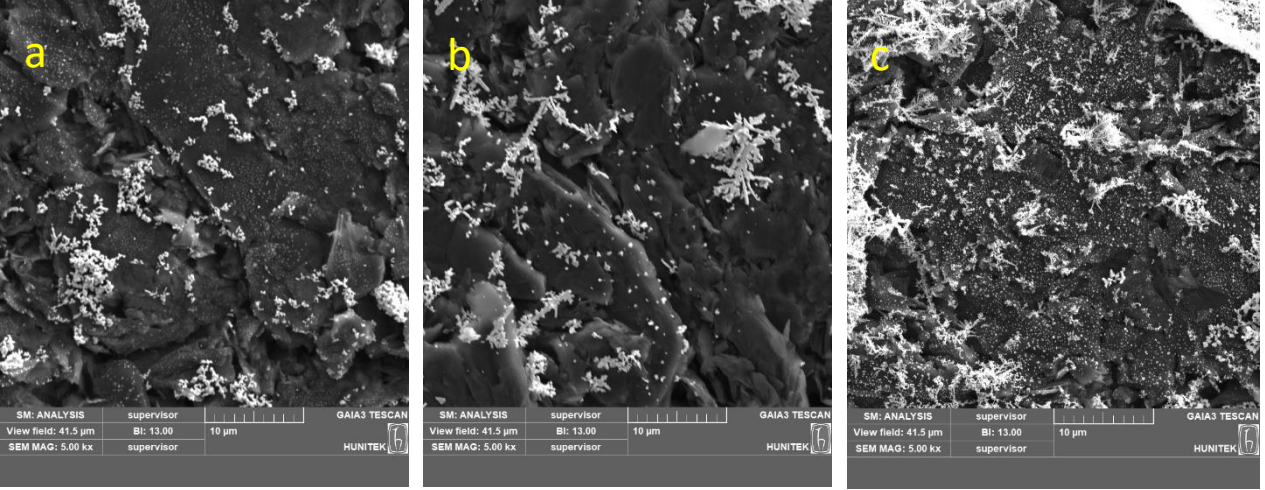
Hem grafit elektrot hem de Ag kaplanmış grafit elektrodun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Ag kaplanmış grafit elektrodun yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiş Ag'nin karakterizasyonu için XRD yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M AgNO₃ elektroliti içerisinde 100 mV tarama hızında -0.5 V gerilim altında 300 sn Ag biriktirilerek grafit elektrot numune hazırlanmıştır. Ardından 10°-70° (2θ) aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD paterninde (2θ) 39,37°, (Intensity 100), 44.69° (Intensity 40) ve 64.69° (Intensity 25)'deki piklerin Ag'ye ait olduğu görülmüştür (JCPDS 75-2078). Ancak 44.69°'deki pik aynı zamanda grafit'in pikiyle çakışmaktadır. Yine XRD paterninde (2θ) 26.18° (Intensity 100), 44.69° (Intensity 16.7), 60.03° (Intensity 4.9), 50.66° (Intensity 3.3)'de görülen piklerin grafit'e ait olduğu görülmüştür (JCPDS 87-0717). XRD analizi sonucu elde edilen patern Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Grafit elektrot yüzeyinin XRD paterni

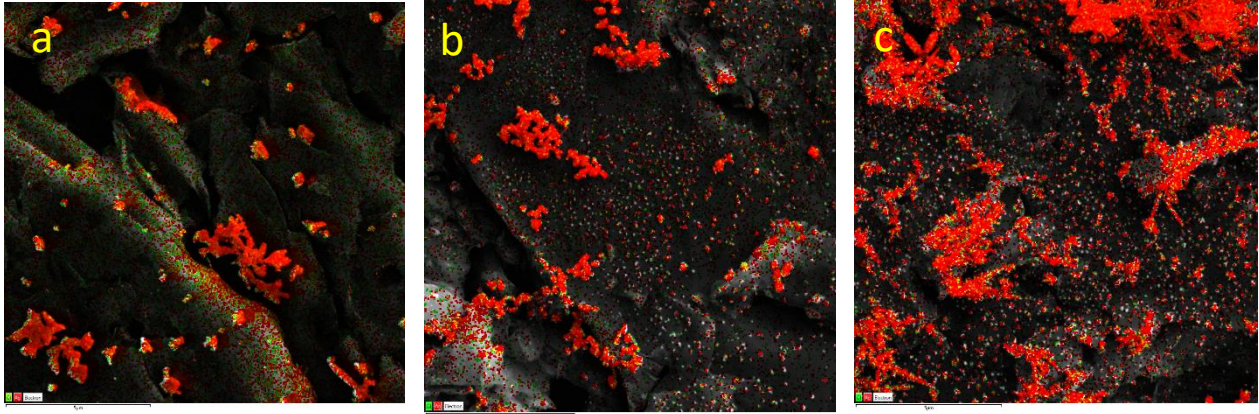
4.1.7. Ag Kaplanmış Grafit Elektrotun Taramalı Elektron Mikroskopi ve Enerji Dağımlı X-Işları Spektroskopisi (SEM-EDX) ile Karakterizasyonu

0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M $AgNO_3$ elektroliti içerisinde 100 mV tarama hızında -0.5 V gerilim altında 30, 120 ve 300 saniye süre ile elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş grafit elektrot yüzeyinin morfolojisini incelemek üzere SEM görüntüleri alınmıştır. Alınan SEM görüntüleri Şekil 4.27’de yer almaktadır. Elektrokimyasal olarak biriktirilen Ag metali, grafit yüzeyinde kübik formda bulunmakta ve 30 sn’lik kaplamadan başlayarak dendritik büyüme eğiliminde olduğu gözükmemektedir. 30 sn ve 120 sn kaplama sürelerinde SEM görüntüleri alınan alanlarda gözle görülür bir fark yokken 300 sn biriktirme yapılan yüzeyden alınan SEM görüntülerinde Ag miktarının, tezin 4.1.5. maddesinde hesaplanan elektrokimyasal biriktirilmiş Ag değeri ile örtüştüğü görülmüştür.



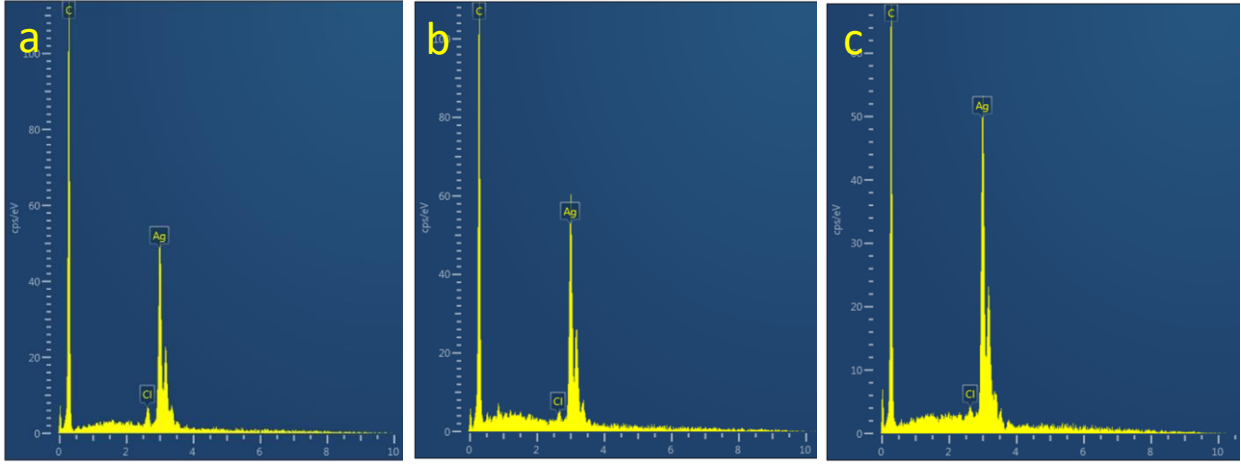
Şekil 4.27. a) 30 sn, b) 120 sn ve c) 300 sn elektrokimyasal Ag biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan SEM görüntüleri

SEM görüntüleri alınan numuneler Ag-EDX haritalaması ile analiz edilmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 4.28’de verilmiştir. Şekilde kırmızı ile gösterilen noktalar Ag varlığını göstermektedir.



Şekil 4.28. a) 30 sn, b) 120 sn ve c) 300 sn elektrokimyasal Ag biriktirilmiş grafit yüzeyinden alınan EDX haritalama görüntüleri

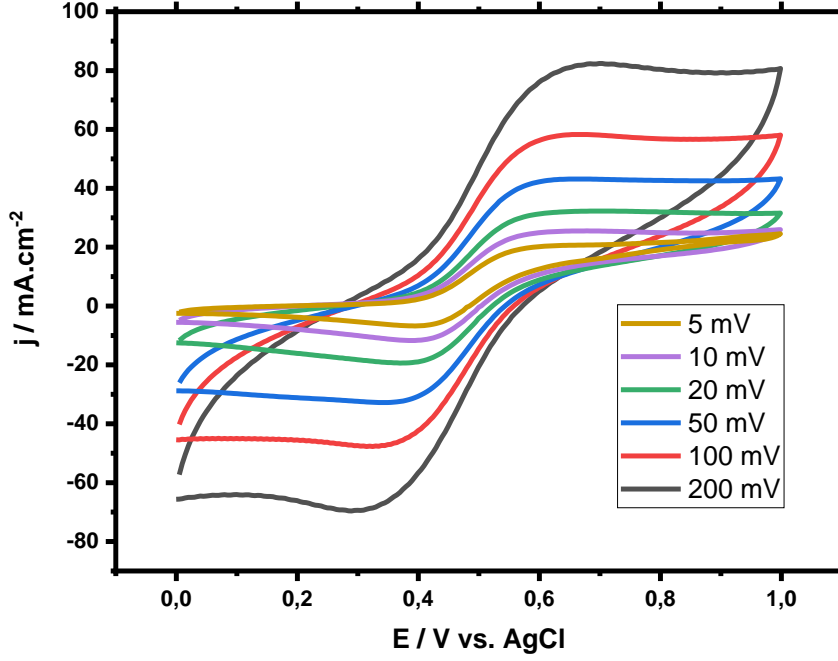
Ag kaplanmış elektrot numunelerinin EDX analizi de gerçekleştirilmiş ve Ek’de yer alan spektrumlardan yararlanılarak elementel dağılımı Şekil 4.29’da gösterilmiştir. Analiz sonucunda da Ag varlığı, analiz noktalarında tespit edilmiştir. Cl piki de yüzeyde AgCl oluştuğunun göstergesidir ancak düşük miktarda oluştuğu için XRD de gözlenmemiştir.



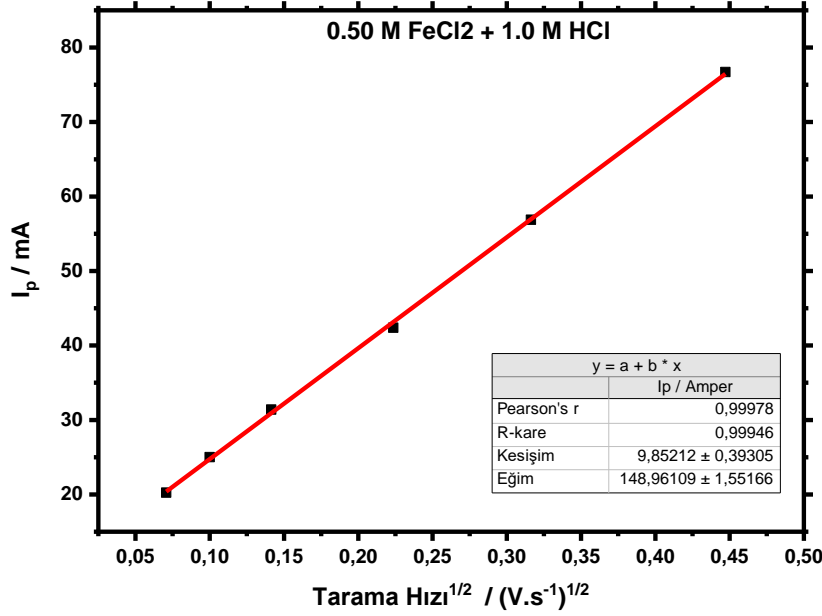
Şekil 4.29. a) 30 sn, b) 120 sn ve c) 300 sn elektrokimyasal Ag biriktirilmiş grafit elektrotların EDX spektrumları

4.1.8. Fe-Cr Akış Bataryası Anodik ve Katodik Bölge Tarama Hızlarının Belirlenmesi

Gerçekleştirilen elektrokimyasal incelemelerde katodik bölgede, Ag'ün elektrokimyasal olarak 60 saniye süre ile biriktirildiği SpGr elektrodu kullanılarak, anodik bölgede ise çıplak grafit hücre kullanılarak, katoliti $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve HCl, anoliti FeCl_2 ve HCl olan çözeltilerin kullanılmasına karar verilmiştir. Redoks türlerinin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışının belirlenmesi amacıyla bu çözeltiler içerisinde tarama hızları karşılaştırmıştır. Şekil 4.30'da 0,5 M FeCl_2 ve 1 M HCl anoliti için SpGr elektrot üzerinde 0,0 V / 1,0 V gerilimleri arasında veriler alınmıştır. Tarama hızının karesi ile elde edilen pik akımı tablosu ise Şekil 4.31'de yer almaktadır. Şekil 31'deki grafik bu iki değer arasında doğrusallık olduğunu göstermiştir.

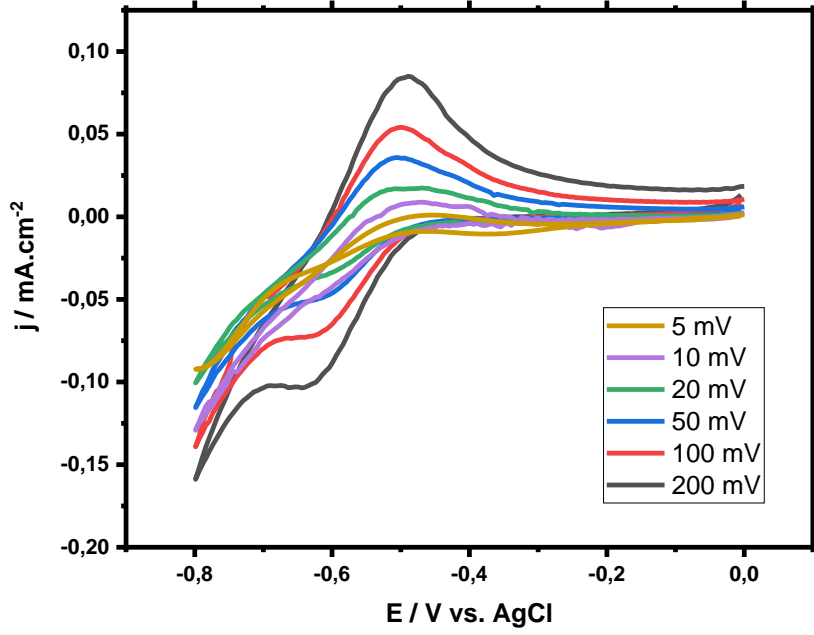


Şekil 4.30. 1,0 M HCl ve 0,5 M FeCl₂ elektrolitinin anodik bölgede 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

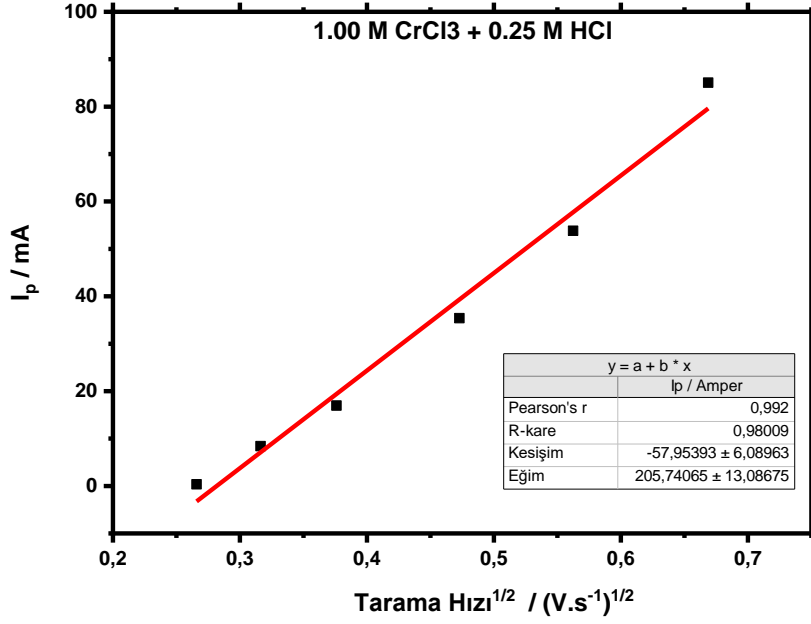


Şekil 4.31. Anodik bölgede alınan CV verileri ile elde edilen akım değerlerinin, tarama hızlarının kareköküne karşı grafiği

Şekil 4.32’de 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.25M HCl ve 20mM AgCl’den oluşan katolit için SpGr elektrot üzerinde 0,0 V / -0,8 V gerilimleri arasında veriler alınmıştır. Tarama hızının karesi ile elde edilen pik akımı grafiği ise Şekil 4.33’de yer almaktadır. Bu grafik bu iki değer arasında doğrusallık olduğunu göstermiştir. Anolit ve katolitteki bu doğrusallık, hem redoks çiftlerinin reaksiyonlarının tersinir olduğunu hem de difüzyon kontrollü olduklarını göstermektedir [79]



Şekil 4.32. 1,00 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.25 M FeCl_2 elektrolitinin katodik bölgede 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.33. Katodik bölgede alınan CV verileri ile elde edilen akım değerlerinin, tarama hızlarının kareköküne karşı grafiği

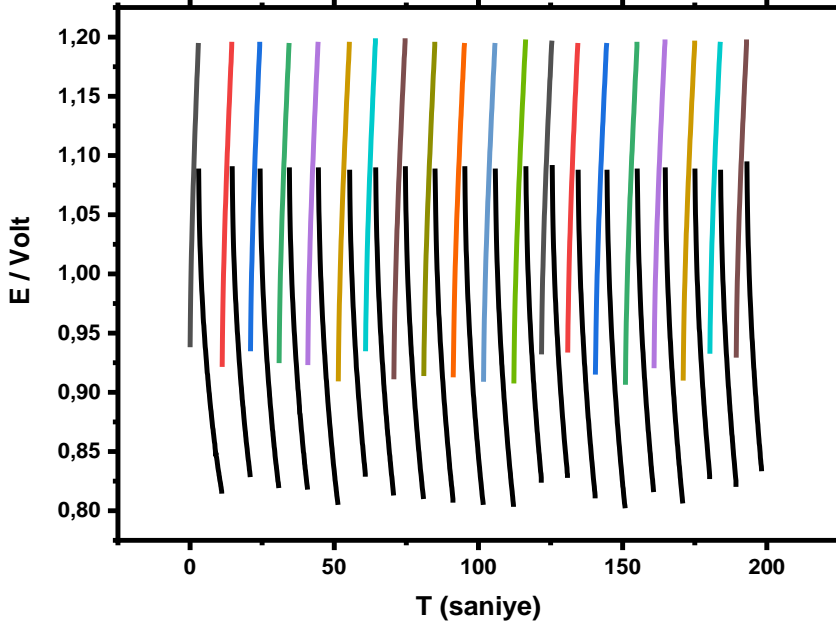
4.2. Cam Hücre Çalışmaları

Elektrokimyasal çalışmaların tamamlanmasının ardından, anolit ve katolit türleri ile elektrot ve katalizör seçimleri tamamlanmasıyla üç elektrotlu elektrokimyasal hücreden daha büyük bir düzenekte şarj deşarj işlemlerine devam edilmiştir. Düzeneğe ait bilgiler 3.3. maddesinde detaylı şekilde açıklanmıştır. Şarj/deşarj edilen sistemde anolit olarak 0.25 M FeCl₂ ile 0.50 M HCl, katolit olarak 0.25 M CrCl₃ ile 0.50 M HCl kullanılmıştır. Katalizörün etkisinin incelenmesi için son olarak ortama 2,5 nM AgCl eklenmiştir.

