

**KURŞUN DİOKSİT'İN KARBON ESASLI ELEKTROTLAR
ÜZERİNE KURŞUN (II) ÇÖZELTİLERİ İÇİNDE
ELEKTROKİMYASAL BİRİKTİRİLMESİ**

**ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF LEAD DIOXIDE ON
CARBON-BASED ELECTRODES IN LEAD (II) SOLUTIONS**

AHMET ALTINAY

Prof. Dr. KADİR PEKMEZ

TEZ DANIŞMANI

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

AHMET ALTINAY'ın hazırladığı “**Kurşun Dioksit'in Karbon Esaslı Elektrotlar Üzerine Kurşun (II) Çözeltileri İçinde Elektrokimyasal Biriktirilmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muzaffer Can

Başkan

Prof. Dr. Kadir Pekmez

Danışman

Prof. Dr. Bülent Düz

Üye

Prof. Dr. Serdar Abacı

Üye

Doç. Dr. Cengiz Kavaklı

Üye

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

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Atileme

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

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

beyan ederim.

29 / 08 / 2014

AHMET ALTINAY

ÖZET

KURŞUN DİOKSİT'İN KARBON ESASLI ELEKTROTLAR ÜZERİNE KURŞUN (II) ÇÖZELTİLERİ İÇİNDE ELEKTROKİMYASAL BİRİKTİRİLMESİ

AHMET ALTINAY

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. KADİR PEKMEZ

Ağustos 2014, 107 sayfa

Bu çalışmada kurşun dioksit, çözünür kurşun asit redoks akış bataryasının anot malzemesi olarak, metansülfonik asit, perklorik asit ve floroborik asit varlığında su ve su/asetonitril çözeltilerinde Platin, Camsı Karbon, Grafit ve Karbon Keçe elektrotlar üzerine elektrokimyasal olarak sentezlendi. Elektrokimyasal olarak biriktirilen PbO_2 kaplamalar, dönüşümlü voltametri, , elektrokimyasal empedans spektroskopisi, SEM-EDX ve XRD yöntemleriyle karakterize edildi. PbO_2 kaplamaların şarj/deşarj özellikleri kronopotansiyometri yöntemiyle galvanostatik şarj/deşarj testiyle incelendi. Metansülfonik asit (MSA), perklorik asit ve floroborik asitleri ile bunların kurşun bileşiklerini içeren çözeltilerinde PbO_2 biriktirilerek iyon etkilerinin şarj vedeşarj kapasitelerine etkileri incelendi. Sonuç olarak MSA ve kurşun metansülfonat varlığında %50 su/asetonitril ortamında özellikle Karbon Keçe elektrot yüzeyinde PbO_2 'nin şarj vedeşarj özelliğini iyileştirdiği ve elde edilen PbO_2 kaplamalarının SEM fotoğrafları ve XRD verilerine göre Grafit P elektrot üzerine biriktirilen kristalin PbO_2 yapısının α ve β - PbO_2 'den oluştuğu belirlenip, Grafit ve Karbon Keçe elektrotların çözünür kurşun asitli bataryalarda; su ve su/asetonitril karışımlarında kullanılabilir olduğu gösterildi.

Anahtar Kelimeler: Kurşun dioksit, metansülfonik asit, asetonitril, elektrokimyasal biriktirme, şarj/deşarj, çözünür kurşun asit redoks akış bataryası

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF LEAD DIOXIDE ON CARBON-BASED ELECTRODES IN LEAD (II) SOLUTIONS

AHMET ALTINAY

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. KADİR PEKMEZ

AUGUST 2014, 107 pages

In this study, lead dioxide (PbO_2) films, as anode materials of soluble lead acid redox flow batteries, were electrochemically deposited on Pt, Glassy Carbon, Grafite and Carbon Felt electrodes in the presence of methanesulfonic acid, perchloric acid and fluoroboric acid in aqueous and various mixtures of water/acetonitrile solutions. Electrochemically deposited PbO_2 films were characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, SEM-EDX and XRD methods. Charge/discharge characteristics of PbO_2 films were examined by galvanostatic charge/discharge tests via chronopotentiometric techniques. After PbO_2 were electrochemically deposited, the ion effect on charge/discharge capacities were investigated.

In conclusion, in the presence of methane sulfonic acid and lead methanesulfate in %50 of water/acetonitrile media, charge/discharge capacity of electrodes, especially Carbon Felt electrodes, were improved. Considering SEM photos and XRD data of obtained PbO_2 films, the structure of PbO_2 crystals was in form of α and β - PbO_2 on Grafite electrodes. Grafite and Carbon Felt electrodes can be used in soluble lead redox flow batteries in aqueous and water/acetonitrile solutions.

Keywords: Lead dioxide, methanesulfonic acid, acetonitrile, electrochemical deposition, charge/discharge, soluble lead redox flow battery

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Kadir Pekmez' e

Çalışma süresince elektrokimyasal empedans spektroskopisi konusunda tecrübelerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez' e,

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalının Elektrokimya Araştırma Grubu üyeleri Erhan Karaca ve diğer arkadaşlarıma,

Tez çalışmalarım süresince beni Tübitak-Teydeb Projesi kapsamında maddi açıdan destekleyen Teknologis Ltd. Şti. firmasına ve Sn. Mustafa Atilla'ya

Çalışmam boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen aileme,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
ETİK	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Enerji Depolama Yöntemleri	3
2.1.1 Piller ve Bataryalar.....	3
2.1.2. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Bataryaları	4
2.1.3. Nikel Metal Hidrür (NiMH) Bataryaları.....	5
2.1.4. Li Bataryaları.....	6
2.1.5. Sodyum-Nikel Klorür (NaNiCl_2 – ZEBRA) Bataryaları.....	8
2.1.6. Sodyum Sülfür (NaS) Bataryası	8
2.1.7. Redoks Akış Bataryaları	9
2.1.8. Kurşun Asit Bataryaları	10
2.1.9. Gelişmiş Kurşun Asit Bataryaları.....	13
2.1.10. Çözünür Kurşun Asit Redoks Akış Bataryaları.....	14
2.2 Kurşun Dioksit ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	17
2.2.1 Termodinamik Yaklaşımlar	18
2.2.2 Faz Bileşimi ve Yapısı.....	19
2.2.3 Elektriksel İletkenlik.....	21

2.2.4 Kurşun Dioksitin Elektrokimyasal Biriktirilmesi	21
2.2.4.1 Çekirdekleşme ve Büyüme	21
2.2.4.2 Kurşun Dioksitin Biriktirilmesi.....	22
2.2.5 Uygulamaları.....	23
2.2.5.1 Kimyasal Üretimde kullanımı	23
2.2.5.2 Ozon Üretimi.....	23
2.2.5.3 Su ve Atık Su Arıtma İşlemleri	24
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1 . Kullanılan Deneysel Yöntemler	25
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri.....	25
3.1.2. Potansiyel Kontrollü Kulometri	26
3.1.3. Kronopotansiyometri	27
3.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	28
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi	31
3.1.6. X-Işınları Kırınımı (XRD) ve Enerji ayırmalı X-Işınları Kırınımı (EDX) ..	31
3.2. Deneysel Kısım	32
3.2.1. Kullanılan Cihazlar	32
3.2.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar	32
3.2.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması	33
3.2.4. Kullanılan Çözücü, Destek Elektrolit ve Kimyasal Maddeler	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. PbO ₂ ve metalik Pb'in elektrokimyasal biriktirilmesine asit derişiminin etkisi	35
4.1.1 Pt elektrot yüzeyinde PbO ₂ ve Pb oluşumu	35
4.1.2 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde PbO ₂ ve Pb Oluşumu	37
4.1.3 Karbon Keçe Elektrot Yüzeyinde PbO ₂ ve Pb Oluşumu	39

4.1.4 Grafit S Elektrot Yüzeyinde PbO ₂ ve Pb Oluşumu	41
4.2. Su ve Asetonitril Karışımlarında PbO ₂ 'in Elektrokimyasal Biriktirilmesi	43
4.3 PbO ₂ kaplı elektrotların kronopotansiyometrik çalışmaları	53
4.3.1 Pt Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar	54
4.3.2 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar	56
4.3.3 Grafit P Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar	58
4.3.4 Karbon Keçe Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar	60
4.4 PbO ₂ kaplamalarının SEM-EDX ve XRD analizleri	64
4.5 PbO ₂ kaplanmış Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	73
5. SONUÇLAR	81
KAYNAKLAR	84
EK	88
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Akım (Amper)
f	Frekans
mM	milimolar
J	Akım Yoğunluğu
TWh	Tera Watt saat
kg	kilogram
mA	miliamper
n	Faz
keV	Kilo Elektron Volt
R	Direnç
R _{ct}	Yük transfer Direnci
R _s	Çözelti Direnci
V	Potansiyel
W	Watt
Z	Empedans
ω	Açısal frekans
E	Potansiyel
sn	saniye
$\emptyset$	Faz Kayması
mV	milivolt
2θ	Kırınım Açısı

Kısaltmalar

GC	Camsı Karbon Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı Spektroskopisi
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
CCD	Soğuk Korona Deşarjı
Pt	Platin
AN	Asetonitril
MSA	Metansülfonik Asit
MS	Metansülfonat
Grafit P	Grafit Plaka
Grafit S	Spektroskopik Grafit
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
DC	Doğru Akım
AC	Alternatif Akım
W	Warburg Direnci

1. GİRİŞ

Enerji, tüm dünya için kalkınmanın anahtarı olmaya devam etmektedir. Petrol fiyatlarındaki hızlı değişimler, fosil yakıt kaynaklarının azalması, yerel kirlilik ve küresel ısınma, jeopolitik gerginlikler ve enerji ihtiyacındaki artış beraberinde alternatif enerjileri, yenilenebilir enerjileri ve fosil yakıtların daha verimli kullanımını tarihte hiç olmadığı kadar önemli kılmaktadır [1]. Şu anki elektrik enerji ihtiyacı yıllık 20.000 TWh'ı aşmaktadır ve bu oran yıllık olarak %3 artmaktadır. Elektrik enerjisi çoğunlukla fosil yakıtlarından (Toplam üretimin 2/3'ü), nükleer ve hidroelektrik santrallerden karşılanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanan enerji miktarı ise %4'ü bulmaktadır. Ancak bu oranın 2030 itibarı ile %30'u bulması beklenmektedir [2].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı umut verici olarak görünmektedir. Fakat kaynak ve uygulama bakımından bazı endişe uyandıran konular vardır. Bunlar yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve enerji üretiminin sürekli olmamasıdır. Rüzgar ve güneş enerjileri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarında güç üretimi mevsimler, aylar, günler ve hatta saatler içerisinde değişiklik gösterebilir.

Maliyet problemlerinin çözümü genel olarak bu alanlarda yürütülecek Ar-Ge çalışmalarının başarısına bağlıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının güvenilir birincil enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için ise enerji depolama kilit bir rol oynamaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan sağlanan enerjinin fazlası depolanır ve ihtiyaç duyulduğunda tekrar kullanılır. Enerji depolama;

- Kısa vadeli ve değişken talepleri karşılayabilme ve böylece santralin frekans düzenleme uygulamalarından tasarruf etme
- Şebekelerde ani voltaj düşüşlerini ve artışlarını tolere etme ve harmonik bozulmaları giderme
- Günlük pik değerlerinin optimize edilmesi ve
- Gece üretilen ve harcanmayan enerjinin gün içinde normal ve ilave kullanımlar için kullanılabilmesi'ne olanak sağlar [1].

Kurşun dioksit elektrotları, soymetallere oranla daha az maliyetli olması, kolay hazırlanabilmesi, düşük elektrik direnci, korozif ortamlardaki kimyasal dayanımı, geniş yüzey alanı ve oksijen oluşumu için yüksek aşırı gerilime sahip olması gibi avantajlarından dolayı kendine geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kurşun dioksit iki allotropik formu olan, poliform bir malzemedir. Kristalografik yapısı biriktirme tekniğine bağlı olarak değişir. Ortorombik alfa kurşundioksit partikülleri birbiri içinde temasta olan kompakt bir yapıdayken, tetragonal beta kurşundioksit daha açık ve poroz yapıdadır.

Bu çalışmada PbO_2 tabakası elektrokimyasal olarak, sulu ve su/asetonitril karışımlarında metansülfonik asit, perklorik asit ve floroborik asit ile bu asitlerin kurşun bileşikleri varlığında çeşitli elektrotlar üzerine biriktirilmiştir. Tabakanın atomik bileşimi EDX ile değerlendirilirken yüzey morfolojisi SEM ile değerlendirilmiştir. Literatürde bulunan bir çok çalışmada çözünür kurşun asit redoks akış bataryasının anot malzemesi olarak PbO_2 tabakası; kurşun metansülfonat ve metansülfonik varlığında elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir [3]. Literatürde, Pt, Camısı Karbon (GC) ve Karbon/Polivinilester kompozit elektrotlar kullanılmıştır ancak flor (F) ve klor (Cl) katkılı çözeltiler içinde karbon keçe elektrot ve grafit karbon elektrot üzerine elektrokimyasal biriktirme çalışmaları bulunmamaktadır [4]. Bu çalışmada sentezlenen PbO_2 tabakasının şarj/deşarj özellikleri dönüşümlü voltametri, şarj-deşarj testi ile değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Enerji Depolama Yöntemleri

Fosil yakıtların çevresel etkileri ve kısıtlı kaynaklar nedeni ile yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimi konusu son yılların öncelikli araştırma ve geliştirme konularından biri haline gelmiştir. Bu yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş ve rüzgar enerjileri her zaman kullanılabilir ve hazır durumdadır. Bu kaynakların küçük bir kısmının bile kullanımı dünyanın elektrik enerjisi ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayacak potansiyele sahiptir. Bu kaynakların ekonomik olarak kullanılabilmesine yönelik gelişmeler ile güneş ve rüzgar enerjisi teknolojisi de epey yol katetmiştir. Ancak bu enerji türleri sürekli değildir ve sabit güç kaynakları olarak kullanılamamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının bu değişken doğası enerji santralleri için başa çıkması gereken bir sorundur. Bu noktada enerji depolama sistemleri bu sorunlara karşı en basit çözüm yoludur. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, enerji depolama sistemleri içinde, sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu, basitliği ve güvenilirliği ile öne çıkmaktadır [5].

2.1.1 Piller ve Bataryalar

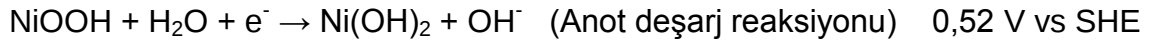
Piller, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren enerji dönüştürücüleridir. Piller ve bataryalarda enerji genellikle elektrotlarda depolanır. Ancak bazı istisnalar da vardır. Örneğin çinko-hava sisteminde tepkimeye giren bir madde sürekli dışarıdan sağlanır veya çinko-brom sisteminde aktif materyaller farklı tanklardaki çözeltilerde depolanır. Piller tersinir özellikler gösterirse tekrar şarj edilebilirler. Ancak elektrokimyasal reaksiyonların dışında elektrotların yapısının da tersinir olması gereklidir. Sonuç olarak batarya sistemleri temel olarak birincil (doldurulamayan) ve ikincil (doldurulabilen) bataryalar olmak üzere iki gruba ayrılır.