Şarj ve deşarj işlemleri için şarj kesim gerilim değerleri hakkında literatürde farklı değerler bulunmaktadır [43] [80] [81]. Prototip ölçęindeki sisteme geçmeden önce şarj/deşarj gerilim değerleri belirlenmesi amacıyla Şekil 4.34 ve Şekil 4.43 arasında görülen şarj/deşarj limitlerine kadar bir dizi veri alınmıştır. Literatürde şarj ve deşarj akımı için 50-200 mA verileri görülmüş, sistem için zorlayıcı ancak çalışmasını kötü etkilemeyecek akım değeri olarak 100 mA seçilmiştir.

4.2.1. 0,8 V deşarj gerilimi sabitken şarj deşarj verileri

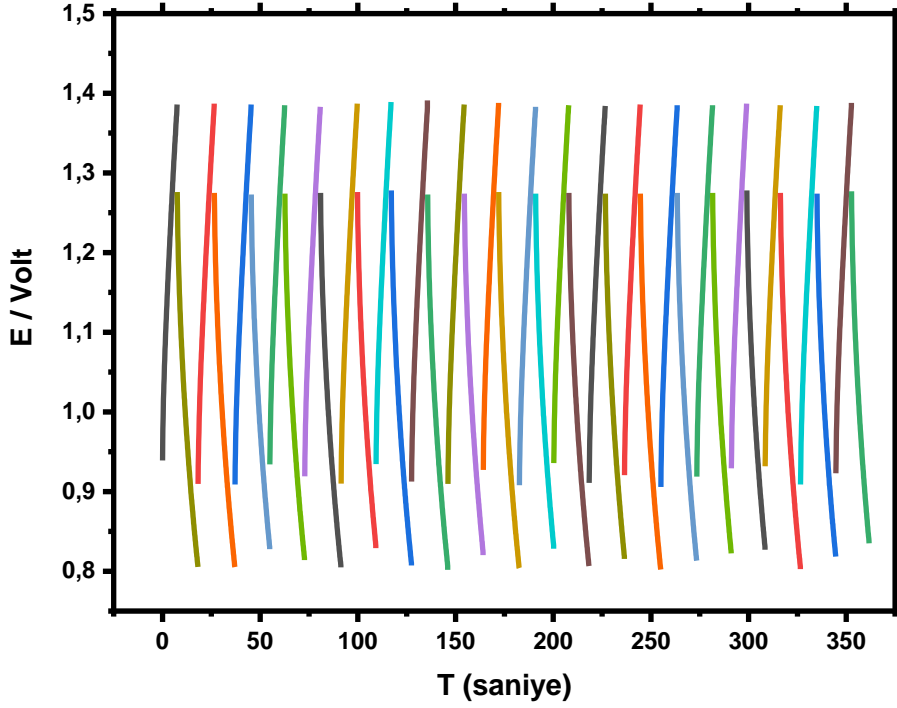
Öncelikle sistem, 0,8 V – 1,2 V arası şarj deşarj döngüsüne tabi tutulmuştur. 0,8 V deşarj gerilimi sabit tutularak 1,2 V'dan – 1,8 V'a kadar şarj edilen sisteme ait grafikler Şekil 4.34'den Şekil 4.38'e kadar görülmektedir.



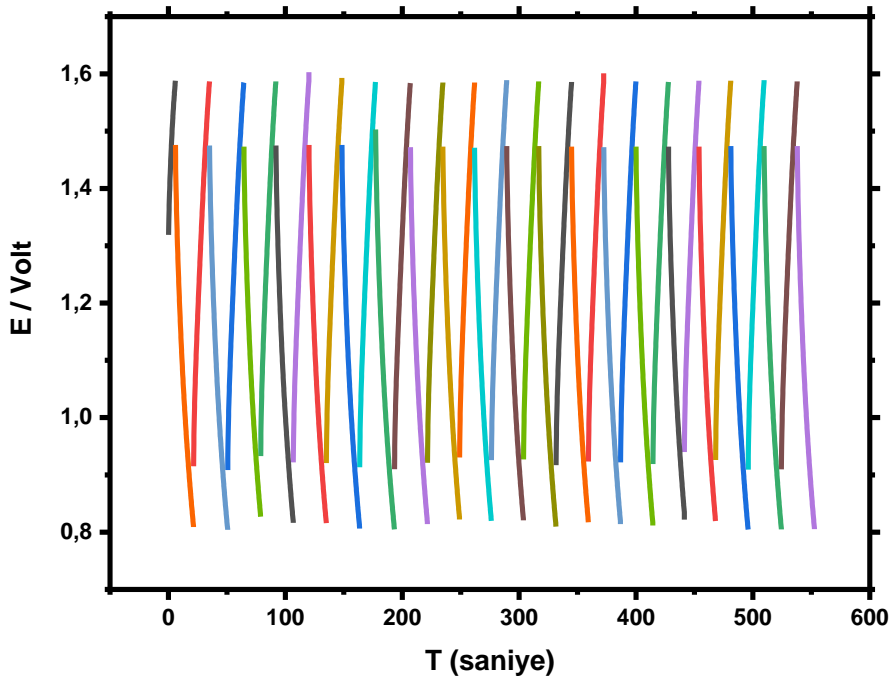
Şekil 4.34. 0,25 M FeCl₂, 0,25 M CrCl₃ ve 0,50 M HCl elektrolitlerinde 0,8 V – 1,2 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı

20 şarj/deşarj döngü yaklaşık 200 sn. sürmüştür, bunun nedeninin şarj/deşarj gerilimlerin 400 mV olması düşünülmektedir. 400 mV'luk gerilim farkı ile başlanmasının nedeni, bataryanın nominal gerilimi olan 1,08 V'un üst ve alt eşik değerlere eşit olacak şekilde dağıtıldığında 200 mV farklarla sistemi çalıştırmaktır. Ancak tam şarj olmayan sistemde bu farkın yetersiz olduğu görülmektedir.

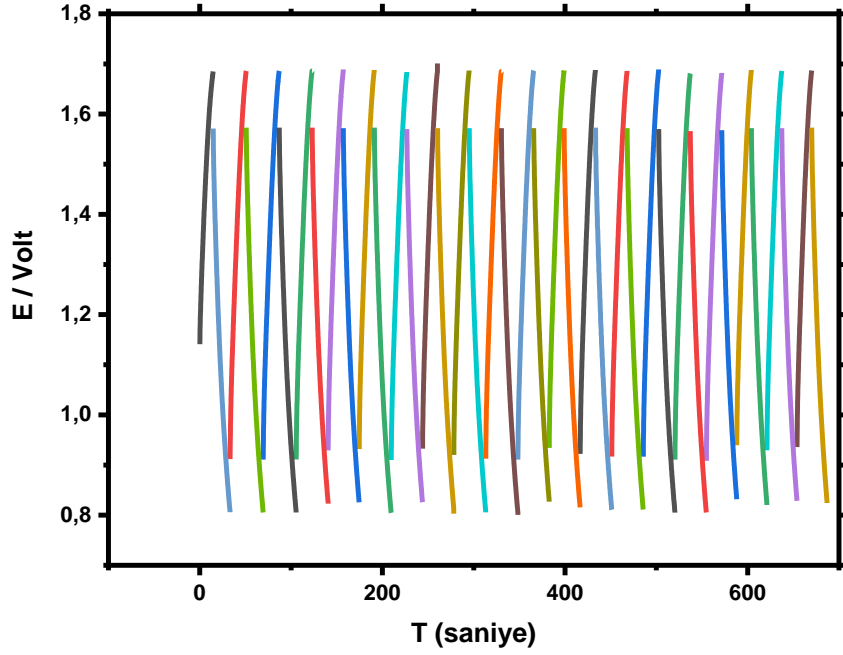
Deşarj sonlandırma değeri sabit bırakılarak şarj geriliminin sırasıyla 600, 800, 900 ve 1000 mV arttırıldığı şarj/deşarj denemelerinin grafikleri Şekil 4.35, 4.36, 4.37, 4.38'de görülmektedir. Aynı sıra ile sistemin 20 döngülük şarj/deşarj protokolü, 360, 555, 690 ve 1175 saniyeye çıkmıştır. Şarj süresinin arttırılması ile ortamdaki indirgenmiş Cr⁺² iyonları artmış, bu da deşarj süresinin artmasını sağlamıştır. Kapasitif etki olarak yorumlanabilecek dik şarj ve deşarj eğrilerinde ise bu deneme serisinde gözle görünür bir fark görülmemiştir.



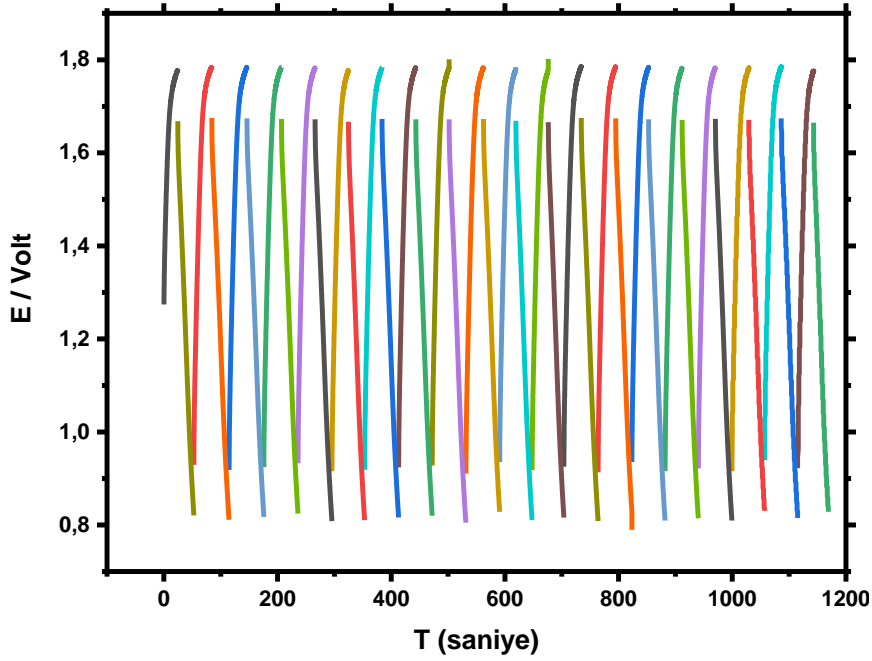
Şekil 4.35. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,4 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı



Şekil 4.36. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,6 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı



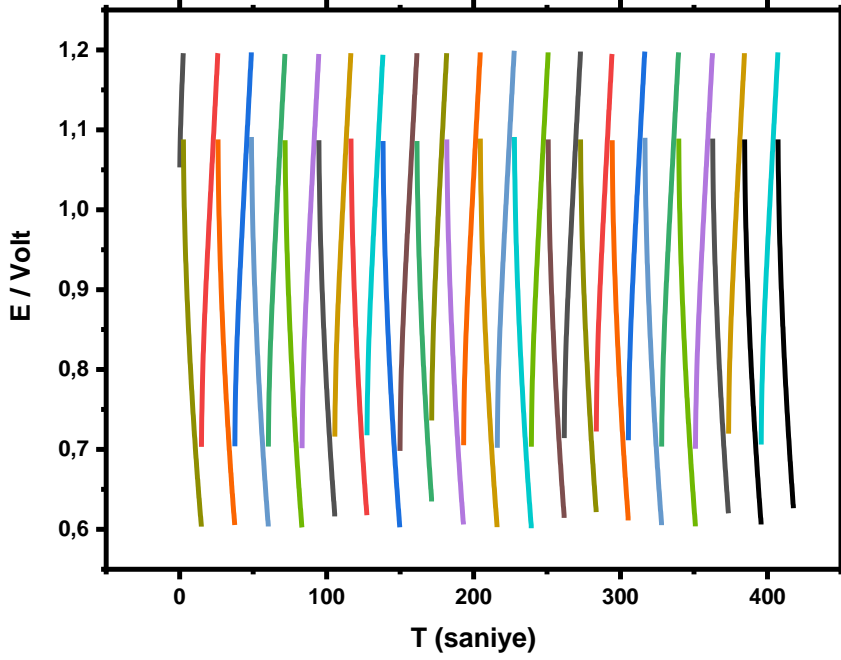
Şekil 4.37. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,7 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



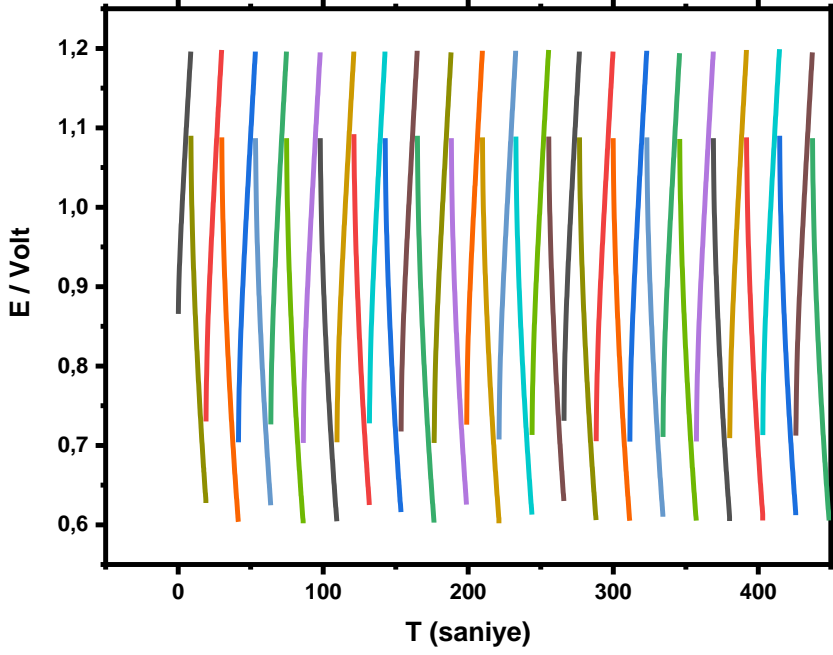
Şekil 4.38. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.8 V – 1,8 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı

4.2.2. 0,6 V deşarj gerilimi sabitken şarj deşarj verileri

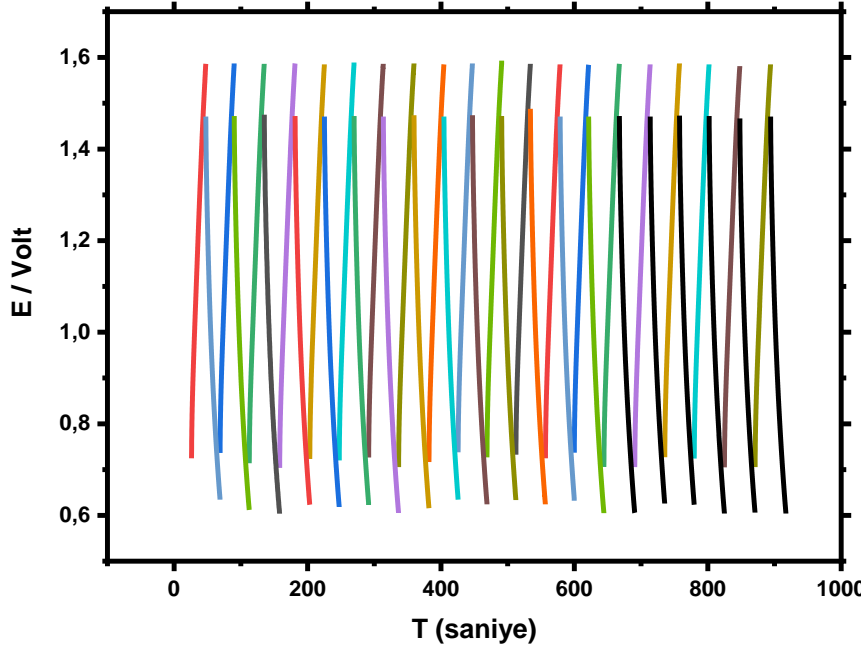
Deşarj gerilimi, 0,6 V'a düşölerek sistem tekrar aynı koşullarda şarj ve deşarj edilmiştir. Deşarj gerilimin azalması ile 20 döngölük protokolün süresinin arttığı görölmüştür. Döngü süreleri sırasıyla 1,2 V, 1,4 V, 1,6 V, 1,7 V ve 1,8 V için sırasıyla 425, 450, 915, 1080 ve 1720 saniye olmuştur (Şekil 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43). Bu değerlerin, 0,8 V'da elde edilenlere oranla ortalama olarak %60 arttığı görölmüştür. Bu süre artışının en büyük nedeni, şarj/deşarj gerilim penceresinin 200 mV daha genişlemesi gösterilebilir.