Birincil bataryalar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine tek yönlü olarak dönüştürmek üzere dizayn edilmiştir. İkincil bataryalar tersinir enerji dönüştürücülerdir ve tekrar eden şarj/deşarj döngüleri halinde çalışmak üzere dizayn edilmişlerdir. Bu iki grup arasındaki sınır bazı birincil bataryaların belirli ve çoğu zaman da kısıtlı koşullarda şarj edilebilir olmasından dolayı çok kesin

değildir. Genellikle bu işlem çok verimli olmaz ve pil sisteminin arızasına neden olur. Bu nedenle IEC (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu) tarafından herhangi bir birincil bataryanın şarj edilmemesi önerilir. Bir kol saatini, işitme cihazını veya başka bir küçük elektronik cihazı çalıştıracak boyutlarda (1 cm^3 'ün altında) düğme bataryalarından büyük ölçekli enerji depolama sistemlerine (birkaç m^3 'lük) kadar, piller günlük yaşamamızda her alanda önemli rol oynarlar ve çok çeşitli sistem, hacim, ağırlık ve yapılarda üretilirler. Piyasanın ihtiyaçlarının karşılanması amacı ile pillerin elektrik enerjisi, gerilimi, güç çıkışı, kendiliğinden deşarjı, çevresel uyumu ve maliyeti göze alınarak üretimleri gerçekleştirilir [6].

2.1.2. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Bataryaları

Nikel-kadmiyum bataryası nikel hidroksitten yapılmış pozitif elektrot ve aktif materyali kadmiyumun oluşturduğu bir bileşikten yapılan negatif elektroda sahiptir. Elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır. Şarj ve deşarj esnasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:

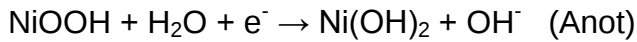
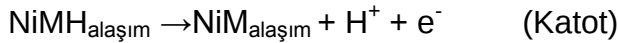


Reaksiyonlar pozitif elektrotta NiOOH ve Ni(OH)₂ arasında, negatif elektrotta da metalik kadmiyum ve Cd(OH)₂ arasında gerçekleşir. Buna ek olarak şarj esnasında oluşan H₂O molekülleri deşarj esnasında harcanır. Bu yüzden elektrolit konsantrasyonlarındaki değişimler önemli değildir. Bu reaksiyonla Ni-Cd pilleri; sıcaklık, hızlı deşarj, dayanıklılık vb. gibi karakteristik özellikleriyle alternatifleri arasında sıvrılmıştır.

Ni-Cd pillerinde hücre potansiyeli, iç gaz basıncı ve hücre sıcaklığı; şarj anındaki akım ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Deşarj akımı yükseldikçe pilin deşarj kapasitesi düşer. Diğer pillerle karşılaştırıldığında Ni-Cd piller iyi yüksek akım deşarj özelliğine sahiptirler. 500 şarj/deşarj döngüsü ile uzun servis ömrüne sahip ve ekonomiktir. Kadmiyumun çevreye zararlı ve toksik olması sebebi ile son yıllarda üretimden kaldırılmıştır [7].

2.1.3. Nikel Metal Hidrür (NiMH) Bataryaları

NiMH bataryaları, 1967'de keşfedilen Nikel-kadmiyum hücresine benzer bir bataryadır. NiMH bataryaları negatif elektrot olarak hidrojen absorplayan bir alaşım olan sinterlenmiş $Ti_2Ni + TiNi + x$ kullanılır (x daha çok AB_5 veya AB_2 olarak gösterilir. AB_5 'deki A; lantan, seryum, neodimyum, praseodimyum gibi nadir toprak elementlerinin karışımını, B ise; nikel, kobalt, mangan, ve/veya alüminyum elementlerini simgelerken AB_2 bileşiğindeki A; titanyum ve/veya vanadyumu B ise; zirkonyum ya da krom, kobalt demir ve mangan ile modifiye edilmiş nikeli temsil eder) kullanılır. Pozitif elektrot olarak da Dr. Masahiko Oshitani tarafından geliştirilmiş $NiOOH$ (Nikel oksihidroksit) kullanılır. Genellikle alkalın elektrolit olarak 28% potasyum hidroksit ve anot ile katot bölümlerin ayırımı için hidrofilik poliolefilin dokunmamış kumaş (keçe) kullanılır. NiMH bataryalar için katodik ve anodik reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir.

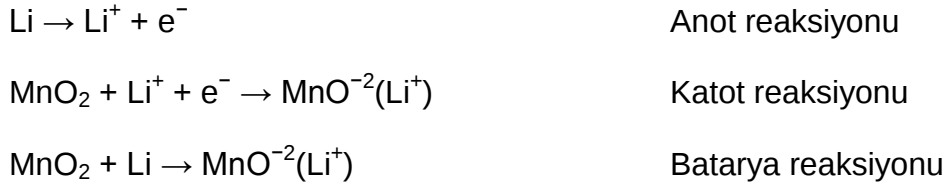


NiMH bataryaları eş boyutlardaki NiCd bataryalara oranla 2-3 kat yüksek kapasiteye (1100-3100 mAh 1.2V'ta) sahip olabilir. Hacimsel enerji yoğunluğu ($140-300 \text{ Wh.l}^{-1}$) ise Ni-Cd bataryaninkinden ($50-150 \text{ Wh.l}^{-1}$) oldukça yüksek ve lityum ion pillerinininkine ($250-360 \text{ Wh.l}^{-1}$) yakındır. Ancak self deşarjı daha yüksektir (Aylık 30%). NiMH bataryaları, derin deşarj ile (DOD=100%) 500-1000 döngü sayısı ile yaklaşık olarak $30-80 \text{ Wh.kg}^{-1}$ spesifik enerji ve $250-1000 \text{ W.kg}^{-1}$ spesifik güç sağlar. Bu değerler ışığında yeni çevre dostu, toksik kadmiyum içermeyen ve yüksek enerjili NiMH bataryaları kendine kullanım alanı bulmuştur. NiMH pillerin iç direncinin küçük olması, bu pillerden sağlanan potansiyelin tamamen deşarj olana kadar neredeyse sabit kalmasını sağlar. Modern NiMH piller aşırı şarj durumlarında karşılaşılabilecek gaz oluşumlarının ($2H_2 + O_2 + \text{katalizör} \rightarrow 2H_2O + \text{katalizör}$) önüne geçilmesi amacı ile katalizör içermektedir. Fakat katalizör kullanımı aşırı şarj akımının 0.1 C'a kadar olduğu durumlarda koruma sağlar. NiMH piller dijital kameralardan GPS alıcılarına, bilgisayarlardan el fenerlerine kadar çeşitli makine ve elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Ni-Cd pillerinde bulunan toksik kadmiyumun yokluğu nedeni ile NiMH piller sızıntı ve kontrolsüz imha süreçlerinde daha az tehlikeli atık oluşturur [8].

2.1.4. Li Bataryaları

Lityum iyonunun indirgenme potansiyeli Standart Hidrojen Elektroduna göre diğer metaller içerisinde en düşüğüdür ve değeri -3.01 V'tur. Ayrıca diğer katı maddeler içerisinde en düşük yoğunluğa (0.54 g.cm^3) ve en yüksek elektrokimyasal enerji yoğunluğuna (3.86 Ah.g^{-1}) sahiptir. Bu fiziksel özelliklerine bağlı olarak susuz elektrolitli lityum pilleri en yüksek voltaj ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum bataryaları için lityumun kararlı olduğu organik ve inorganik çözücüler seçilir. Çeşitli katot aktif materyallere sahip pek çok birincil lityum pilleri mevcuttur. Bunlardan başlıcaları lityum-mangan dioksit, lityum-karbon monoflorür ve lityum-thionil klorür bataryasıdır.

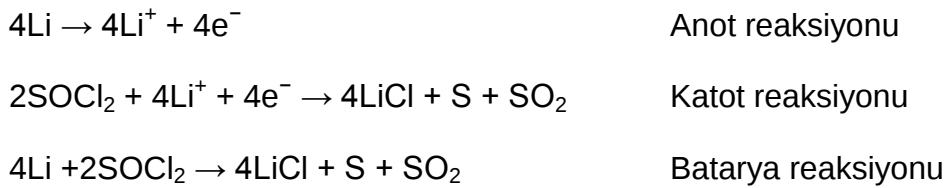
Li-MnO₂ bataryası için anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar:



Karbon monoflorür bataryasının deşarj reaksiyonu genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir:



Lityum-thionil klorür batarya reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



[7]. Lityum iyon pillerinde, anodik malzeme olarak metalik lityum yerine poröz karbon veya grafit içinde enterkalasyon bileşiği halinde lityum bileşikleri kullanılır. Katot olarak katmanlı bir oksit (örneğin lityum kobalt oksit), bir polianyon (örneğin lityum demir fosfat) ya da spinel (lityum mangan oksit) kullanılır. Saf lityum oldukça aktif bir metaldir ve suyla lityum hidroksit ve hidrojen gazı oluşturacak şekilde çok hızlı tepkimeye girer. Bu yüzden elektrolit olarak susuz elektrolitler tercih edilir. Elektrolit olarak lityum iyonlarını (Lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6), lityum

hekzafloroarsenat monohidrat (LiAsF_6), lityum perklorat (LiClO_4), lityum tetrafloroborat (LiBF_4), lityum triflate (LiCF_3SO_3) içeren susuz organik karbonat (Etilen karbonat veya dietil karbonat gibi) çözeltisi kullanılır. Deşarj esnasında lityum iyonları negatif elektrottan pozitif elektrota doğru seperatör diyaframının içinden geçerek hareket eder. Şarj esnasında geri döner.



Lityum iyon pilleri; en iyi enerji/ağırlık oranlarına (spesifik enerji yoğunluğu, 150-250 Wh.kg^{-1} ; hacimsel enerji yoğunluğu, 250 – 530 Wh.l^{-1} ; spesifik güç yoğunluğu, 300 – 1500 W.kg^{-1}) sahip olması, hafıza etkisinin olmaması (Memory effect) ve kullanımda olmadığı durumlarda yük kaybına uğramadığından dolayı günümüz teknolojisinin tercihi olmuştur. Lityum iyon pillerinin diğer şarj edilebilir pillere (NiMH, NiCd vb.) oranla iç direncinin yüksek olması dezavantajıdır. Bu direnç döngü sayısı ile artar ve pilin sağladığı akım değeri de zamanla azalır. Pilin kapasitesini azaltan unsurlar şarj esnasında elektrolitte iyon hareketini engelleyecek birikmeler oluşması, artan sıcaklıklarda (şarj esnasında oluşan sıcaklık veya ortam sıcaklığı) ve yüksek akım ve potansiyelde şarj edilmesidir.

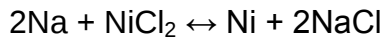
Lityum demir fosfat katotlu ve grafit anotlu lityum iyon pilleri 3.2 V açık devre potansiyele ve 3.6 V şarj potansiyeline sahiptir. Lityum iyon pilleri hızlı şarj edilemez ve full şarj için minimum 45 dakikadan 2 saate kadar sürelerde şarj edilmesi gerekir. 2007’de Stanford Üniversitesi Malzeme bilimi bölümünden, Si/Ge nanotelleri anot olarak kullanarak lityum iyon pillerinin anot elektrotlarında hacimsel yük yoğunluğunu 10 kata kadar artırdıklarını gösterdiler [9] [10].

Bir sonraki gelişme organik çözücüler içerisindeki lityum tuzlarının, polietilen oksit ve poliakrilonitril gibi katı polimer kompozitlerle yer değiştirilmesi olmuştur. Li iyon polimer pillerin lityum iyon pillerine göre avantajları üretim maliyetinin düşük olması, kolay şekillendirilebilir olması ile kullanım alanının genişlemesi, artan döngü ömrü, degradasyonunun yavaş olması, sağlamlığıdır. Lityum iyon polimer piller 1996 yılında tüketici pazarına girmiştir. Ancak uzmanlar son zamanlarda üreticilerin kapasite 80%’e düşmeden 500 - 10.000 arası döngü sayılarına sahip pilleri duyurması ile ileride piyasaya hakim olacağını öngörmektedir. Şu an

kullanım alanları arasında RC (radio controlled) hava araçları ve arabalar, cep bilgisayarları (PDAs), dizüstü bilgisayarlar, müzik çalarlar vb.. sayılabilir [8].

2.1.5. Sodyum-Nikel Klorür (NaNiCl₂ – ZEBRA) Bataryaları

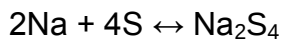
ZEBRA bataryası, sodyum ve metal klorür elektrotlu hücre sistemine sahip yüksek enerjili, büyük boyutlu batarya sistemidir. İlk olarak Coetzer tarafından 1986 yılında tanımlanmıştır. Pozitif elektrot olarak katı geçiş metalli klorürler kullanılabilir. Negatif elektrot ise sodyumdur. Günümüzde ZEBRA bataryaları (nikel klorür ve sodyum) tercih edilir. Deşarj için basit hücre reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon şarj esnasında tersinirdir. Bu reaksiyon sodyum-iyon-iletken bir elektrolitin varlığını gerektirir. Şu an hali hazırda en iyi ve kararlı sodyum-iyon-iletkeni β'' -alumina'dır. Bu elektrolitin en iyi iletkenliği sağladığı sıcaklık yaklaşık 300 °C'tir. β'' -alumina elektroliti, dış tarafı negatif elektrot ve iç tarafı pozitif elektrot olan ve bir ucundan kapalı bir boru olarak tasarlanmıştır. Nikel klorür, nikel ve tuzdan oluşan pozitif elektrot, reaksiyon boyunca nikel toz matriksiyle bileşik olup nikel akım toplayıcıya sahiptir. Seramik elektrolit gibi pozitif elektrot da katıdır. Reaksiyonun sürdürülebilmesi için ikinci bir elektrolit kullanılır. Bu da işlem sıcaklığında eriyik halde bulunan sodyum alüminyum klorürdür [11].

2.1.6. Sodyum Sülfür (NaS) Bataryası

Bir sodyum sülfür bataryası; pozitif elektrotta sıvı (erimiş) sülfür, negatif elektrotta sıvı (erimiş) sodyum ve katı β'' -alumina elektrolitinden oluşur. Elektrolit sadece pozitif sodyum iyonlarının geçişine olanak sağlar. Böylece sülfür ile reaksiyona girerek sodyum polisülfitleri oluşmuş olur.



Deşarj süresince pozitif Na⁺ iyonları elektrolit boyunca ilerleyerek bataryanın dış devreleri boyunca ilerleyerek 2 V'luk potansiyel üretir. Bu proses tersinir olup şarj esnasında polisülfitler, elektrolite pozitif sodyum iyonlarını salar. Batarya 300-350 °C sıcaklık aralığında çalışır.

Na-S bataryaları yaklaşık olarak 2500 döngü ömrüne sahiptir. Enerji yoğunluğu, 150-240 Wh.kg⁻¹ güç yoğunluğu ise 150-230 W.kg⁻¹ olup verimliliği 75-90 %'dir.

Halen Japonya'da NaS batarya teknolojisi ile çalışan, ve 30 farklı bölgede toplamda 20 MW gücü 8 saatlik süreyle depolayabilen sistemler mevcuttur (Tokyo Electric Power Company 6 MW/8saat, Hitachi Plant 8 MW/7.25saat) [12].