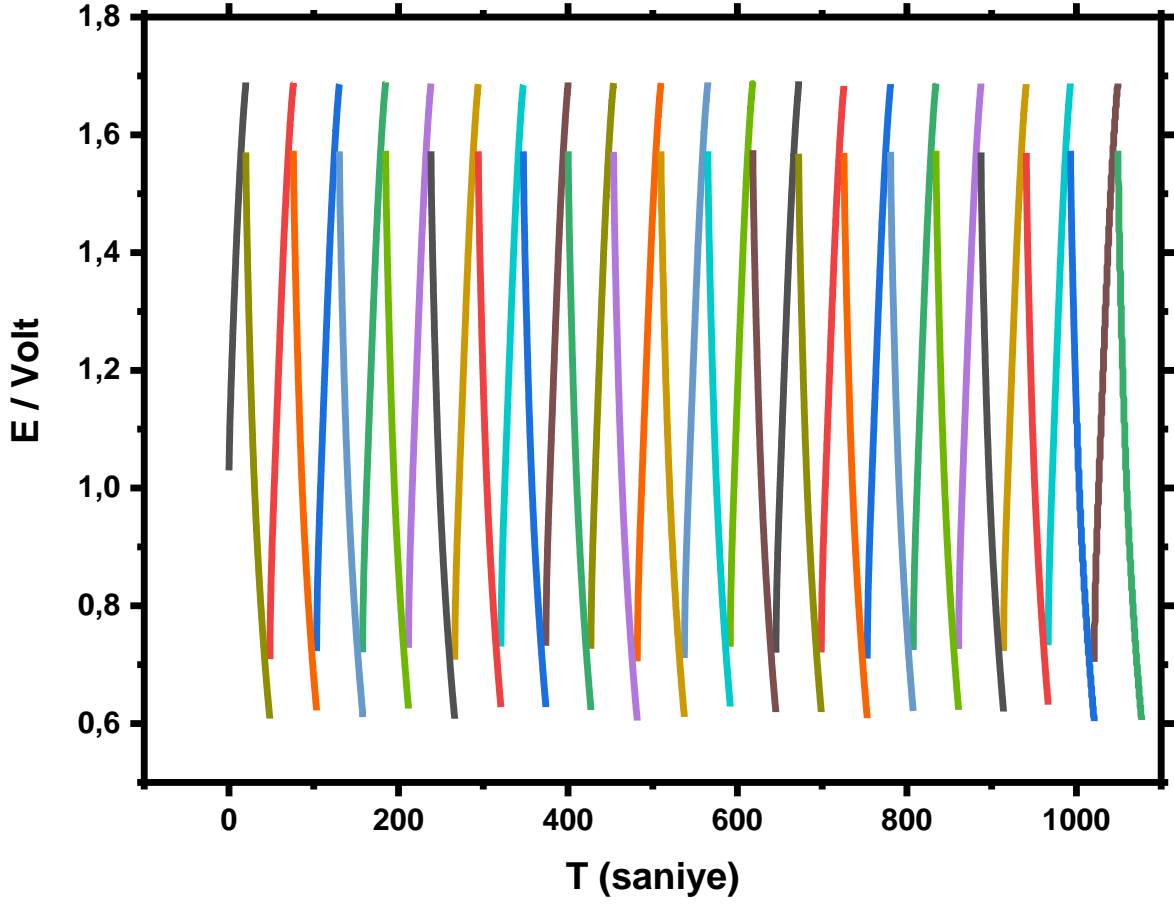
Şekil 4.39. 0,25 M FeCl₂, 0,25 M CrCl₃ ve 0,50 M HCl elektrolitlerinde 0,6 V – 1,2 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



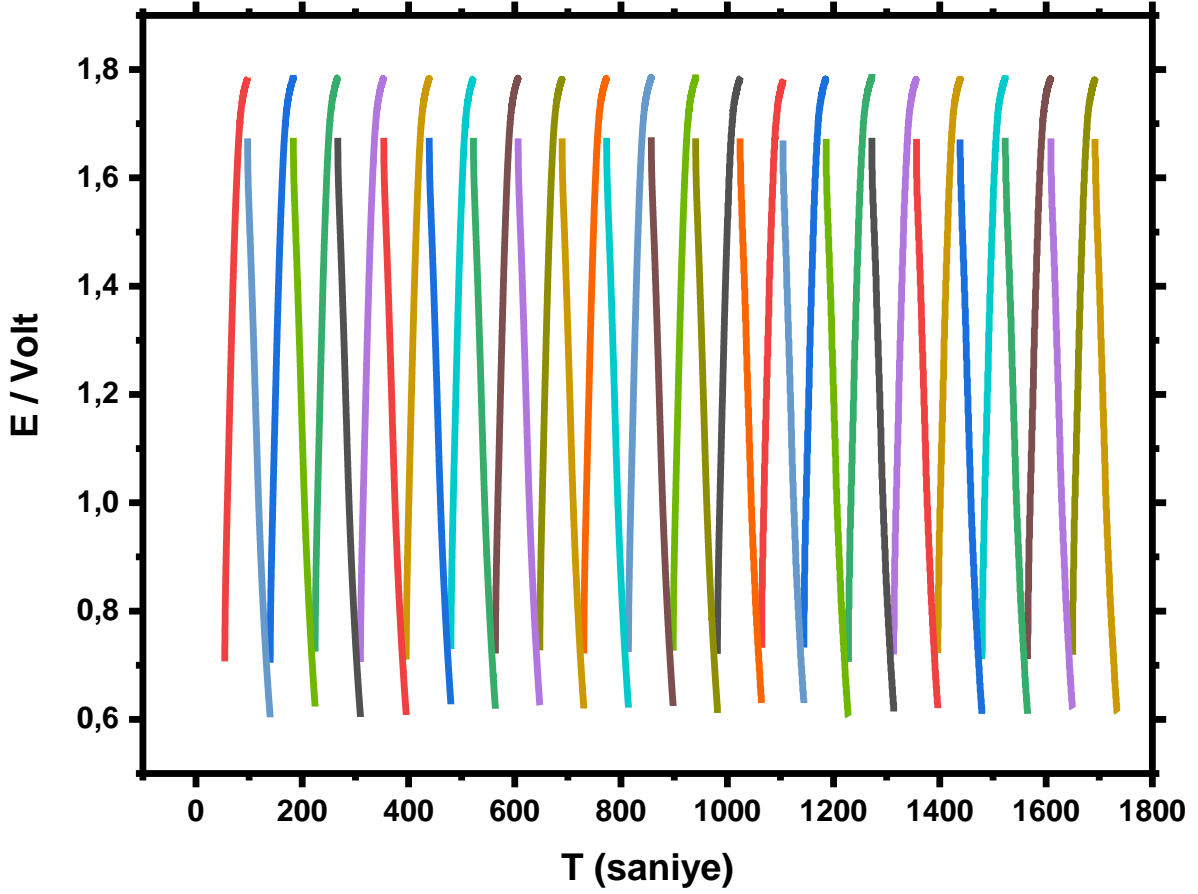
Şekil 4.40. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,4 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



Şekil 4.41. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,6 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



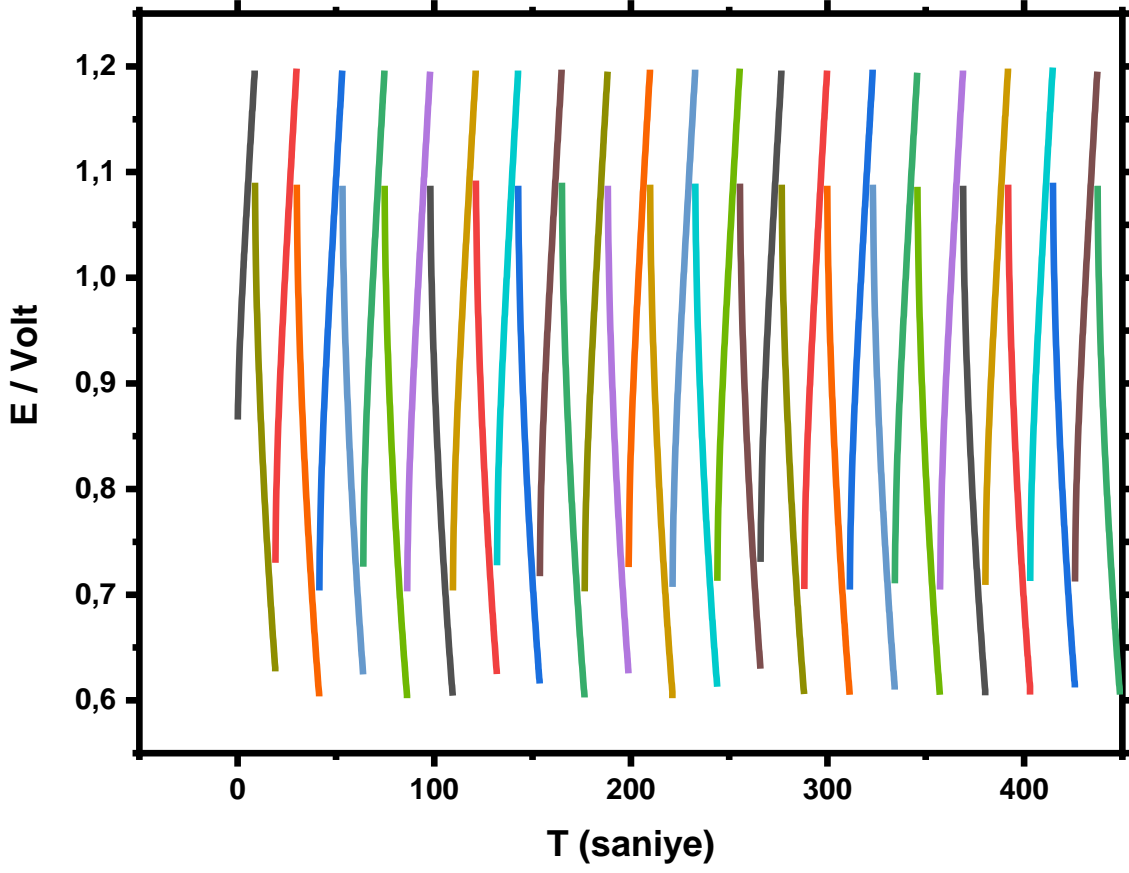
Şekil 4.42. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,7 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



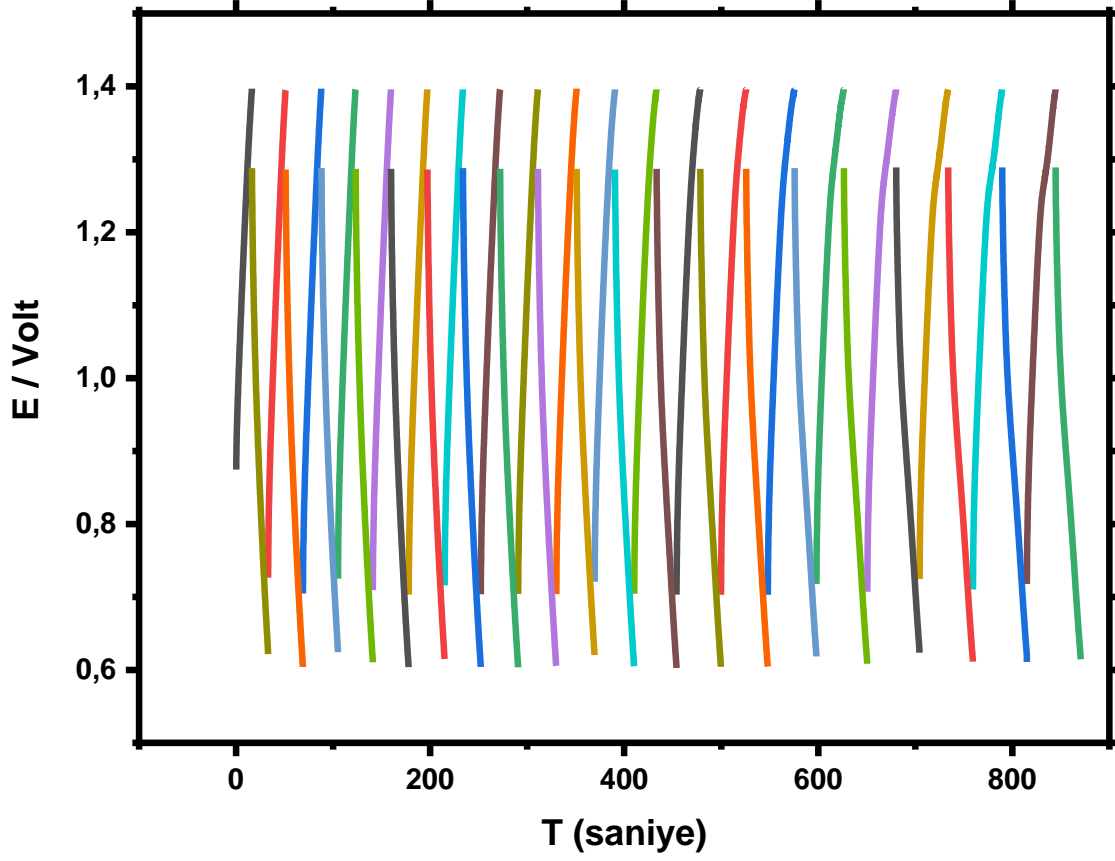
Şekil 4.43. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitlerinde 0.6 V – 1,8 V arasında 100 mA sabit akımda şarjdeşarj performansı

4.2.3. 0,6 Vdeşarj gerilimi sabitken AgCl eklenmiş sistemde şarjdeşarj verileri

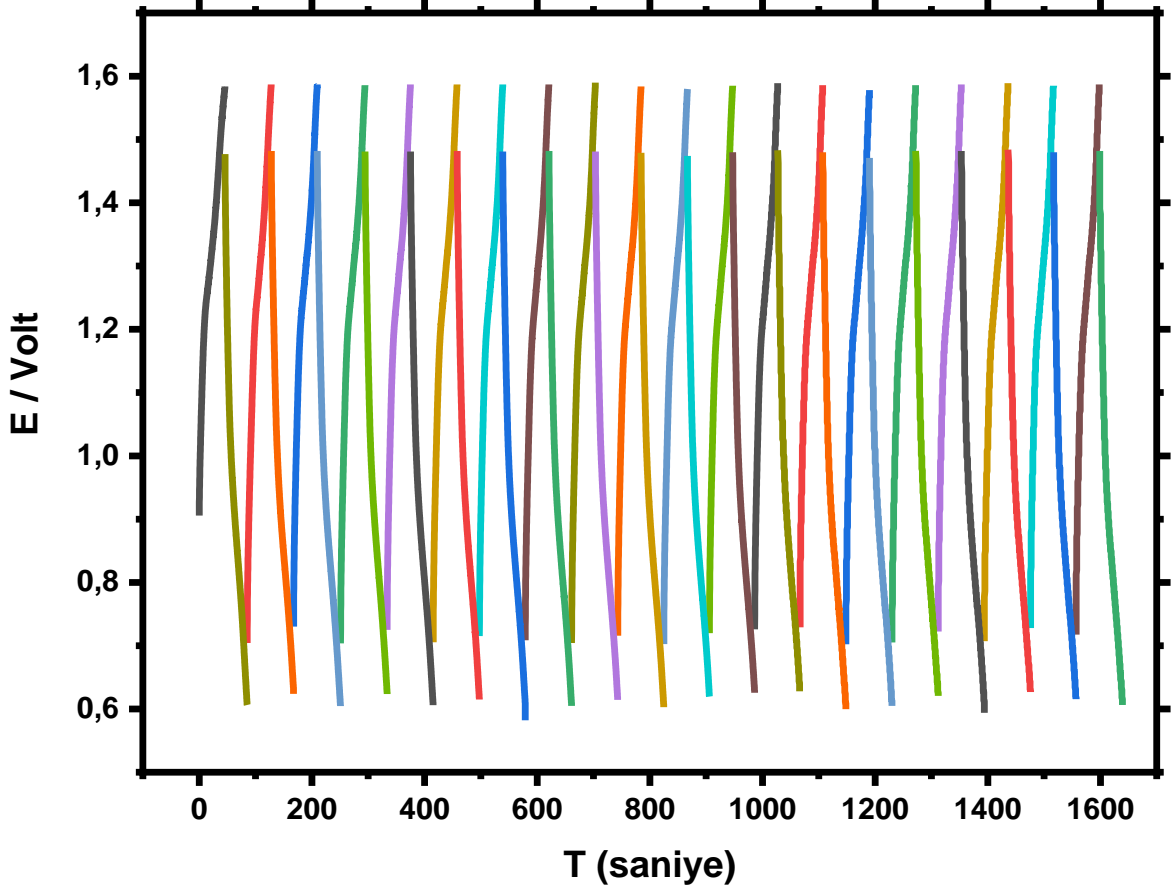
Cam hücre sistemi için ve 2,5 mM AgCl eklenmiş ve sabitdeşarj gerilimi 0,6 V olan sistem için 20 döngü şarjdeşarj süreleri Şekil 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48’de verilmiştir. AgCl eklenmemiş sistemdekine oranla 0,6 V – 1,2 V sınır gerilimlerindeki döngü süresi %6 oranında artarak 425 saniyeden 450’ye çıkmıştır. Şarj gerilimi arttıkça döngü süreleri 1,4 V için %95 artışla 450 saniyeden 880 saniyeye, 1,6 V için %80 artışla 915 saniyeden 1655 saniyeye, 1,8 V için %85 artışla 91,7 V için 1080 saniyeden 2000 saniyeye ve 1,8 V için %161 artışla 1720 saniyeden 4500 saniyeye çıkmıştır. Döngü sürelerinin artışı, sistemin enerji yoğunluğunun artışının bir göstergesidir. Sistemde yalnızca Ag’nin eklenmesi artışa sebep olmuştur. Ancak şarjdeşarj eğrilerinin, bataryaların karakteristiği olan ve nominal gerilimin tanımında yer alan gerilim platosunu içermediği görülmüştür.