2.1.7. Redoks Akış Bataryaları

Redoks Akış bataryaları 1970'lerde ortaya çıkan bir teknolojik kavram olmasına rağmen kurşun asit ve Ni-Cd bataryalarına göre daha az gelişme göstermiştir. Şu an hali hazırda üzerinde çalışılan pek çok türü olmasına rağmen büyük ölçekli olarak iki türü (Vanadyum/vanadyum ve Poly-sülfür/bromür) ticarileşmiştir. Bir akış bataryası genellikle iki redoks çifti barındıran iki sulu çözeltinin; kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal hücrelere pompalanması ve dolaşımı ile çalışır. İki elektrolit ayrı tanklarda depolanır ve elektrokimyasal hücre içerisinde birbirlerinden genellikle bir iyon değişim membranı (katyonik veya anyonik) yardımı ile ayrılırlar. İdeal olarak bu membrandan redoks aktif hiçbir türü geçmez ancak elektrolitik nötralliğin korunması için Na⁺ veya H⁺ iyonları ile bazen de suyun geçişine olanak kılınır. Akış bataryasına uygun 7 redoks çifti (V/V, S/Br₂, Zn/Br₂, V/Br₂, Fe/Cr, Ce/Zn ve Pb/Pb) kullanılmaktadır ve bunlar farklı geliştirme ve test aşamalarında.

Redoks akış bataryalarının en önemli özelliği enerji kapasitesi ve gücün ayarlanabilmesidir. Bataryanın enerji kapasitesi tankta depolanan elektrolit miktarına bağlı iken bataryanın gücü elektrokimyasal hücrenin elektrot alanının büyüklüğüne bağlıdır. Bu, özellikle sabit sistemler için esnek düzenleme anlamına gelir. Redoks akış bataryasının diğer avantajları ise tamamen şarj/deşarj edildiğinde hücrenin zarar görmemesi, uzun elektrolit ömrü (temel olarak bataryanın ömrünü belirleyen unsur iyon seçici membranlardır), modüler dizayn ve makul maliyetidir. Örneğin Vanadyum Redoks Akış Bataryasının hedeflenen ömrü 8 yıldır ve membran değişim/bakımının ardından ömrü 20 yıla kadar uzatılabilir [13].

2.1.8. Kurşun Asit Bataryaları

Kurşun asit bataryası ilk şarjedilebilir bataryadır. 1859 yılında Gaston Plante tarafından icat edildiği günden bu yana taşıt araçlarında ilk çalıştırma/marş, güç yedekleme, telekomünikasyon ve elektrikli ulaşım araçları gibi uygulamalarda kullanılmıştır ve uygulamaları halen gelişmektedir.

Şarj durumundaki kurşun asit bataryalarının elektrokimyası; pozitif kurşun dioksit (PbO_2) elektrotu, negatif kurşun (Pb) elektrotu ve derişik (ağırlıkça 37%, yoğunluk=1.28 yoğunluk) sülfürik asit (H_2SO_4) elektroliti içerir. Deşarj durumunda pozitif kurşundioksit elektrodu ile negatif kurşun elektrodu kurşun sülfata (PbSO_4) çevrilir sülfat iyonlarının azalması ile elektrolitin yoğunluğu suyunkine yaklaşır. Kurşun asit bataryalarının performansını ve döngü ömrünü en çok etkileyen faktör pozitif elektrottur. Negatif elektrot ise düşük sıcaklıklardaki performansını belirler.

Şarj halinde, kurşun dioksit $\alpha\text{-PbO}_2$ (orthorombik) ve $\beta\text{-PbO}_2$ (tetragonal) formunda bulunur. Her iki formun da batarya performansına farklı etkileri olur. Kurşun dioksit; kütleme ile kurşun, kurşun oksit, sülfürik asit ve sudan oluşan bir karışımın biçimlendirilmesi ile oluşur. Karışımdaki kimyasalların oranları ve kütleme esnasında sıcaklık, nem, ve kürlenme zamanı gibi koşullar kristalin morfolojisini ve dönüştürülen türlerin por yapılarını etkiler. Biçimlendirme sırasında kürlenmiş malzemeler, elektrokimyasal olarak kurşun dioksiti ($\alpha\text{-PbO}_2$ ve $\beta\text{-PbO}_2$) oluşturur. Her iki kurşun dioksit formu da stokiyometrik değildir. Bileşim PbO_x ile gösterilir ve x'in değeri 1.85 ile 2.05 arasında değişir.

Çizelge 2.1.'de kurşun asit bataryaların fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmektedir;

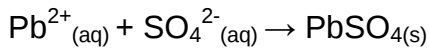
Özellikleri	Pb	$\alpha\text{-PbO}_2$	$\beta\text{-PbO}_2$
Molekül Ağırlığı	207.2	239.19	239.19
Bileşim	-	$\text{PbO}_{1.94-2.03}$	$\text{PbO}_{1.87-2.03}$
Kristal Formu	Kübik Kristal	Orthorombic (daha geniş ve kompakt)	Tetragonal (Rutile)
X-Işını Yoğunluğu	11.34	9.80	~9.80
Yoğunluğu (20°C 'de g.cm^{-3})	11.34	9.1 – 9.4	9.1 – 9.4
Isı Kapasitesi Cal.deg.mol^{-1}	6.80	14.87	14.87

Özısı (cal.g ⁻¹)	0.0306	0.062	0.062
Elektriksel Direnci 20 ^o 'de ($\mu\Omega.cm^{-1}$)	20	~1.709	~1.692
Elektrokimyasal potansiyel (V) 4,4 M H ₂ SO ₄ 'te	0.356	~1.709	~1.692
Elektrokimyasal Aktivite	-	Az	İyi
Ağırlık Başına Kapasite	-	Az	İyi
Döngü Ömrüne Etkisi	-	İyi	Az

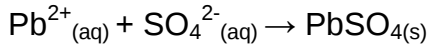
Çizelge 2.1. Kurşun asit bataryaların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kurşun asit bataryasının elektrokimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

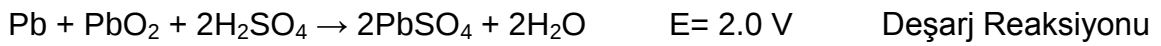
Pozitif elektrot:



Negatif elektrot:



Toplam reaksiyon:



Kurşun asit bataryaları için açık devre potansiyeli 2.10 – 2.13 V olup bir tek hücrenin nominal potansiyeli 2 V'tur.

Kurşun asit bataryalarını oluşturan parçalar temel olarak; pozitif ve negatif ızgara (akım toplayıcı), pozitif ve negatif aktif materyaller, elektrolit kurşun uç, seperatör ve plastik bir kaptır [14].

Kurşun asit bataryalarının değeri, depoladığı elektrik enerjisi, gücü ve ekonomik parametreleri ile diğer batarya türleri ile karşılaştırıldığında daha iyi anlaşılır. Bu karşılaştırma Çizelge 2.2. ve Çizelge 2.3.'de gösterilmektedir.

Sistem	Voltaj (V)	Enerji Yoğunluğu (Wh.l ⁻¹)	Güç Yoğunluğu (W.kg ⁻¹)	Spesifik Enerjisi (%100 Şarj halinde) (Wh.kg ⁻¹)
Kapalı Kurşun Asit	2.1	60-75	180	20-35
Nikel-Kadmiyum	1.2	50-150	150	40-60
Nikel-Metal Hidrür	1.2	140-300	250-1000	40-70
%Lityum-İyon LiCoO ₂	3.6	270	1800	546
ZEBRA – Na-NiCl ₂	2.58	160	180	120
Lityum Polimer	3.7	300	3000	100-250
Lityum-İyon LiFePO ₄	3.25	170	1400	518-587

Çizelge 2.2. Bazı bataryaların nominal voltaj değeri, depoladığı elektrik enerjisi, güç yoğunluğu ve spesifik enerjisi