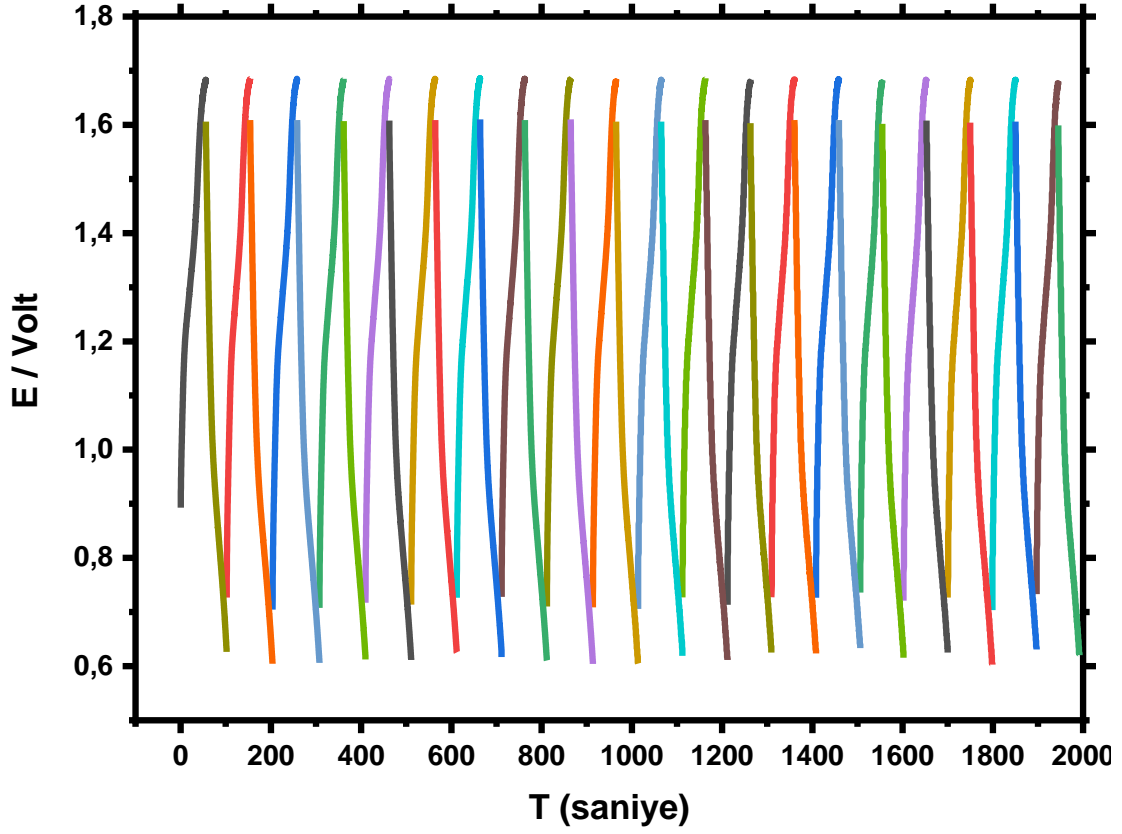
Şekil 4.44. 0.25 M FeCl_2 , 0.25 M CrCl_3 ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,2 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



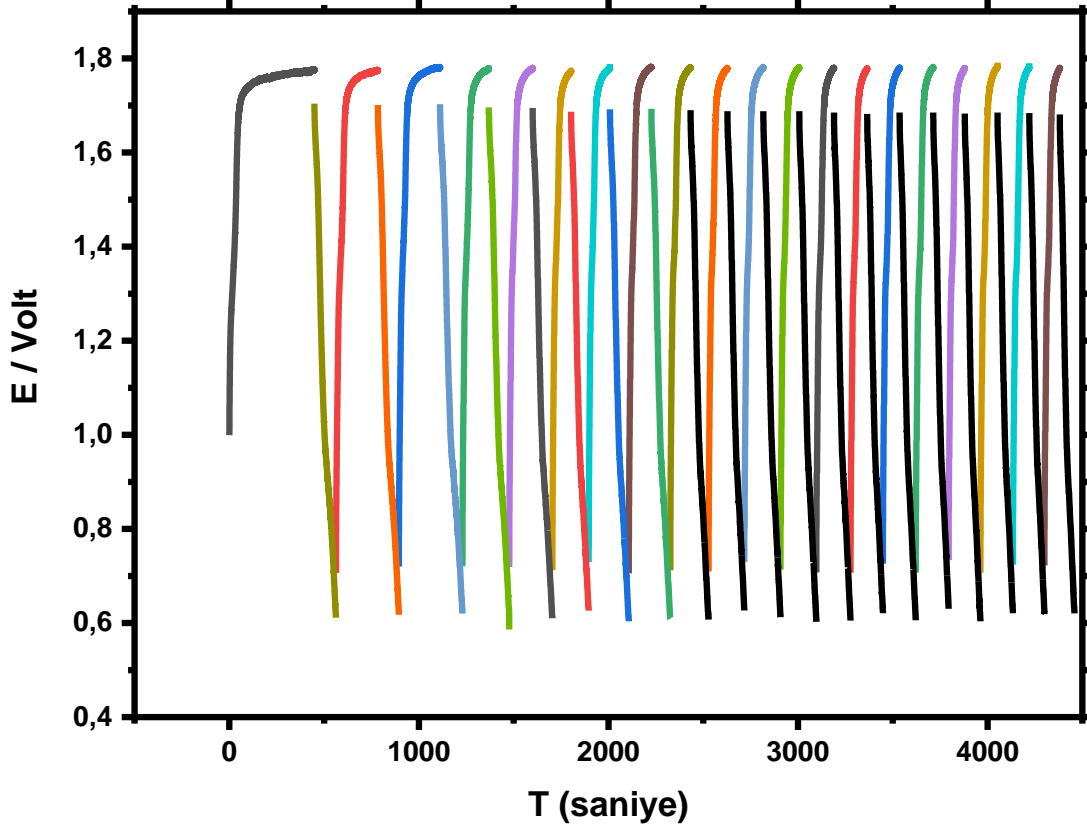
Şekil 4.45. 0.25 M FeCl_2 , 0.25 M CrCl_3 ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,4 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



Şekil 4.46. 0.25 M FeCl_2 , 0.25 M CrCl_3 ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,6 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



Şekil 4.47. 0.25 M FeCl₂, 0.25 M CrCl₃ ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,7 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı



Şekil 4.48. 0.25 M FeCl_2 , 0.25 M CrCl_3 ve 0.50 M HCl elektrolitine 2,5 mM AgCl eklenmesiyle 0.6 V – 1,8 V arasında 100 mA sabit akımda şarj deşarj performansı

4.3. PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Batarya Prototipinde Yapılan Çalışmalar

Cam hücrede alınan veriler, cam hücrenin dizaynından kaynaklanan ve anot katot elektrotunun birbirine oldukça uzak olmasına ve manyetik karıştırıcının pompa ile sirkülasyonu simüle edememesine rağmen bir doğrusallık ve korelasyon içermektedir.

Ancak Şekil 3.3’de görülen düzenek ile sistemin en büyük handikapının, yukarıda değinilen nedenlerden dolayı çözültide yüksek direnç ve konsantrasyon gradientleri olduğu tespit edilmiştir.

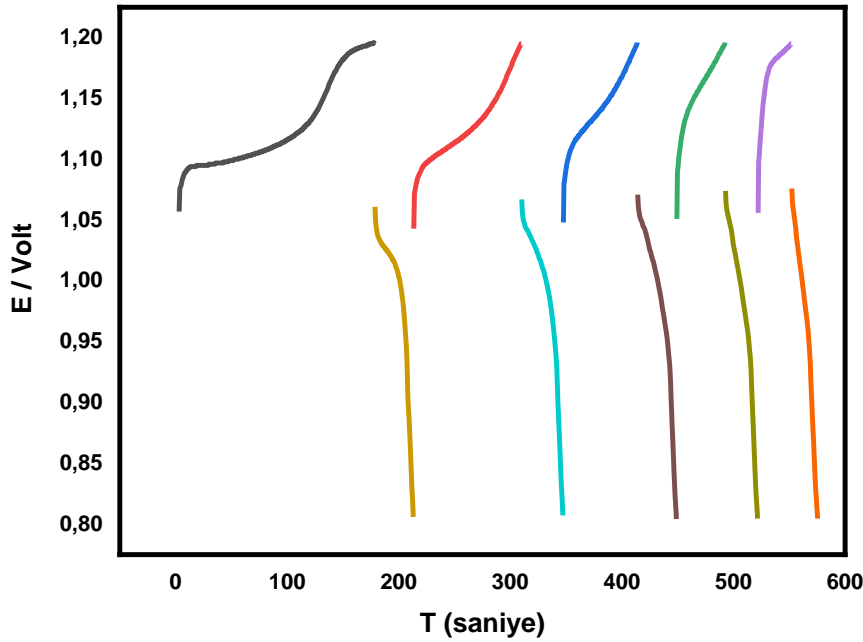
PP düzeneğinde, ticari versiyonları baz alınarak elektrotlar birbirine oldukça yakın tasarlanmış ve sirkülasyon aside dayanıklı pompalar yardımıyla sabit bir akış hızıyla sağlanmıştır. Bu çalışma prototip düzeyinde olduğundan, şarj deşarj verileri esas alınarak optimum elektrolit konsantrasyonu belirleme çalışmaları yapılmış, ardından katalizör etkisi incelenmiş ve son

olarak performansı arttırılmış sistemin şarj/deşarj akımları için sınır belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Cam hücre düzeneğinde yapılan çalışmalar, hem cam hücrenin yapısından kaynaklı direnç ve homojenizasyon problemlerinden hem de Fe-Cr akış bataryasının performans sınırlarının belirlenmesi amacıyla uç değerlerde veri alınmasından dolayı laboratuvar araştırma düzeyinde kalmaktadır. PP düzeneğinde, cam hücrede çalışılan şarj/deşarj gerilim aralıkları ticari versiyonlarına yaklaştırılmış ve ticari beklentileri karşılayacak gereksinimler göz önüne alınarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.3.1. PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası için elektrolit derişimi belirleme

Şekil 4.49’da, anolit, katolit ve asit elektrolitin 0,05 M olduğu şarj sistemi için, 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V gerilimleri arasında 5 şarjdeşarj döngüsü alınmıştır.

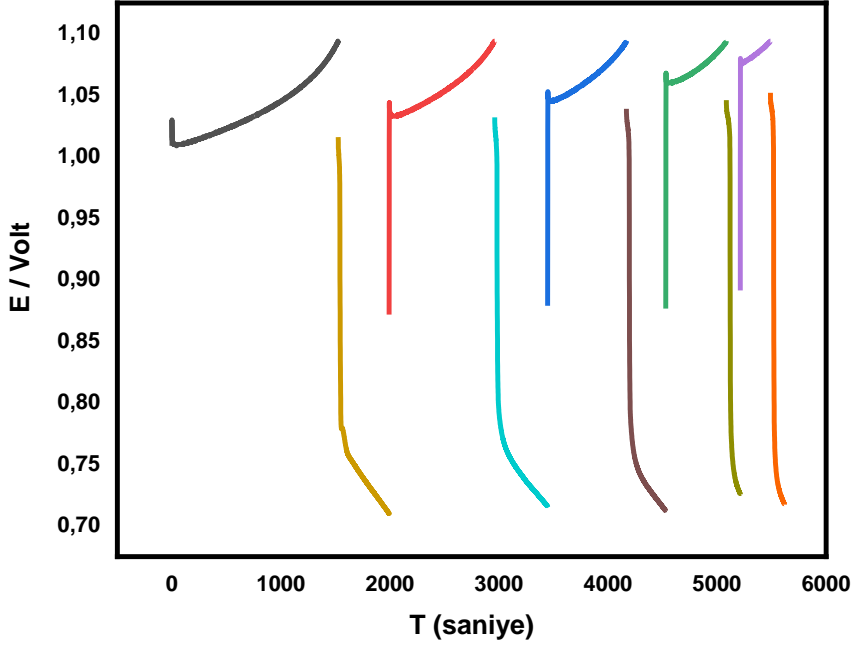


Şekil 4.49. 1,00 M HCl, 0,05 M CrCl₃ ve 0,05 M FeCl₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre Düzeneğinde 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı

Toplam şarjdeşarj döngü süresi, muadili olan cam hücre çalışmalarındaki 20 döngü süresinin de üstüne çıkmış ve 580 saniye olduğu görülmüştür. Sistem dizaynının önemi ve ticari boyuttaki ideal koşullara yaklaşması nedeniyle enerji yoğunluğu değeri 5 döngü için oldukça artış

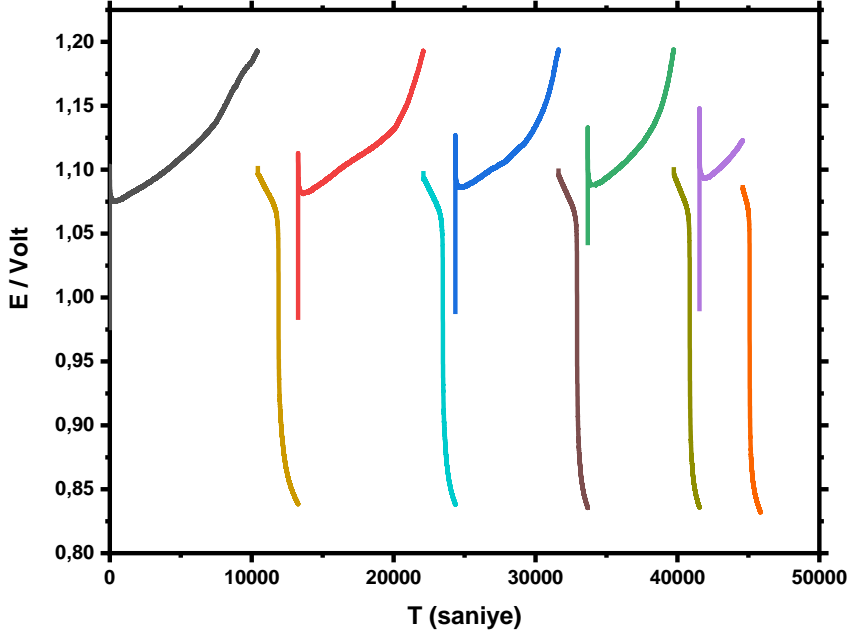
göstermiştir. Ancak ilk döngünün ardından şarjdeşarj gerilimlerin bir platoya erişemediği, dolayısıyla ticari olarak uygun olmayan bir performans tespit edilmiştir.

Şekil 4.50’de, elektrolitler 2 katına çıkartılmıştır. Ancak bu derişim artışı sistemde şarjdeşarj süresinin yaklaşık 10 kat artmasına neden olmuş ve 5 döngülük süre 5550 saniye olarak kaydedilmiştir. Gerilim platosu, şarj için gözlemlenmeye başlarken,deşarj geriliminde hızlı düşüş ve 5 döngü sonrası da döngü süresi azalması burada da gözlemlenmiştir. Şekil 4.49’daki grafikten farklı olarak şarj anında bir çatallanma görülmüştür.



Şekil 4.50. 1,0 M HCl, 0,1 M CrCl₃ ve 0,1 M FeCl₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı

Şekil 4.51’de, elektrolit miktarı başlangıç değerinin 10 katına çıkartılmıştır. Bu grafik için de benzer performans kayıpları gözlemlenmiş ancak 5 şarjdeşarj döngüsünün yaklaşık 80 kat artarak 45500 saniyeye ulaştığı görülmüştür. Bu grafikler, sistem dizaynındaki performans kayıplarının azaltıldığını ancak şarjdeşarj anında tepkime kinetiklerindeki problemlerin devam ettiğini göstermektedir. Şarjdeşarj sürelerinin artışında özellikle şarj süresinin beklenende çok artışı, Cr⁺³’ün indirgenme gerilimine yakın olan hidrojen indirgenme gerilimine ait sinyallerin de gözlemlenebileceğini ve dolayısıyla sistemi şarj etmede kullanılan enerjinin sistemin depoladığı enerjiye eşit olmayabileceğini göstermektedir.

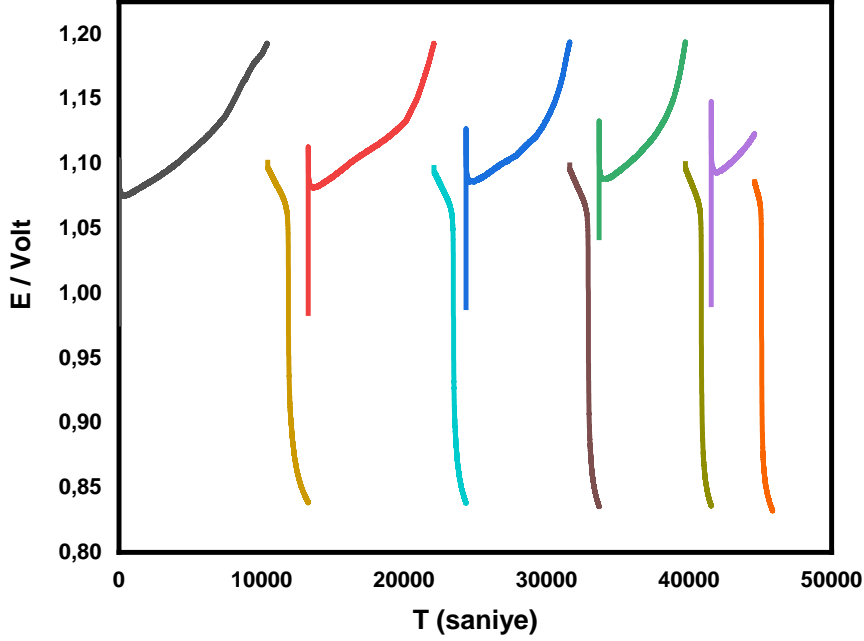


Şekil 4.51. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃ ve 0,5 M FeCl₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarj deşarj performansı

4.3.2. PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası için katalizör derişimi belirleme

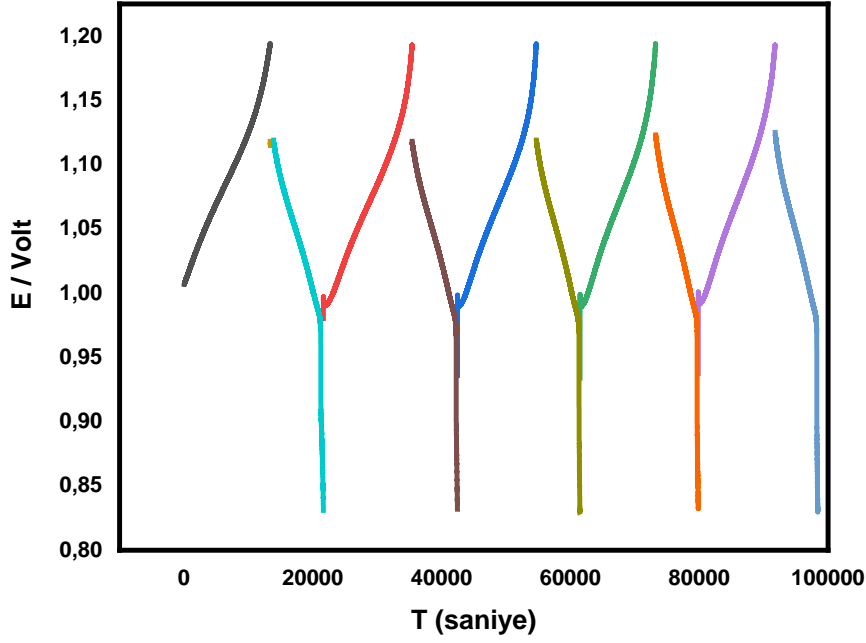
4.3.1’de belirtilen şarj süresinin artışının direk olarak batarya performansına ait olmayabileceği, şarj geriliminin hidrojen indirgenme gerilimine yakın olmasından ötürü bu iki sinyalin birlikte görülme olasılığından ötürü Ag katalizör etkisi incelenirken hidrojen çıkışı göz önüne alınmıştır. Elektrolit derişimleri, 4.3.1’de elde edilen verilerle 0,5 M olarak seçilmiştir.

Şekil 4.52’de katalizör eklenmemiş sistemin ilk 5 döngü süreleri ve şarj/deşarj karakteristiğinin görüldüğü grafik yer almaktadır.



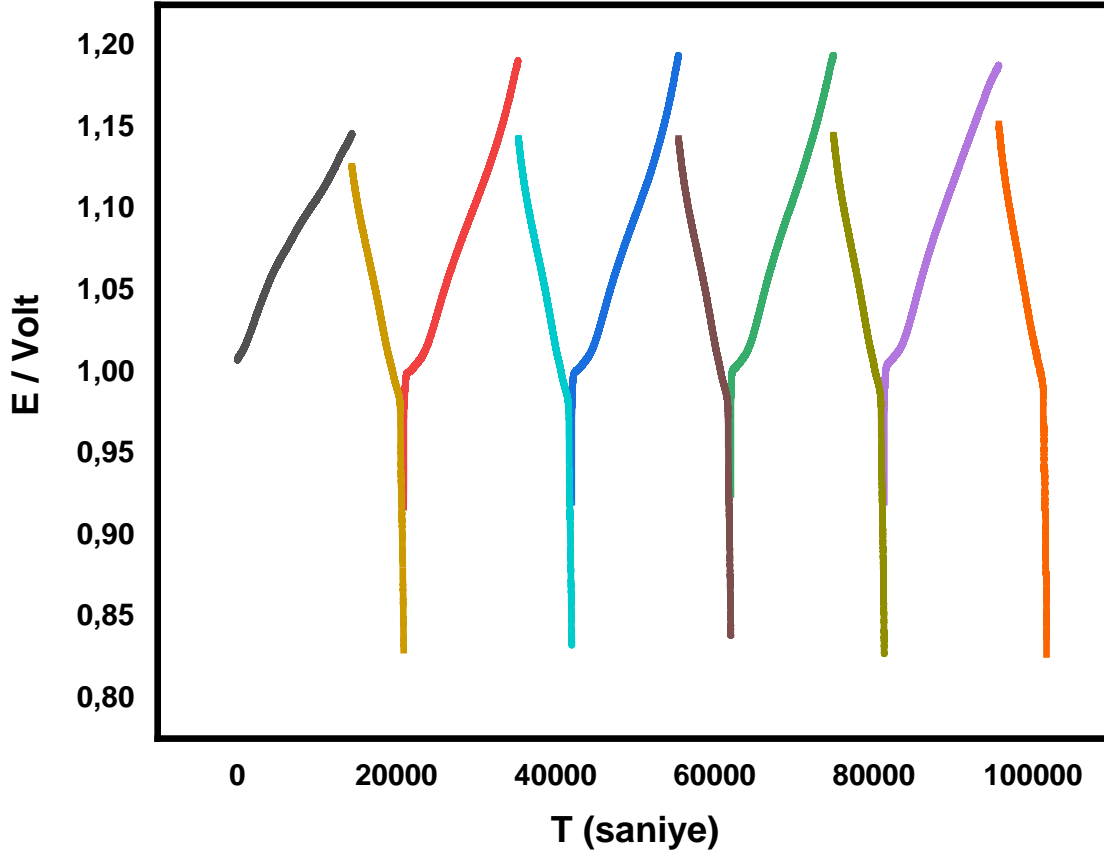
Şekil 4.52. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃ ve 0,5 M FeCl₂ içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı

Şekil 4.53'de, şarjdeşarj döngü süresi, sisteme sadece 5 mM'lık Ag⁺ eklenmesi ile 99.000 saniyeye ulaşmış ve daha önemlisi ilk defa şarjdeşarj eğrileri benzer eğimlerle plato görüntüsü vermeye başlamıştır. Şarj anındaki 100 mV'luk aralık içinde görünen çatallanma piki de 3 mV'a kadar gerilemiştir. Bu miktardaki katalizörün Fe-Cr akış batarya performansına etkisinin oldukça arttığı ve ticari bataryalarda görünen şarjdeşarj karakteristiklerine ulaşılmaya başlandığı görülmüştür.



Şekil 4.53. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 5 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarj deşarj performansı

Şekil 4.54'de Ag⁺ miktarının 10 mM çıkarılarak elde edilen şarj deşarj verileri görülmektedir. 5 döngü süresi 101.700 saniyeye ulaşmıştır. %1'lik bir artışa karşılık gelen bu etki, ticari bataryalarda maliyet etkinlik açısından katalizörün yüksek miktarlarda kullanılmasının gerekmediği anlamına gelmektedir.



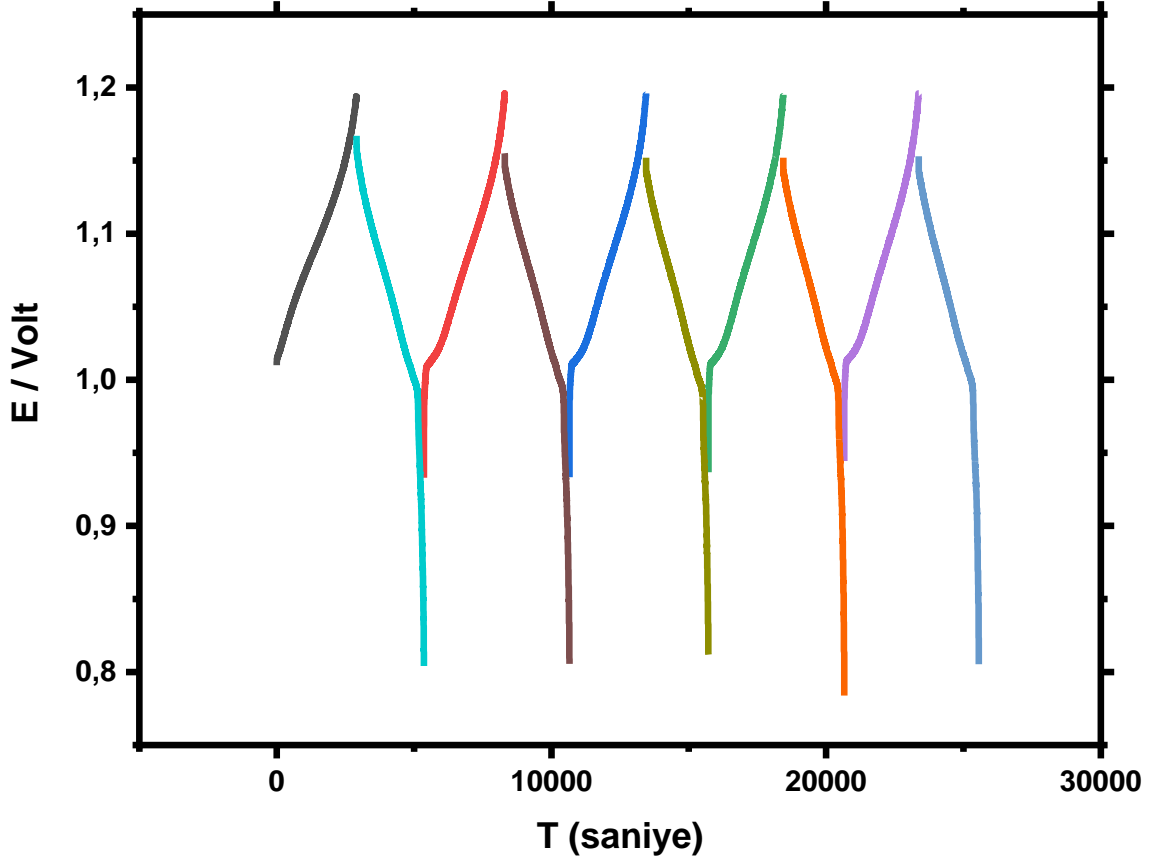
Şekil 4.54. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 100 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarj deşarj performansı

4.3.3. PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası için Şarj/Deşarj Akımı Belirleme

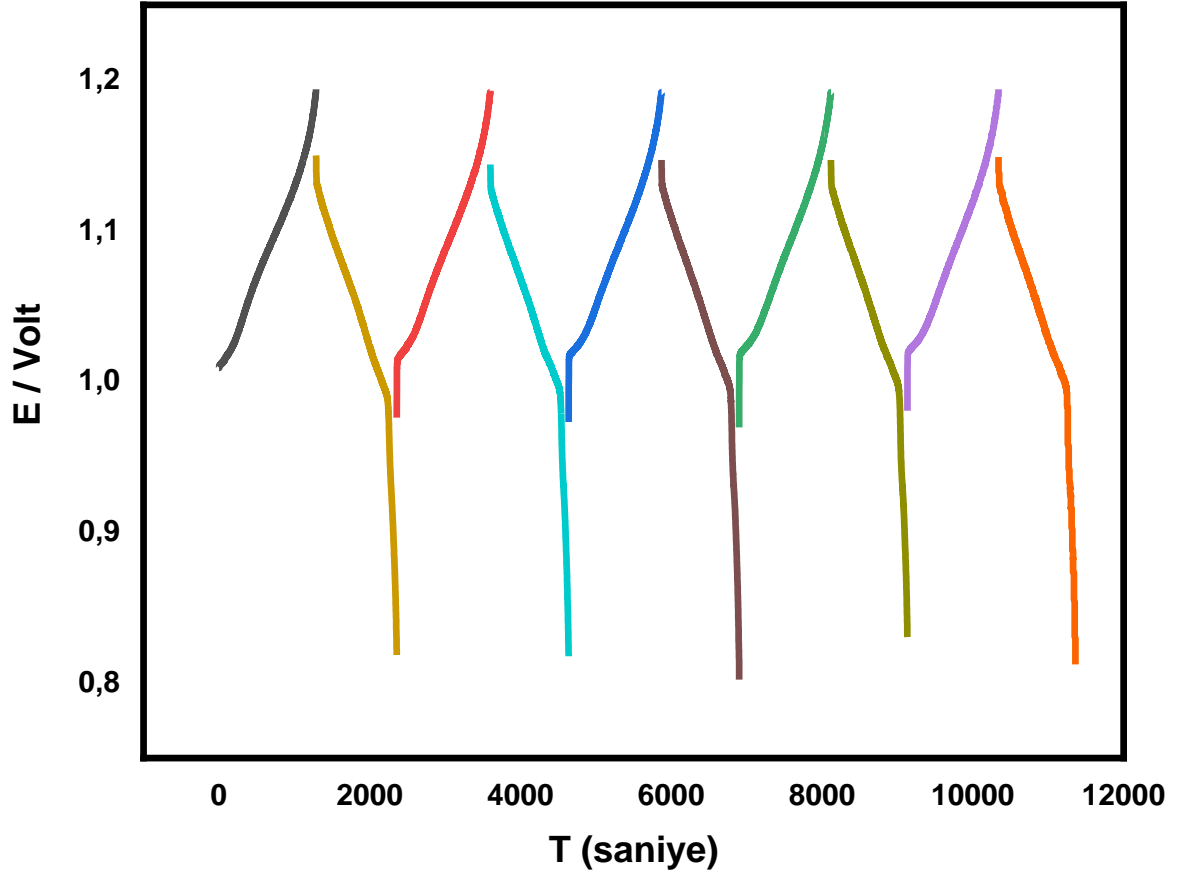
Şarj/Deşarj akımı, enerji depolama uygulamaları için tanımlanan önemli bir parametredir. Şarj hızı, güneş ve rüzgar enerji santralleri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı uygulamalarda sınırlı sürede maksimum enerji depolama için önemli bir parametredir. Aynı şekilde depolanan enerjinin sisteme hızlı olarak arzı hem güç uygulamalarında hem de hızlı devreye giren şebeke sistemlerinde önem arz etmektedir. PP Tek hücre prototipinin, bütün enerji depolama teknolojilerinde olduğu gibi içerdiği komponentler baz alındığında belli bir akım üzerinde raf ömrünün azalacağı tahmin edilmektedir. Ancak prototip akış bataryası, uç sınırlardaki şarj/deşarj performansının açığa çıkarılması için 250, 500, 1000 ve 2000 mA sabit akımda şarj deşarja tabi tutulmuştur.

Şekil 4.54'de 100 mA sabit akımda ve 10 mM Ag⁺ varlığında 5 şarjdeşarj döngüsü için toplam süre 101.700 saniye olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.55'de ise sabit akım 250 mA'e çıkarıldığında toplam şarjdeşarj sürelerinin 25560 saniyeye düştüğü görünmektedir. Bu azalma Şekil 4.56'da 500 mA için 11350 saniyeye, Şekil 4.57'de 1000 mA için 4450 saniyeye düşmüştür. Bu düşüş, batarya şarjdeşarj karakteristiğini değiştirmemiş ve şarjdeşarj platosu ticari bataryalardakine benzer bir yapıyı göstermiştir. Bunun nedeni, batarya gerilimine etki eden elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ve anot ve katot elektrotun elektrolit yüzeyi ile arasındaki potansiyel çift katmanın sahip olduğu denge durumunun hızlı şarj sonucu oluşan aşırı gerilim durumunda transfer edilen iyon miktarını sınırlamasıdır.

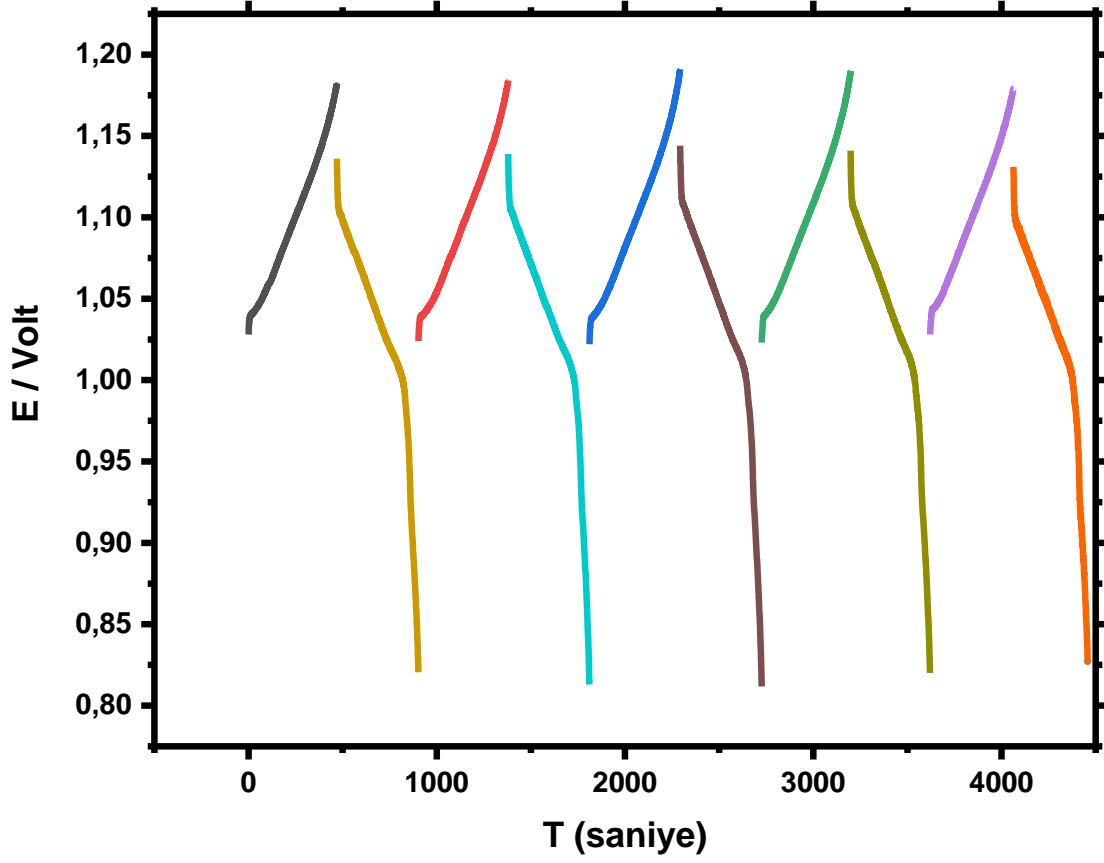
Şekil 4.58'de ise 2000 mA saatlik şarjdeşarj sabit akımı, batarya şarjdeşarj kapasitesini daha kapasitif hale sokmuş ve bataryanın aynı zamanda 5 döngü şarjdeşarj süresi 1050 sn'ye düşmüştür. Bu akım seviyesinde, PP Tek hücre sisteminde sirküle edilen çözeltide aşınmış ve okside olmuş grafit elektrot parçaları da görülmüştür. Bu da bu akım değerinin, bataryanın performansını azaltmasının yanı sıra fiziksel anlamda da bataryayı yıpratıcı bir etken olduğunu göstermiştir.