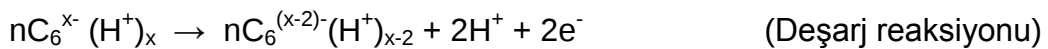
Sistem	Voltaj (V)	Enerji Maliyeti (Wh.\$ ⁻¹)	Avantajları	Dezavantajları
Kapalı Kurşun Asit	2.1	5-8	Ucuz	Ağır
Nikel-Kadmiyum	1.2	2-4	Güvenilir, pahalı değil, deşarj hızı yüksek, iyi düşük sıcaklık performansı	Ağır, toksik materyal, hafıza efekti
Nikel-Metal Hidrür	1.2	1.4-2.8	Yüksek enerji yoğunluğu, çevre dostu	İç direnci yüksek, gaz oluşumu, iç deşarj
ZEBRA – Na-NiCl ₂	2.58	3-4	Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek döngü ömrü	İç direnci yüksek, yüksek çalışma sıcaklığı
%Lityum-İyon LiCoO ₂	3.6	3-5	Yüksek spesifik enerji, düşük iç deşarjı	Pahalı, güvenlik elektroniğine ihtiyacı var
Lityum Polimer	3.7	3-5	Yüksek spesifik enerji, düşük iç deşarjı	Pahalı, güvenlik elektroniğine ihtiyacı var
Lityum-İyon LiFePO ₄	3.25	0.7-1.6	Güvenli	Gelişmekte olan bir teknoloji

Çizelge 2.3 Bazı bataryaların enerji maliyeti, avantajları ve dezavantajları

[15]. Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'den de anlaşılacağı üzere kurşun asit bataryaların spesifik enerji ve güç bakımından diğer bataryalardan daha düşük değerlere sahip olduğu görülür. Tablo 1.2'de batarya sistemlerinin üretilen elektrik enerjisi için birim maliyetleri (Watt.h/\$) gösterilmektedir. Kurşun asit bataryaları diğer bataryalar içinde 2-3 kat daha ucuz elektrik enerjisi verebilmektedir. Dezavantajı ise düşük spesifik enerjisi (Wh/kg) değeridir ve bunun da nedeni kurşunun yüksek atomik ağırlığa sahip olmasıdır. Bu özelliğine rağmen kurşun bataryaların enerji depolama pazarına olan hakimiyetinin nedeni, performans ve ekonomik parametreleri ile üretim teknolojisi avantajlarıdır. Çoğu zaman ekonomik unsurlar, teknik karakteristiklerin önüne geçmektedir [16] [17].

2.1.9. Gelişmiş Kurşun Asit Bataryaları

Kurşun asit bataryalarındaki gelişmelerden biri negatif kurşun elektrodun karbon-karbon kapasitöründe kullanılan geniş yüzey alanlı karbondan oluşan elektrotla yer değiştirmesidir. Böylelikle yeni dizayn, PbC kapasitörü ya da halen pozitif elektrotu PbO₂ olan hibrid bir sistemdir. Şarj ve deşarj süresince pozitif elektrottaki reaksiyonlar standart kurşun asit bataryalarındaki gibi gerçekleşir. Kurşun dioksit asit ve sülfat iyonlarıyla tepkimeye girer ve PbSO₄ ile H₂O'yu oluşturur. Gelişmiş kurşun asit bataryalarının, alışılmış kurşun asit bataryalarından en önemli farkı negatif elektrot olarak, herhangi bir reaksiyona girmeyen geniş yüzey alanlı karbon elektrot kullanılmasıdır. Enerji depolama; çift-tabaka (faradayik olmayan) depolama ile daha açık olarak anlaşılamamış olan H⁺ iyonlarının psödokapasitans (faradayik) depolaması ile gerçekleşir. Anottaki depolama prosesi;



olarak gösterilir.

Tamamen şarj edilmiş halde karbon negatif elektrotta depolanan H⁺ iyonları, deşarj esnasında pozitif elektrotta doğru hareket ederek H₂O oluşturur. Böylece negatif elektrotta PbSO₄'ün birikme ve büyümesi engellenerek elektrotun döngü sayı ömrü arttırılmış olur. Bir başka sonuç ise şarj ve deşarj ile değişen asit konsantrasyonu salınımının azaltılarak pozitif elektrottaki korozyonun azaltılması ve pozitif elektrotun ömrünün uzatılmasıdır. Cihazın döngü sayısının arttırılması ve sabit voltaj verebilmesi amacı ile kurşun dioksit elektrot genelde 3-10 kat daha

büyük imal edilir. Kurşun asit bataryalara göre asimetrik kurşun-karbon kapasitör; deşarj süreleri azaltığında bile sülfat oluşumunu engellediğinden dolayı güç ve döngü ömürleri bakımından avantaj sağlamıştır [18].

Negatif elektrotun yarısının kurşun yarısının ise karbon olduğu başka bir tasarım daha vardır ve ultrabatarya adıyla anılmaktadır. Ultrabatarya, bir kurşun asit hücresi ile bir PbC asimetrik kapasitörün harici elektronik kontrol olmaksızın birleştirilmiş halidir. Batarya pozitif elektrot olarak bir kurşun dioksit plakadan ve negatif elektrot olarak bir sünger kurşun negatif plaka ve karbon bazlı negatif elektrottan meydana gelir. Bu tür bir bataryada kompozit negatif plakanın toplam şarj ve deşarj akımları iki bileşenden oluşur ve bunlar kapasitör akımı ve kurşun asit negatif plaka akımıdır. Kapasitör elektrot şarj ve deşarj akımlarını kurşun negatif tabaka ile paylaşarak tampon görevi görür. Bu da şarj ve deşarjın yüksek hızlarda yüklenip boşalmasını engeller. Kurşun-karbon bataryası (Ultrabattery) ile PbC asimetrik kapasitör arasındaki en büyük fark her iki cihazın çalışma voltajıdır. Deşarj anında negatif kurşun -0.98 V'ta kurşun sülfata dönüşmeye başlar ve -1.0 V'un altında tekrar süngerimsi kurşuna geri döner. Öte yandan, kapasitör elektrottaki yük dengelemesi deşarj anında -0.5 V'tan yukarıda meydana gelir ve ardından şarj boyunca yük ayrımı -0.3 V'un altında gerçekleşir. Böylece deşarjın ilk aşamalarında akım çoğunlukla kurşun asite negatif plakadan ve az miktarda kapasitör elektrottan gelir. Şarj esnasında akım önce kapasitör elektroda ardından kurşun asit negatif plakaya akar. Bu da şarjın sonlarına doğru kurşun negatif tabakada hidrojen çıkışına sebep olur. Problemin çözümü ise karbon elektrota şarj esnasında hidrojen çıkışını engelleyecek ya da kurşun asit negatif elektrotunkine indirgeyecek katkı maddeleri eklemektir. Bu modifiye edilmiş elektrot da yüksek kapasiteye ve uzun döngü ömrüne sahiptir [19].

2.1.10. Çözünür Kurşun Asit Redoks Akış Bataryaları

Çözünür kurşun asit bataryaları hala gelişme aşamasındadır. Bu tür sistemlerde tek elektrolit kullanılması ve maliyetli olan ve anolit ile katolit hücreleri birbirinden ayıran membranların kullanımına ihtiyaç duyulmaması nedeni ile diğer redoks akış sistemlere göre önemli avantaj sağlar. Geleneksel kurşun asit bataryaları (örneğin arabalarda kullanılan SLI bataryaları) , genellikle kurşun bileşiklerinin az çözündüğü sülfürik asit gibi tek bir elektrolitle çalışmaktadır. Her iki elektrotta da

aktif malzemeleri içeren çözünmeyen pasta bulunur. Çözelti fazında kurşun içeren bataryalar da düşünülmüştür ama çok fazla üretilmemiştir.

Çizelge 2.4.'de çözünür kurşun redoks akış hücrelerinin gelişimini verilmiştir.