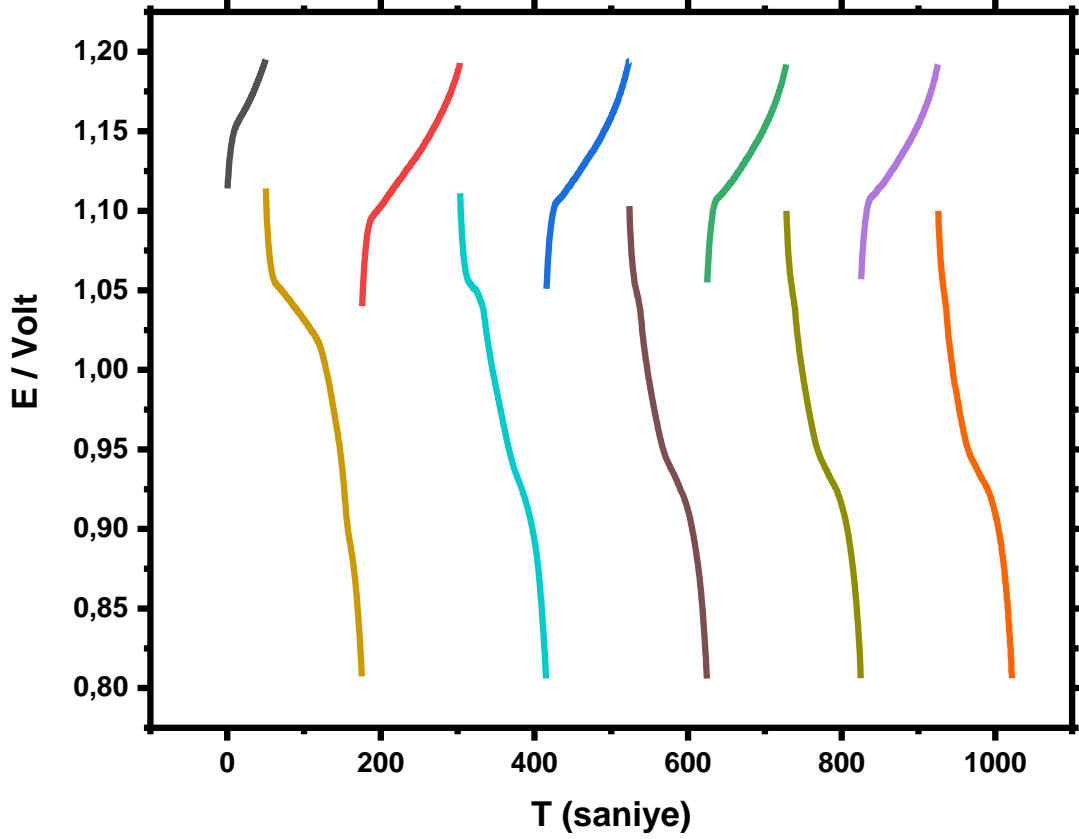
Şekil 4.55. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 250 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarj deşarj performansı



Şekil 4.56. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzenğinde 500 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarj deşarj performansı



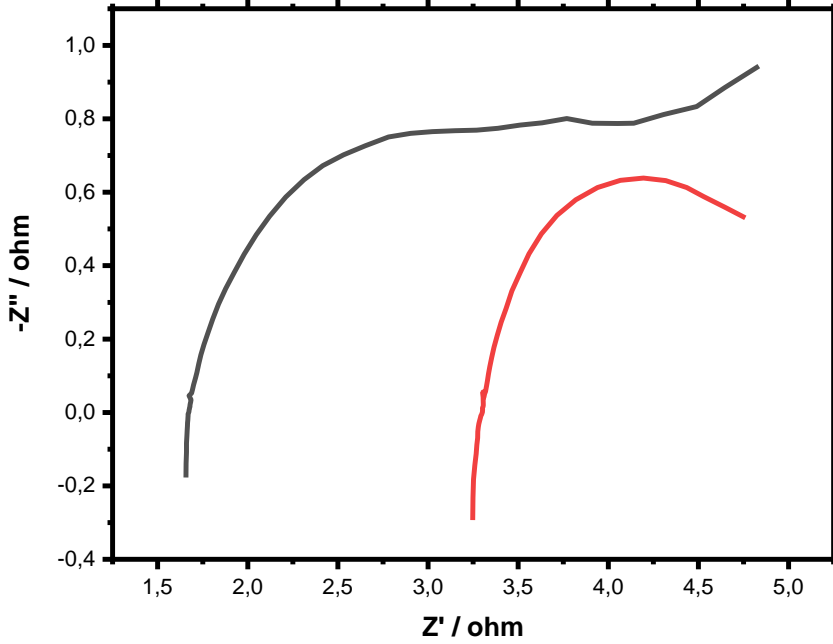
Şekil 4.57. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 1000 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarj deşarj performansı



Şekil 4.58. 1,0 M HCl, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 10 mM AgCl içeren elektrolitin PP Tek Hücre düzeneğinde 2000 mA sabit akımda 0,8 V – 1,2 V arasında şarjdeşarj performansı

4.3.4. PP Tek Hücre Fe-Cr Akış Bataryası Elektrokimyasal Empedans Ölçümleri

PP Tek hücre sisteminde elde edilen şarjdeşarj verileri ışığında, sistemin kapasitesinin, Ag katalizörü varlığında artış gösterdiği görünmüştür. Bu etkinin, elektrot yüzeyindeki elektroaktifliğin ve iletkenliğin artışı ile sağlandığı düşünülmektedir. Bu kapsamda, 0,5 M CrCl₃, 0,5 M FeCl₂ ve 1 M HCl içeren çözeltide grafit elektrot üzerinde alınan empedans verileri ile 5 mM Ag⁺ eklenmiş çözeltideki aynı elektrodun empedans verileri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.59).



Şekil 4.59. PP Tek hücre düzeneğinde elektrokimyasal Ag biriktirilmemiş SpGr elektrotun ve elektrokimyasal Ag biriktirilmiş SpGr elektrotun Nyquist eğrileri

Gamry EChem Analyst yazılımı kullanılarak, daha önce belirlenmiş olan (Ek.1 Şekil 7.1’de belirtilen eşdeğer devre modeli, $R_1(Q_1(R_2(Q_2(R_3))))$) eşdeğer devre modeli kullanılarak ve curve fitting metodu ile de Chi Square değerleri hesaplanarak 1000’de birlik hata mertebesindeki eşdeğer devre modeli doğrulanmıştır. Bu sisteme göre alınan veriler eşdeğer devre modeli ile yapılan eğri uydurma yöntemi sonucu Çizelge 4.4’de yer almaktadır.

Eşdeğer Devre Modeli $R(Q(R(Q)))$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_3 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_T / \Omega \text{ cm}^2$	G.O.F / Çakışma χ^2
Ticari Kompozit SpGr elektrot (PP Tek Hücre)	3,283	2,03E-05	19,2	3,25E-01	2,337	24,82	4,36E-04
Ticari Kompozit Ag kaplı SpGr elektrot (PP Tek Hücre)	1,666	2,29E-01	0,006	1,99E+01	1,818	3,491	5,53E-04

Çizelge 4.4. Ticari Kompozit SpGr elektrot (PP Tek Hücre) ile Ticari Kompozit Ag kaplı SpGr elektrot (PP Tek Hücre) için Nyquist eğri çakıştırmaya yoluyla elde edilen empedans verileri

5. YORUM

- Fe-Cr Redoks Akış Bataryalarının elektrokimyasal karakterizasyon, kararlılık ve şarj /deşarj performanslarının iyileştirilmesi amacı ile öncelikle üç elektrotlu yarı hücre çalışmaları ardından ayrı iki rezervuarlı cam hücre çalışmaları son olarak da PP kaskat tek hücre düzeneğinde incelemeler yapılmıştır.
- Üç elektrotlu düzenekte Dönüşümlü Voltametri (CV), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Kontrollü Potansiyometrik Kulometri (CPC) elektrokimyasal yöntemleri, alternatif karbon bazlı elektrot malzemeler ile (GC, SpGr, StGr) alternatif elektrolitlerin (H_2SO_4 , CH_3COOH , CH_3SO_3H) belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu yarı hücre çalışmalarında öncelikle konvansiyonel olarak kullanılan HCl asit dışındaki asitler seçilmiştir. H_2SO_4 'de yapılan çalışmalarda $Cr_2(SO_4)_3$, $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ bileşiklerinin çözünürlüğünden kaynaklanan problemler görülmüştür. CH_3COOH elektrolitinde ise yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında çözelti iletkenliğinin elektroliz için yeterince yüksek olmadığı görülmüştür. Dönüşümlü voltametride en iyi sonuç CH_3SO_3H 'da alınmıştır. Sonuç olarak CH_3SO_3H elektrolit olarak SpGr ise karbon bazlı elektrolit olarak uygun bulunmuştur. CH_3SO_3H 'in iyi performans göstermesinin nedeni, pek çok metalde olduğu gibi Cr'un da elektrolit içinde yüksek çözünürlüğe sahip olması ve metal iyonlarının bu elektrolitte kararlı yapıda olmasıdır. SpGr ise StGr'den çok farklı olmamakla birlikte kütle ve akış aktarımlarının poröz yapısından ötürü enerji verimliliği ve kapasite konusunda daha iyi performans ortaya koyduğu değerlendirilmektedir.
- Fe-Cr RAB kapsamında yapılan çalışmalar her ne kadar katodik bölgede yoğunlaşsa da sistemde yaşanan iyon geçişlerinin ve ticari ürünlerde tank dengeleme uygulamasının olmasından dolayı anodik tarafta elektrotların uygunluğu için elektrokimyasal inceleme gerçekleştirilmiştir. Pt, RuIr kaplı Ti ve GrPt disk elektrotları ile yapılan incelemelerde bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerinin oldukça düşük değerlerde olmasından dolayı katodik bölgede kullanılmamıştır. Şarj edilmiş sistemin simüle edilebilmesi için $Cr^{+3/+2}$ karışımı kullanıldığında ise tüm elektrotların elektrokimyasal indirgenme yükseltgenme performansının azaldığı ancak SpGr'de bu azalmanın diğerlerine oranla 2 kat olduğu görülmüştür. Kullanılan elektrotların ticari olarak SpGr'ye oranla pahalı olması ve

elektrolitlere asit eklendiğinde hidrojen çıkışı olacağı için bu elektrotların kullanımının uygun olmadığı değerlendirilmiştir.

- Katalizör olarak kullanılacak metaller için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrometresi yöntemleriyle performans değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir. Ancak $Cr^{+3/+2}$ indirgenme yükseltgenme piklerinin kolaylıkla izlenmesi amacıyla öncelikli olarak asitsiz 1,0 M $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ elektroliti kullanılmıştır. Bu amaçla Pt, Au, Pd, Ti, Cu ve Ag disk elektrotları kullanılmıştır. En iyi performans Ag elektrotla elde edilmiştir. SpGr elektrot üzerine elektrokimyasal biriktirilmiş Ag ile SpGr elektrodunun akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Elektrokimyasal empedans ölçümleri ile de elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr'ın iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir.
- SpGr üzerine elektrokimyasal Ag biriktirme işlemi için dönüşümlü voltamogram alındıktan -0,5 V indirgenme gerilimi belirlenmiş ve biriktirme miktarı süre ile optimize edilmiştir. 30, 60, 120 ve 300 saniyelik biriktirme sonucunda elektrokimyasal performans dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans yöntemiyle belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 60 ve 120 saniye biriktirmenin birbirinden farkı olmadığı, 300 saniye biriktirmenin ise elde edilen performansla karşılaştığında en optimum sonuç olmadığı değerlendirilmiştir. Optimum değer 60 saniye olarak belirlenmiştir. Biriktirmenin tayini için XRD ve SEM-EDX-EDX Haritalama metotları kullanılmış ve Ag birikiminin süre ile ilişkisi SEM ile belirlenmiş, nanopartiküllerle birlikte dendritik yapıda Ag metalinin biriktiği SEM haritalamada gözlenmiştir. Elde edilen XRD verilerinden grafit elektrot yüzeyinde Ag metalinin biriktirildiği ayrıca gözlenmiştir.
- Şarj/deşarj testlerinin yapılabilmesi amacıyla ayrı iki rezervuarlı cam hücre düzeneğinde çalışmalar devam etmiştir. Cam hücre çalışmalarında elde edilen şarjdeşarj eğrileri tipik bir redoks akış bataryasından elde edilen eğrilerden uzak olmuştur. Ancak şarj/deşarj potansiyelleri limitleri belirleme çalışmaları yine de gerçekleştirilmiştir. Şarj/deşarj eğrilerindeki uygun sonuç elde edilememesinin en büyük nedeni, iki rezervuar arasındaki mesafenin, büyük IR düşüşlerine neden olacak kadar fazla olması, her bir rezervuar altında yer alan manyetik karıştırıcıların homojen ve kararlı bir karıştırma sağlayamaması ve dolayısıyla elektrot çevresinde derişim gradientleri ve difüzyon engellemesi nedenleri ile akım yoğunluğunun düşük olması, sistemin şarj edilememesidir. Cam hücre çalışmaları sonucunda şarj/deşarj gerilimleri 0,8 V – 1,2 V gerilim aralığında seçilmiştir.

- Hücre tasarımı sorunlarında fazla etkilenmemek ve sistemin şarj/deşarj performansını değerlendirmek için PP kaskat içerisinde tek hücreli redoks akış bataryası dizayn edilmiştir. PP ve conta parçalarının işlenmesi ile elektrot yüzeyindeki kanalların işlenmesi, bağlantı ekipmanları ve pompa kurulumu, birleştirilmesi ve sistemin kurulumu ile dizaynı kendi laboratuvarlarımızda gerçekleştirilmiştir. Sistemde sızdırmazlık sağlanarak önce AgCl ekmeden ve ardından AgCl eklenerek SpGr bipolar elektrotların şarj/deşarj performansları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlarda 5 mM'lık AgCl çözeltisinin eklenmesi ile elde edilen kaplama sonrası 5 döngülük şarj/deşarj süresi AgCl'süz sisteme göre yaklaşık iki kat artmış ve öncesinde 47.000 saniye olan şarj/deşarj süresi 99.000 saniyeye çıkmıştır. 10 mM AgCl eklenmesi ise yalnızca 2.000 saniyelik bir süre artışına neden olmuştur. Elde edilen sonuç, elektrokimyasal empedans ölçümlerinde alınan verilerle desteklenmiş ve iletkenliğin artışı ve elektrot direncinin azaldığı tespit edilmiştir.
- Türkiye'de krom hem cevher olarak hem de düşük karbonlu ferrokrom halinde işlenerek üretilebilmektedir. Türkiye, halen Dünya'daki mevcut krom üreticileri içinde dördüncü büyük üretici konumundadır.
- Sonuç olarak bu çalışmada, FeCr RAB teknolojisinde darboğaz oluşturan düşük katodik akım yoğunluğu değerlerinin artırılması amacıyla katolite AgCl eklenmesi yoluyla şarj/deşarj esnasında katot yüzeyinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmesi sağlanmıştır. Nano ve mikron boyutlarındaki Ag'ün katalitik etkisi ile de katodik akım yoğunluğunun 8 kat arttırdığı görülmüştür. FeCr RAB bataryalarında kritik bir problem olan katodik akım yoğunluğu, AgCl katkısı ile artırılmıştır. Katolite eklenen AgCl ile şarj/deşarj verimliliği %47 - %87 arası artış göstermiş ve bu artış PP kaskatlı tek hücre düzeneğinde akım yoğunluğu artırılarak elde edilmiştir. Ancak akım yoğunluğu arttıkça 5 şarj/deşarj döngü süreleri azalmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] A. Altınay, Kurşun Dioksit'in Karbon Esaslı Elektrotlar Üzerine Kurşun (II) Çözeltileri İçinde Elektrokimyasal Biriktirilmesi, Hacettepe, 2014, pp. 95.
- [2] R. Amirante, E. Cassone, E. Distaso, P. Tamburrano, Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies, *Energy Conversion and Management*, 132 (2017) 372-387.
- [3] M. Sterner, I. Stadler, *Handbook of Energy Storage*, 2019.
- [4] L.A.S.-M. Simon Montoya-Bedoya, Esteban Garcia-Tamayo and Hader V. Martínez-Tejada, A Circular Economy of Electrochemical Energy Storage Systems: Critical Review of SOH/RUL Estimation Methods for Second-Life Batteries, *Green Energy and Environment*, (2020) 21.
- [5] E.P.L.R. C.-H. Bae a, R.A.W. Dryfe Chromium redox couples for application to redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, 48 (2002) 9.
- [6] B. Huskinson, M.P. Marshak, C. Suh, S. Er, M.R. Gerhardt, C.J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R.G. Gordon, M.J. Aziz, A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery, *Nature*, 505 (2014) 195-198.
- [7] K. Lin, Q. Chen, M.R. Gerhardt, L. Tong, S.B. Kim, L. Eisenach, A.W. Valle, D. Hardee, R.G. Gordon, M.J. Aziz, M.P. Marshak, Alkaline quinone flow battery, *Science*, 349 (2015) 1529-1532.
- [8] B. Yin, Z. Li, W. Dai, L. Wang, L. Yu, J. Xi, Highly branched sulfonated poly(fluorenyl ether ketone sulfone)s membrane for energy efficient vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 285 (2015) 109-118.
- [9] K. Gong, X. Ma, K.M. Conforti, K.J. Kuttler, J.B. Grunewald, K.L. Yeager, M.Z. Bazant, S. Gu, Y. Yan, A zinc–iron redox-flow battery under \$100 per kW h of system capital cost, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 2941-2945.