Yıl	Türü	Yapısı	Elektrolitler
1946	Birincil	Kutu Hücre	HClO ₄ /HBF ₄ /H ₂ SiF ₆
1947	Birincil	Kutu Hücre	HClO ₄
1949	Birincil	Kutu Hücre/Dolaşımli Elektrolit	HClO ₄
1972	Birincil	Kutu Hücre	HBF ₄
1977	İkincil	Kutu Hücre	HClO ₄ /HBF ₄ /H ₂ SiF ₆ /H ₃ NO ₃ S
1978	İkincil	Kutu Hücre/Akış Hücresi	HBF ₄ /H ₂ SiF ₆ /H ₃ NO ₃ S
1982	İkincil	Düğme Hücresi	H ₂ SiF ₆ /CH ₃ SO ₃ H
2004-2008	İkincil	Bölünmemiş Bipolar Akış Hücresi	CH ₃ SO ₃ H
2006	İkincil	Bölünmüş Bipolar Akış Bölmeleri	R-SO ₃ /R-PO ₃ H ₂ R=Alkil Grubu

Çizelge 2.4. Çözünür Kurşun Redoks Akış Bataryasının tarihsel gelişimi

Deşarj ürünleri çözünür kurşun tuzu olan peklorik, florosilisik, ya da floroborik asit elektrolitlerini içeren bataryalar tabloda gösterilmiştir. 1946-1972 yıllarında gelişim gösteren bataryalar birincil bataryalardır ve kuru halde bekletilirler. Kullanımdan hemen önce asit eklemesi gerçekleşir. Elektrotlar, elektrokaplama ile veya aktif materyalin akım toplayıcılara yapıştırılması ile oluşturulur. Bu tip bataryalar kısa süre içerisinde yüksek akım yoğunluğu sağlar ve genellikle küçük ölçekli acil durum uygulamalarında kullanılırlar. 1977-1982 arasında gösterilen çözünür kurşun içeren elektrolitlere sahip ikincil bataryaları tarif eden bir çok patent bulunmaktadır. Bunlar genelde küçük kutu/düğme hücre biçimindedirler ve genellikle elektrolitleri perklorik asit, hekzaflorosilisik asit veya floroborik asit içerir. 1982'de Henk ve arkadaşları, kurşun metansülfonatin kullanımını ağırlıklı olarak kurşun hekzaflorosilikat içeren elektrolite katkı malzemesi olarak kullanmıştır [20]. 1978'de Wurmb ve arkadaşları birbirinden ayrı redoks çiftini (örneğin Fe²⁺/Fe³⁺) katkı malzemesi olarak kullanarak elektroliti batarya içinde dolaştırmıştır [21].

2004-2005 yıllarında Pletcher ve arkadaşları ise elektroliti çözünmüş kurşun(II) iyonları ihtiva eden sulu metansülfonik asit olan ve elektrot yüzey alanı 2 cm² olan laboratuvar ölçekli akış hücresi tasarlayarak, bu sistemin elektrokimya ve performansı üzerine yayınlar çıkarmışlardır [22, 23] . Elektrot ve hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Pozitif elektrot:



Negatif elektrot:



Toplam reaksiyon:



Şarj süresince kurşun, negatif elektrot üzerinde, kurşun dioksit ise pozitif elektrot üzerinde birikir. Deşarj boyunca kurşun ve kurşun dioksit tabakaları sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme ile çözünür kurşun(II) formuna geçerler. 2004-2005 yılları arasında yapılan elektrokimyasal ölçüm ve çalışmalar Pb/Pb²⁺ ve Pb²⁺/PbO₂ redoks çiftlerinin metansülfonik asit içerisinde kullanımının uygun olduğunu ve kurşun ve kurşun dioksit tabakalarının birkaç elektrot üzerinde tersinir olarak biriktirme ve sıyrılmasının gerçekleşebildiğini göstermiştir. Pb²⁺/PbO₂ çiftinin elektrokimyasal oluşum hızı, Pb/Pb²⁺ çiftine oranla farkedilir biçimde yavaştır ve kurşun dioksit elektrotta verimsizlik söz konusudur. Metansülfonik asit içerisinde yüksek hızda kalın ve düzgün PbO₂ biriktirme sağlanabilir. Deşarj ise yüksek akım verimliliği ile sağlanabilir. Bataryanın 100 döngü ve fazlasında %70 enerji verimliliği ile çalışması da mümkündür. Ancak PbO₂'nin tamamen çözünmemesi bu sistemin en büyük engelidir. PbO₂'nin tam çözünmemesinin nedenini ise kalın PbO₂ tabakasının içindeki porlarda pH artışı ile bağdaştırılmaktadır. PbO₂'nin istenilen formu α-PbO₂'dir ve ilk şarj periyotlarında yalnızca α-PbO₂ oluşur. Ancak devam eden döngülerle α-PbO₂ ve β-PbO₂ birikimi meydana gelir. Bu da Bataryanın düzgün çalışmamasına neden olur. Gelecek çalışmalarda batarya kapasitesi artırıldığında pozitif elektrotta PbO₂'nin çözünmesi sağlanarak %100 akım verimi ile sistemin performansının daha da artırılması hedeflenmektedir [24].

Çözünür kurşun redoks akış bataryaları hücre çalışmalarında, sulu metansülfonik asit elektrolitinde bipolar hücre konfigürasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu bataryaların en büyük avantajı tek bir elektrolitle çalışmasıdır. Diğer bütün redoks akış bataryalarında iki elektrolit kullanılır ve pozitif ve negatif elektrolitlerin karışması halinde kendi kendine deşarj olma (self discharge) ve zararlı yan reaksiyonlar meydana gelir. Bu yüzden iyon seçici membranların kullanılması şarttır. Pratikte bu karışma tamamen engellenemez. Bu tip membranlara çözünür kurşun bataryalarında gerek yoktur. Böylece hücre dizaynı tek bir elektrolit deposu ve ona bağlı pompa/dolaşım ağından oluşur. Sonuçta çözünür kurşun redoks akış bataryası diğer rakip teknolojilere göre ekonomik açıdan daha çok avantaj sunar.

Batarya performansı; hücre dizaynı, elektrot malzemesi ve deneysel parametrelere bağlıdır (elektrolitin yüksek iletkenliğe sahip olması, bipolar elektrot üzerindeki akış yolunu arttırıcı kanal dizaynı gibi). Enerji seviyelendirme uygulamalarında kurşun ve kurşun dioksitin tabakalar (0,1-1 mm kalınlığında) halinde birikme ve çözünmesi istenir. Tabakalar düzgün yüzeyli olmalı ve tüm malzeme elektrot yüzeyinde tutulmalıdır. Kurşun dioksit pürüzsüz, kompakt ve boşluksuz olarak elektrokimyasal biriktirilebilir. Elektrokimyasal biriktirilen kurşun ise, özellikle yüksek akım yoğunluklarında, dendritik büyüme eğilimindedir. Elektrolite eklenen katkı malzemeleri de bataryanın şarj ve deşarj esnasında kurşun elektrotundaki morfolojisinin kontrolü için gereklidir [25].

2.2 Kurşun Dioksit ve Elektrokimyasal Özellikleri

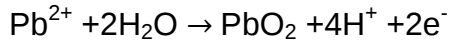
Kurşun dioksit yüksek elektrik iletkenliğine sahip ve asidik ortamlara dayanıklı ucuz bir elektrot malzemesidir. Bu yüzden endüstriyel elektrokimya alanında çeşitli amaçlar için kendine kullanım alanı bulmuştur. Bunlara örnek olarak kurşun asit bataryalarında ve çözünür kurşun redoks akışlı bataryalarında anot materyali olarak kullanılması, ozon oluşumu için veya atık su arıtımında yükseltgen malzeme olarak kullanılması gösterilebilir.

Elektrokimyasal olarak hazırlanmış kurşun dioksit kimyasal olarak hazırlanmış kurşundioksite göre elektrokimyasal olarak daha aktiftir. Bunun nedeni bileşiminin stokiyometrik olmamasıdır. Stokiyometrik olmayan kurşun dioksitin formülü $(Pb^{4+})_{1-x} (Pb^{2+})_y (O^{2-})_{2-4x-2y} (OH^-)_{4x+2y}$ kafes yapısındaki katyon boşlukları oranı x ile

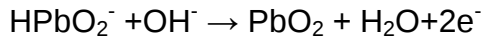
kafes yapısındaki Pb^{+2} oranı y'yi de hesaba kattığı için daha çok tercih edilir. Kafes yapısındaki diğer katyonların varlığı kararlılığı etkiler. Pb ya da O boşluklarına rastlanılmayan durumlarda genel formül $(\text{Pb}^{4+})_{1-x/2}(\text{Pb}^{2+})_{x/2}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{OH}^-)_x$ ya da $(\text{Pb}^{4+})_{1-x/2}(\text{Pb}^{2+})_{x/2}(\text{O}^{2-})_2(\text{H}^+)_x$ olarak gösterilir [26].