- [10] V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, W. Wang, B. Li, G. Coffey, E. Thomsen, G. Graff, P. Balducci, M. Kintner-Meyer, V. Sprenkle, Cost and performance model for redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 247 (2014) 1040-1051.
- [11] B.S. Jayathilake, *Electrochemical Pathways For Sustainable Energy Storage and Energy Conversion*, FACULTY OF THE USC GRADUATE SCHOOL UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA, 2019.
- [12] C.K. Das, O. Bass, G. Kothapalli, T.S. Mahmoud, D. Habibi, Overview of energy storage systems in distribution networks: Placement, sizing, operation, and power quality, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91 (2018) 1205-1230.
- [13] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, *Applied Energy*, 137 (2015) 511-536.
- [14] R.S. Tobias Schmidt, *Energiespeicherung: Wie könne private Investitionen und Innovation gefördert werden?*, D-GESS, 2016.
- [15] M. Killer, M. Farrokhseresht, N.G. Paterakis, Implementation of large-scale Li-ion battery energy storage systems within the EMEA region, *Applied Energy*, 260 (2020).
- [16] S.P. Badwal, S.S. Giddey, C. Munnings, A.I. Bhatt, A.F. Hollenkamp, Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies, *Front Chem*, 2 (2014) 79.
- [17] C. Zhang, Y.-L. Wei, P.-F. Cao, M.-C. Lin, Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 3091-3106.
- [18] S. Padmajan Sasikala, G.H. Jeong, T. Yun, S.O. Kim, A perspective on R&D status of energy storage systems in South Korea, *Energy Storage Materials*, 23 (2019) 154-158.
- [19] J. Cho, S. Jeong, Y. Kim, Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 48 (2015) 84-101.

- [20] S. B, K. P, Large scale electrical energy storage systems in India- current status and future prospects, *Journal of Energy Storage*, 18 (2018) 112-120.
- [21] S. Koochi-Fayegh, M.A. Rosen, A review of energy storage types, applications and recent developments, *Journal of Energy Storage*, 27 (2020).
- [22] D. Kucevic, B. Tepe, S. Englberger, A. Parlikar, M. Mühlbauer, O. Bohlen, A. Jossen, H. Hesse, Standard battery energy storage system profiles: Analysis of various applications for stationary energy storage systems using a holistic simulation framework, *Journal of Energy Storage*, 28 (2020).
- [23] A. Rufer, *Energy Storage Systems and Components*, CRC Press 2018.
- [24] J.L. Barton, J.D. Milshtein, J.J. Hinricher, F.R. Brushett, Quantifying the impact of viscosity on mass-transfer coefficients in redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 399 (2018) 133-143.
- [25] Z. Yang, J. Zhang, M.C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Electrochemical energy storage for green grid, *Chem Rev*, 111 (2011) 3577-3613.
- [26] Y. Shi, C. Eze, B. Xiong, W. He, H. Zhang, T.M. Lim, A. Ukil, J. Zhao, Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review, *Applied Energy*, 238 (2019) 202-224.
- [27] M. Park, J. Ryu, W. Wang, J. Cho, Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies, *Nature Reviews Materials*, 2 (2016).
- [28] E. Corporation, Demonstration of ENERVAULT Iron-Chromium Redox Flow Battery, Energy Research and Development Division, EnerVault Corporation, 2015, pp. 53.
- [29] R.M. Darling, K.G. Gallagher, J.A. Kowalski, S. Ha, F.R. Brushett, Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 3459-3477.

- [30] R. Chen, S. Kim, Z. Chang, Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications, Redox - Principles and Advanced Applications 2017.
- [31] A.Z. Weber, M.M. Mench, J.P. Meyers, P.N. Ross, J.T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, Journal of Applied Electrochemistry, 41 (2011) 1137-1164.
- [32] P. Vanýsek, V. Novák, Redox flow batteries as the means for energy storage, Journal of Energy Storage, 13 (2017) 435-441.
- [33] X.L. Huamin Zhang, and JiuJun Zhang, Redox Flow Batteries Fundamentals and Applications, CRC Press 2018.
- [34] D. Pletcher, R. Wills, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(ii), Physical Chemistry Chemical Physics, 6 (2004).
- [35] B.R. Chalamala, T. Soundappan, G.R. Fisher, M.R. Anstey, V.V. Viswanathan, M.L. Perry, Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective, Proceedings of the IEEE, 102 (2014) 976-999.
- [36] D.G. Kwabi, Y. Ji, M.J. Aziz, Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review, Chem Rev, (2020).
- [37] G.C. M. Lopez-Atalaya, J. R. Perez, J. L. Vazquez* and A. Aldaz, Optimization studies on a Fe/Cr redox flow battery, Journal of Power Sources,, (1991) 8.
- [38] C.Y. Yang, Catalytic electrodes for the Redox Flow Cell energy storage device, Journal of Applied Electrochemistry, 12 (1982) 425-434.
- [39] D.S. Cheng, The Influence of Thallium on the Redox Reaction $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, Journal of The Electrochemical Society, 132 (1985) 269.
- [40] C.D. Wu, A Bismuth-Based Electrocatalyst for the Chromous-Chromic Couple in Acid Electrolytes, Journal of The Electrochemical Society, 133 (1986) 2109.

- [41] N.H. Hagedorn, Nasa redox storage system development project, (1984).
- [42] Y.K. Zeng, T.S. Zhao, L. An, X.L. Zhou, L. Wei, A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage, *Journal of Power Sources*, 300 (2015) 438-443.
- [43] H. Zhang, N. Chen, C. Sun, X. Luo, Investigations on physicochemical properties and electrochemical performance of graphite felt and carbon felt for iron-chromium redox flow battery, *International Journal of Energy Research*, 44 (2020) 3839-3853.
- [44] C.Y. Sun, H. Zhang, Investigation of Nafion series membranes on the performance of iron-chromium redox flow battery, *International Journal of Energy Research*, (2019).
- [45] P.S.F.a.R.W. Watts, A Mathematical Model for the Iron Chromium Redox Battery, *J. Electrochem. Soc.*, (1984) 9.
- [46] M. Sperling, Chromium☆, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering 2014.
- [47] B. Bozkurt, Kromun Zenginleştirme Tesis Atıklarından Geri Kazanımında Knelson Gravite Konsantratörün Etkisi Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2017, pp. 61.
- [48] S.C. Kirti Shekhawat, and Bhumika Joshi, Chromium Toxicity and its Health Hazards, *International Journal of Advanced Research Volume 3* (2015) 7.
- [49] R.A. Anderson, N.A. Bryden, M.M. Polansky, Lack of toxicity of chromium chloride and chromium picolinate in rats, *J Am Coll Nutr*, 16 (1997) 273-279.
- [50] N. Koleli, A. Demir, Chromite, *Environmental Materials and Waste* 2016, pp. 245-263.
- [51] A.M. KILIÇ, Adana Yöresi Krom Potansiyeli ve Ferrokrom Tesisi Kullanılabilirliğinin Önemi, (2015) 18.
- [52] T.M.M. Odası, Krom Çalıştayı, in: M. Yılmaz (Ed.), TMMOB, 2018, pp. 165.

- [53] C.D. Yahya Çiftçi, A. Olcay Çolakoğlu, İlhan Odabaşı, Türkiye Krom Envanteri (2 Cilt), MTA Genel Müdürlüğü, Envanter Serisi-205 (2017).
- [54] W. Page, Eti Maden Ferrokrom İşletmesi, 2020.
- [55] Y.K. Zeng, T.S. Zhao, X.L. Zhou, J. Zou, Y.X. Ren, A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of iron-chromium redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 352 (2017) 77-82.
- [56] G.H. Abbas A. Akhil, Aileen B. Currier, DOE/EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA, SAND2013-5131, Sandia National Laboratories, 2013.
- [57] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 (2014) 325-335.
- [58] M.K. Ravikumar, S. Rathod, N. Jaiswal, S. Patil, A. Shukla, The renaissance in redox flow batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2016) 2467-2488.
- [59] Y.K. Zeng, X.L. Zhou, L. Zeng, X.H. Yan, T.S. Zhao, Performance enhancement of iron-chromium redox flow batteries by employing interdigitated flow fields, *Journal of Power Sources*, 327 (2016) 258-264.
- [60] S.N. Craig R Horne, Long-Duration, Grid-Scale Iron-Chromium Redox Flow Battery Systems 2014 DOE Energy Storage Peer Review, Department of Energy, 2014.
- [61] Y.K. Zeng, X.L. Zhou, L. An, L. Wei, T.S. Zhao, A high-performance flow-field structured iron-chromium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 324 (2016) 738-744.
- [62] M.D. Gernon, The Preparation and Stoichiometric Synthetic Reactions of Metal Methanesulfonate Salts, *Methanesulfonate Review*, 34.
- [63] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Interpreting Electrochemistry, *The Handbook of Graphene Electrochemistry* 2014, pp. 23-77.

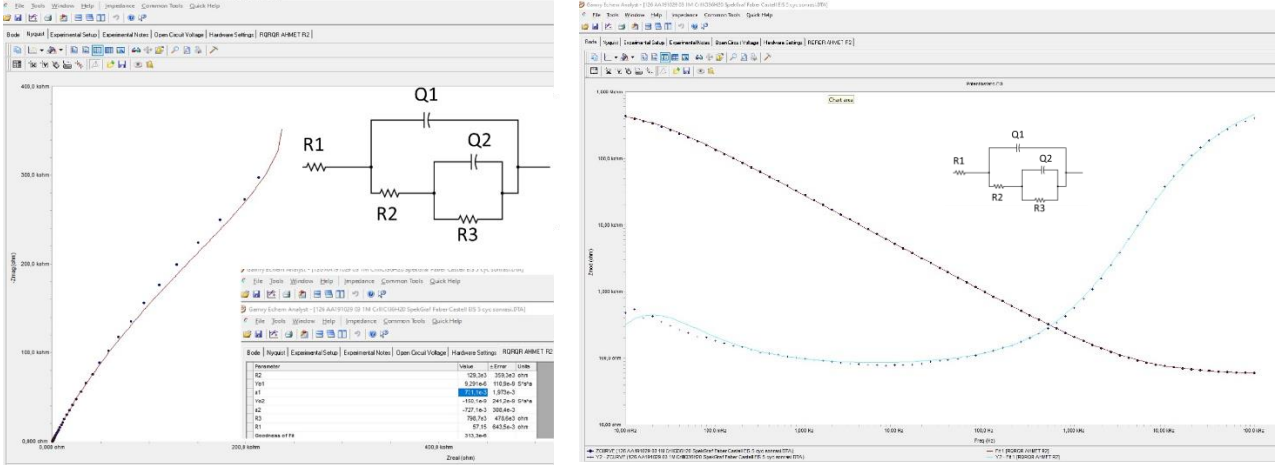
- [64] G.A. RECHNITZ, Controlled Potential Analysis, Pergamon Press1963.
- [65] H.A. KIEHN, Battery Technology Handbook Expert Verlag GmbH2003.
- [66] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, Journal of Power Sources, 160 (2006) 716-732.
- [67] D.V. Ribeiro, C.A.C. Souza, J.C.C. Abrantes, Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete, Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, 8 (2015) 529-546.
- [68] C.G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier2007.
- [69] T. Bertok, L. Lorencova, E. Chocholova, E. Jane, A. Vikartovska, P. Kasak, J. Tkac, Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Biosensors: Mechanistic Principles, Analytical Examples and Challenges towards Commercialization for Assays of Protein Cancer Biomarkers, ChemElectroChem, 6 (2018) 989-1003.
- [70] J. C. Richard Brundle and Charles A. Evans, Encyclopedia of Materials Characterization Surfaces, Interfaces, Thin Films, Butxetworch-Heinemann1992.
- [71] F.J.H. Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis Cengage Learning2018.
- [72] H. Cesiulis, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius, G. Ragoisha, The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications2016, pp. 3-42.
- [73] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods2016, pp. 17-43.
- [74] V.-D. Hodoroaba, Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Characterization of Nanoparticles2020, pp. 397-417.

- [75] R.K. Mishra, A.K. Zachariah, S. Thomas, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial, *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization* 2017, pp. 383-405.
- [76] H. Zhang, Y. Tan, J. Li, B. Xue, Studies on properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes affecting Fe/Cr redox flow battery performance, *Electrochimica Acta*, 248 (2017) 603-613.
- [77] P.K. Leung, C. Ponce de León, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Ce(III)/Ce(IV) in methanesulfonic acid as the positive half cell of a redox flow battery, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2145-2153.
- [78] N. Chen, H. Zhang, X.-D. Luo, C.-Y. Sun, SiO₂-decorated graphite felt electrode by silicic acid etching for iron-chromium redox flow battery, *Electrochimica Acta*, 336 (2020).
- [79] H. Zhu, Y. Li, Y. Song, G. Zhao, W. Wu, S. Zhou, D. Wang, W. Xiao, Effects of cyclic voltammetric scan rates, scan time, temperatures and carbon addition on sulphation of Pb disc electrodes in aqueous H₂SO₄, *Materials Technology*, 35 (2016) 135-140.
- [80] F. Pan, Q. Wang, Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review, *Molecules*, 20 (2015) 20499-20517.
- [81] M. Cazot, G. Maranzana, J. Dillet, F. Beille, T. Godet-Bar, S. Didierjean, Symmetric-cell characterization of the redox flow battery system: Application to the detection of degradations, *Electrochimica Acta*, 321 (2019).

7. EKLER

7.1.EK 1

EK 1.1. ELEKTROKİMYASAL ANALİZLER

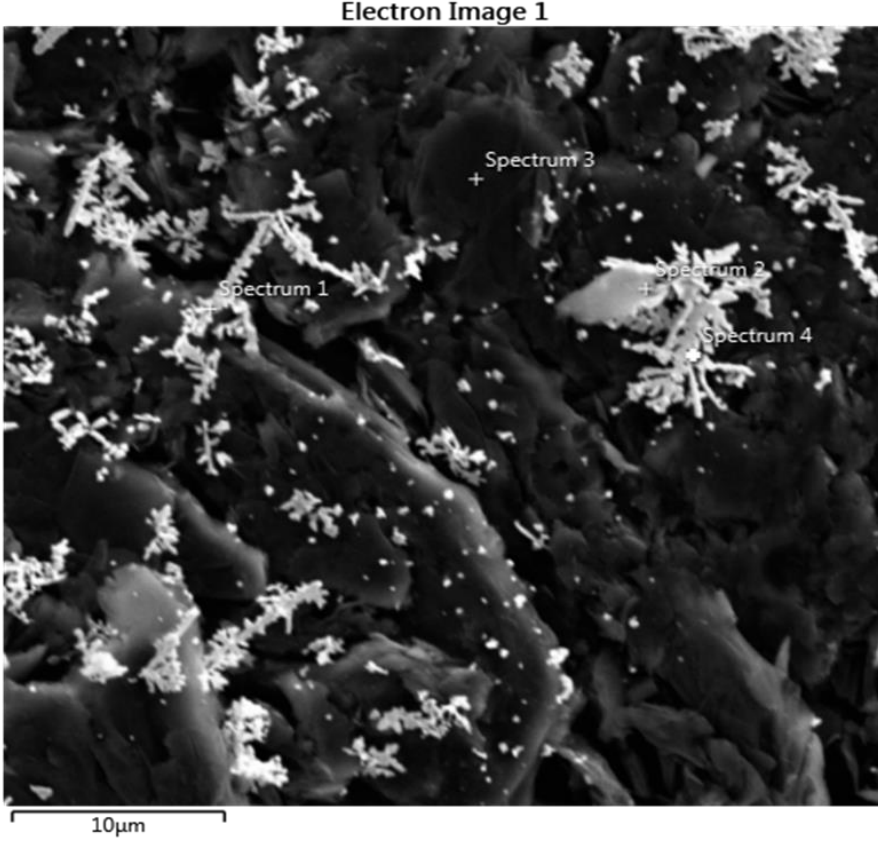


Şekil 7.1. SpGr için 1,0 M Cr(III)Cl₃ elektroliti içerisinde 0,001-10.000 Hz aralığında alınan Nyquist (Solda) ve Bode (Sağda) eğrileri için uygun eşdeğer devre modelinin Simplex Curve Fitting metoduyla belirlenmesi

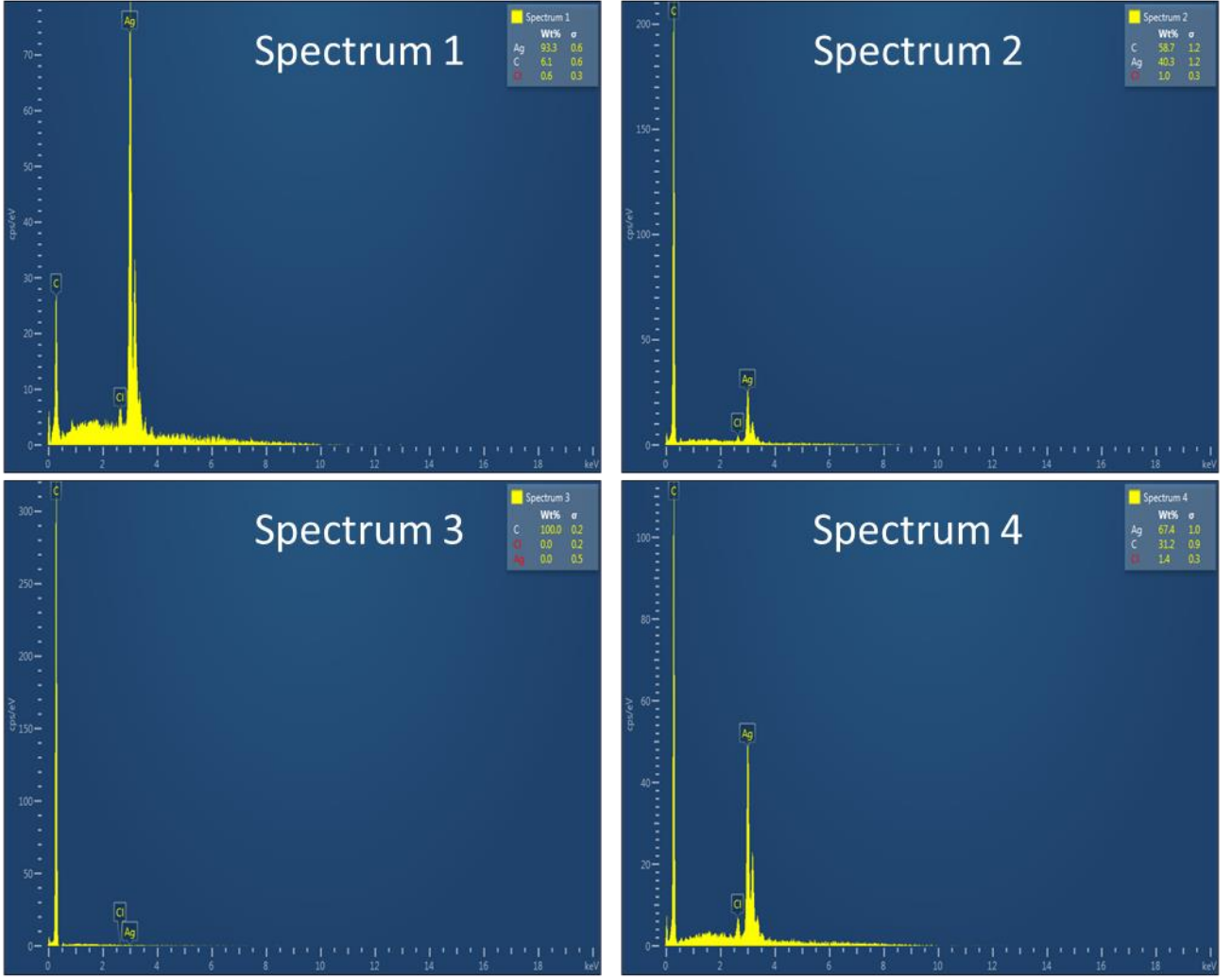
CHEMICAL ANALYSIS (%)		
Cr (Chromium)	% 68 - 74	ASTM E363 / XRF (SPECTRO XEPOS 05 P)
Si (Silica)	% 1,0 max.	TS 2521, XRF (SPECTRO XEPOS 05 P)
Fe (Ferrous)	% 23 - 27	
C (Carbon)	% 0,05 max.	LECO CS744
	% 0,06 max.	
	% 0,08 max.	
	% 0,10 max.	
	% 0,15 max.	
P (Phosphorus)	% 0,030 max.	ICP OES (SPECTRO ARCOS II MV 130 NM) XRF (SPECTRO XEPOS 05 P)
S (Sulphur)	% 0,025 max	LECO CS744
Specific Weight	7,16 gr/cm ³	
Melting Point	1.545 °C	
Product Size	10-50 mm (%90 min.) Standard	

Şekil 7. 2. Eti Elektrometalurji A.Ş.'de işlenen cevherlerden elde edile FeCr analizi

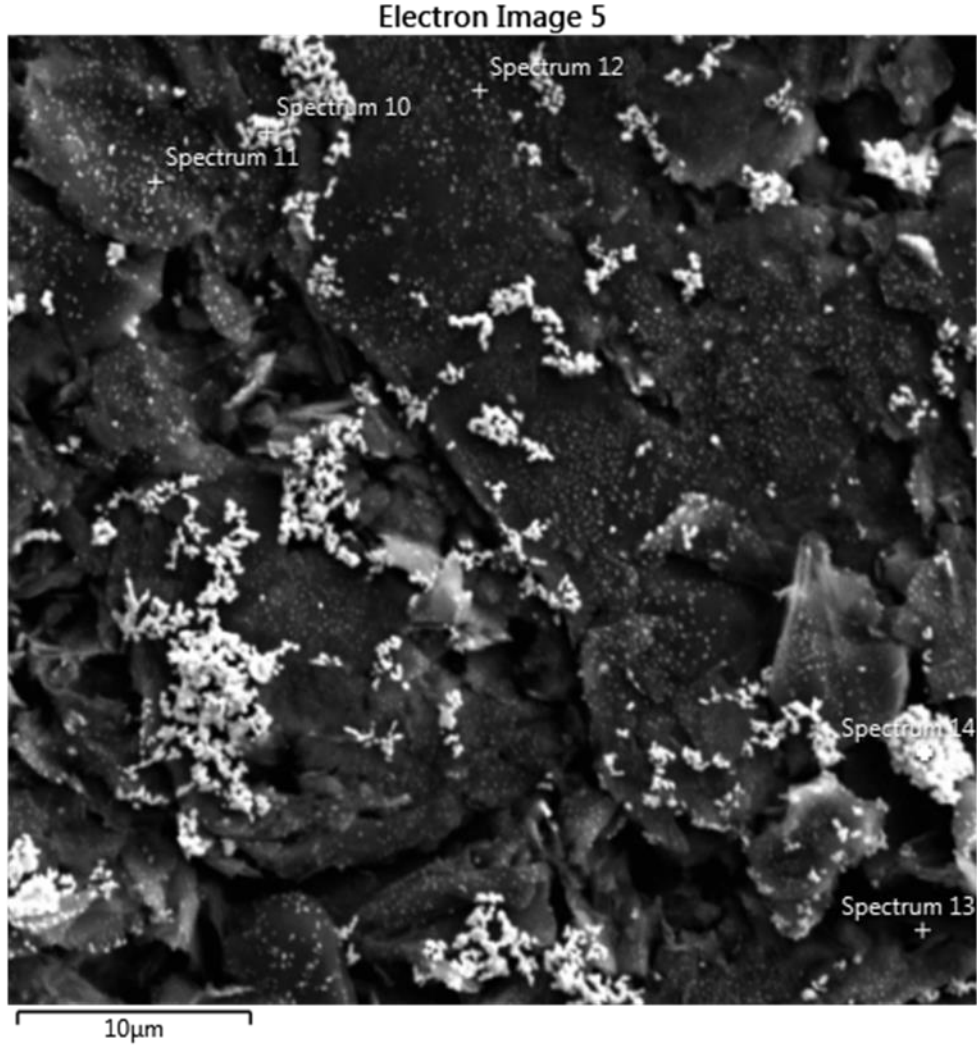
EK 1.2. ELEKTROT KARAKTERİZASYONU



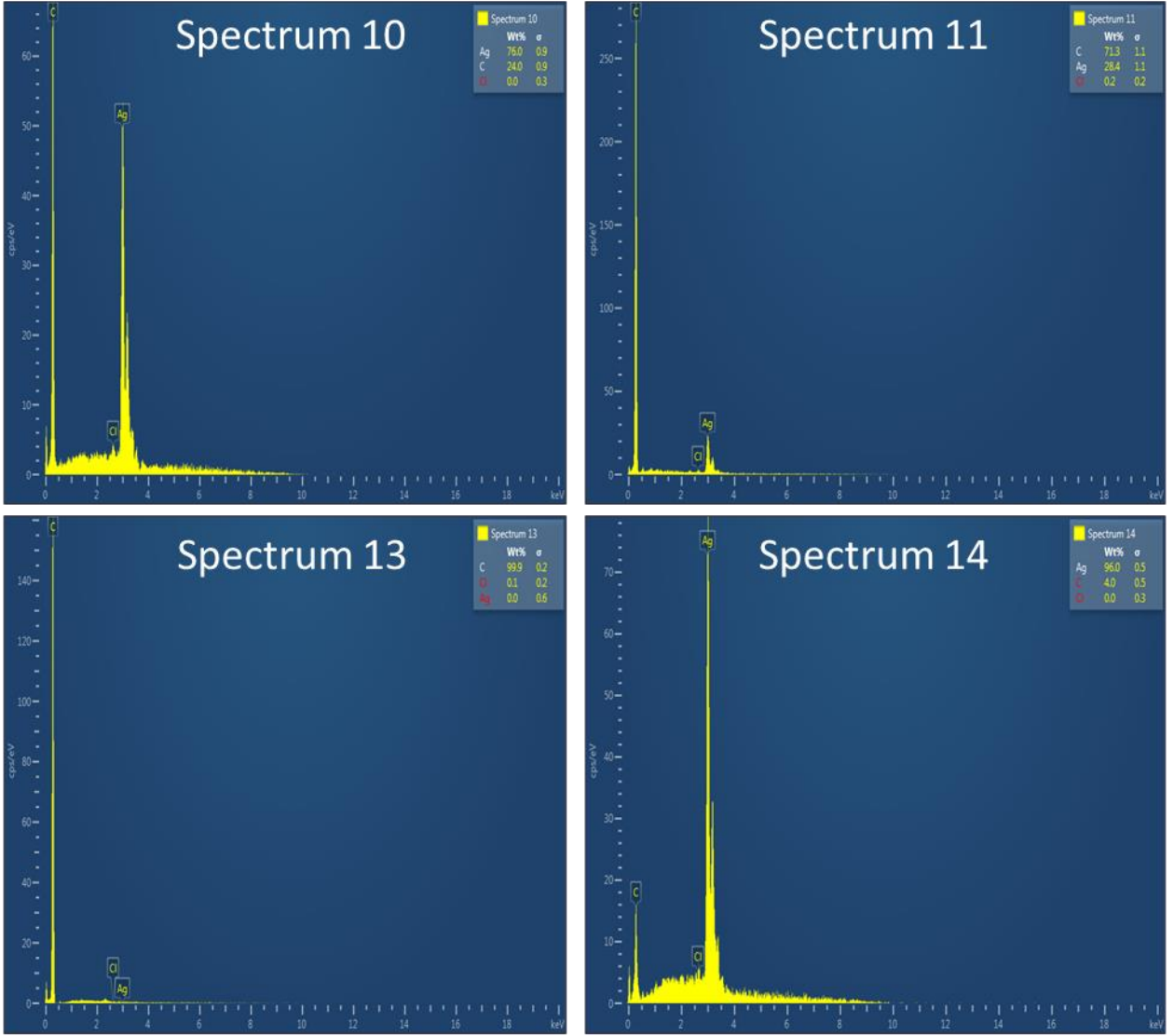
Şekil 7.3. 30 saniye süreyle 0,1 M H₂SO₄ ve 0,01 M AgNO₃ çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun EDX analizi için spektrumu alınan noktaların görüntüsü



Şekil 7.4. Şekil 7.2’de gösterilen noktalardan alınan EDX ölçümleri

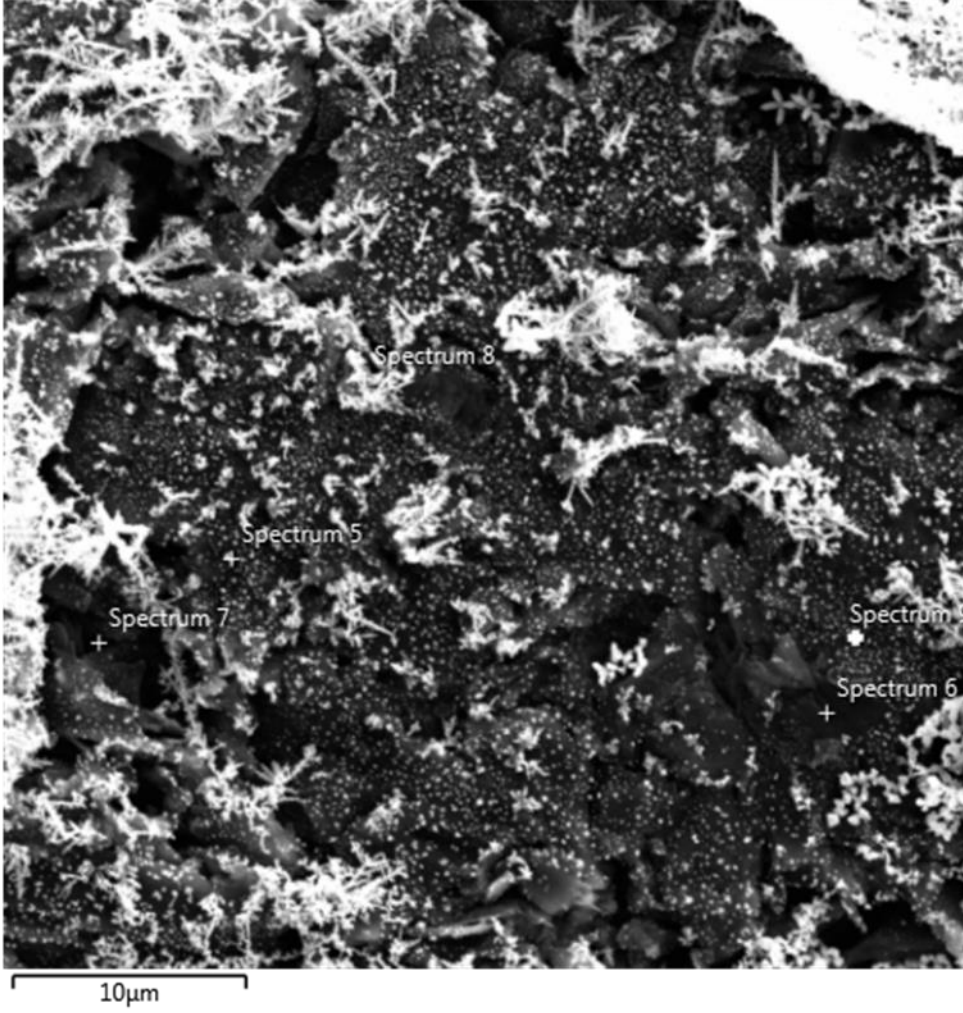


Şekil 7. 5. 120 saniye süreyle 0,1 M H_2SO_4 ve 0,01 M $AgNO_3$ çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun EDX analizi için spektrumu alınan noktaların görüntüsü

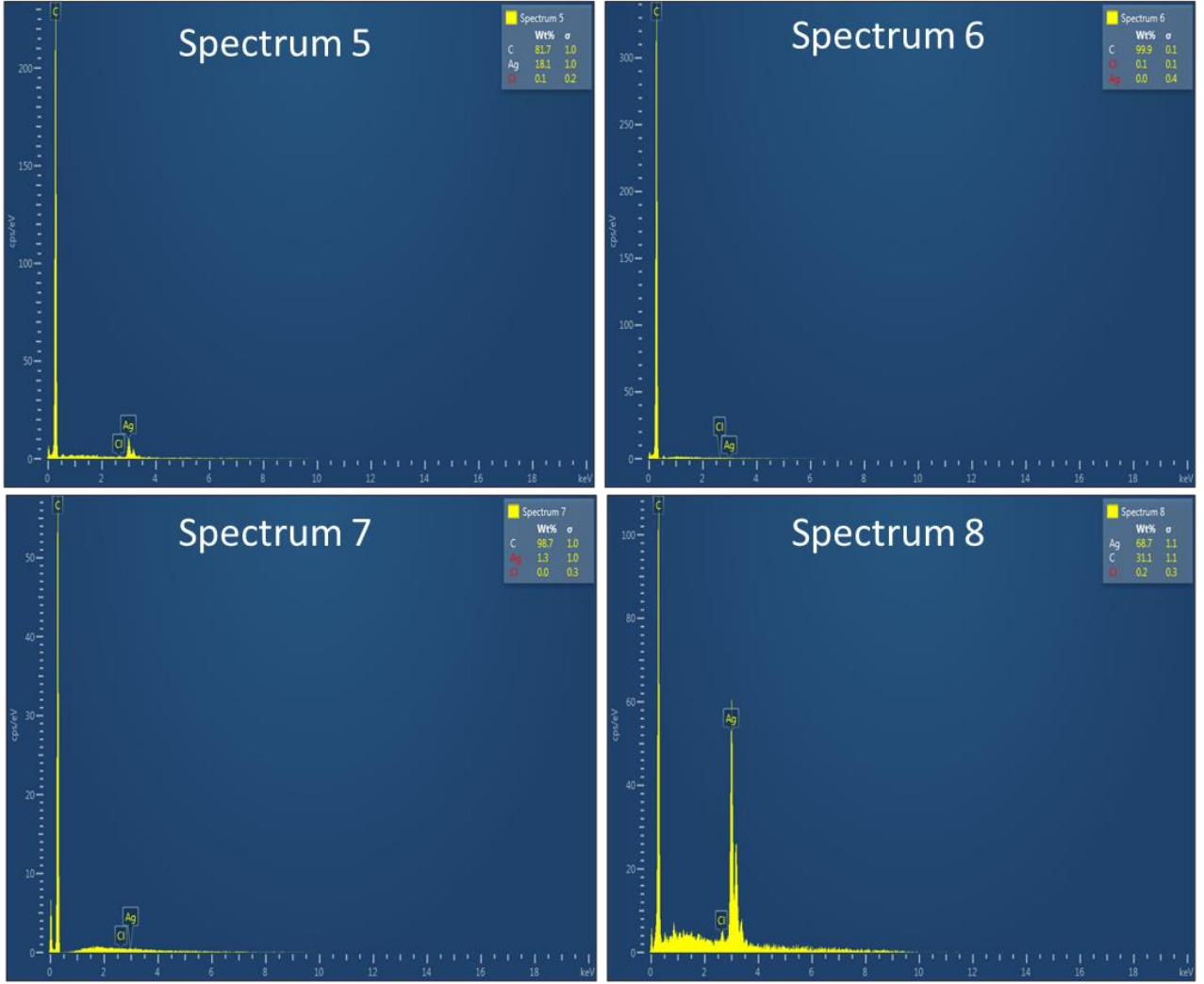


Şekil 7.6. Şekil 7.5’de gösterilen noktalardan alınan EDX ölçümleri

Electron Image 3



Şekil 7. 7. 300 saniye süreyle 0,1 M H_2SO_4 ve 0,01 M $AgNO_3$ çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak Ag biriktirilmiş SpGr elektrotunun EDX analizi için spektrumu alınan noktaların görüntüsü



Şekil 7.8. Şekil 7.7’de gösterilen noktalardan alınan EDX ölçümleri