2.2.1 Termodinamik Yaklaşımlar

Kurşun dioksit, Pb(II)'nin çözünür olduğu her ortamda titanyum veya karbon gibi inert yüzeyler üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilebilir. Pb(II); nitrik asit, perklorik asit, metansülfonik asit, asetat tampon çözeltisi içinde Pb^{+2} olarak, sodyum/potasyum hidroksit içerisinde ise plumbite olarak çözünür halde bulunur. Asidik ortamda elektrot reaksiyonu,



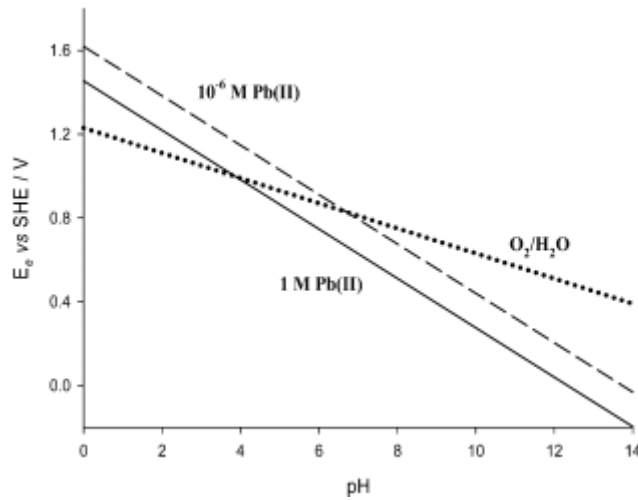
bazik ortamda elektrot reaksiyonu,



olarak yazılabilir. $\text{PbO}_2/\text{Pb(II)}$ çifti için oda sıcaklığında denge potansiyeli

$$E_e(1) = 1.455 - 0.029 \log a_{\text{Pb}^{2+}} - 0.118 \text{ pH}$$

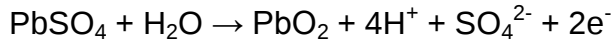
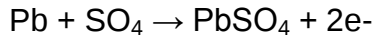
dir.



Şekil 2.1. 10^{-6} ve 1 M Pb(II) konsantrasyonu için Pourbaix grafiği

Şekil 2.1.'de iki Pb(II) konsantrasyonu için Pb(IV)/Pb(II) denge potansiyelinin pH'a göre grafiği (Pourbaix) ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonunun denge potansiyelinin pH'a göre grafiği verilmektedir. PbO_2 , açık devre potansiyelinde ve asidik ortamda, O_2 ve

Pb(II) verecek şekilde çözününceye kadar yarı kararlı bir yapıya sahiptir. Ancak termodinamik olarak O₂ ve Pb(II) verecek şekilde çözünmeye elverişlidir. Eğer ortamdaki Pb(II), sadece PbO₂'nin korozyonunda geliyorsa, PbO₂ nötral çözeltilerde de yarı kararlıdır. PbO₂ anotlar çoğunlukla pozitif potansiyel gerektiren uygulamalarda kullanılır. Aşırı pozitif potansiyellerde korozyona dayanıklıdır ancak daha düşük potansiyellerde katodik indirgemeye uğrar ve PbO₂'nin çözünmesi gerçekleşir [27]. Ayrıca PbO₂'nin biriktirildiği substrat malzemesinin de yüksek potansiyellerde korozyona dayanıklı olması gerekir (elektrokimyasal biriktirme ve elektrot uygulamalarında). PbO₂, Pb yüzeyinde ve sülfürik asit ortamında gerçekleşiyorsa anot reaksiyonu;



Denge potansiyelleri ise;

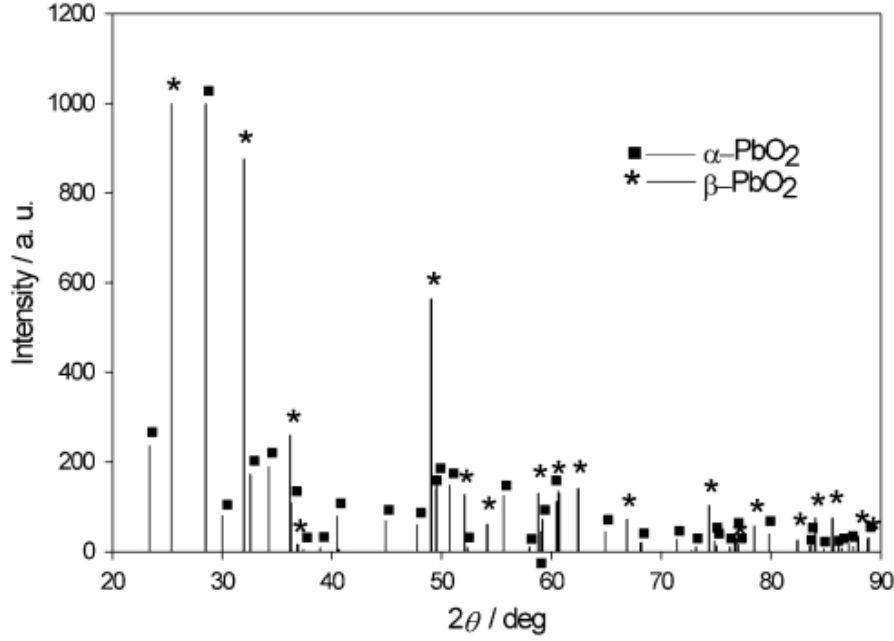
$$E = -0,356 - 0,029 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$E = 1,685 + 0,029 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,118\text{pH}$$

Bu reaksiyon sonucu oluşan tabaka da açık devrede ve asidik ortamda su ile reaksiyona girip oksijen oluşturmamasından dolayı yarı kararlıdır. Yüksek pozitif potansiyellerde ise katodik indirgemeye uğrar. Sülfürik asite maruz kalan Pb yüzeyleri de korozyon oluşumunu destekler ve daha az iletken bir tabakanın oluşmasını sağlar [27].

2.2.2 Faz Bileşimi ve Yapısı

Kurşun dioksit polimorfiktir ve iki türü iyi tanımlanmıştır. Bunlardan α-PbO₂ Columbite'in ortorombik yapısına, ve β-PbO₂ ise tetragonal rutile yapısına sahiptir.



Şekil 2.2. α ve β -PbO₂ için XRD verileri

Şekilde PbO₂'nin her iki fazı için standart toz X ışınları kırınımı (XRD) sonuçları gösterilmektedir. 2θ 20° ve 40° arası güçlü pikler seçilebilir. Nicel analiz için doğruluk payını azaltan birçok etken vardır ancak Dodson [28] ve Munichandraiah'ın [29] çalışmaları ile %5 yanılma payı ile alfa/beta faz oranı belirlenebileceğini göstermiştir. Moseley ve arkadaşları [30] yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopunda yaptığı çalışmalarda PbO₂'nin gerçek kristal boşluk yapıları ve XRD ile karakterizasyon iyileştirme incelemelerinde bulunmuşlardır. Yaptıkları çalışmalar PbO₂'in alfa ve beta formlarında farklılık gösteren yapısal boşluk ve kırıklıkların; elektriksel iletkenlik ve elektrokimyasal aktivite üzerinde etkileri olduğunu göstermişlerdir. PbO₂'nin elektrokimyasal kristalizasyonunun asetonitril içinde gerçekleştirilmesi ile iletkenliği daha iyi olan β -PbO₂ fazının %99 oranında oluşturulduğu yayınlar mevcuttur [31, 32].

Kurşun dioksinin her iki yapısı da (α ve β) stokiyometrik değildir. Kimyasal bileşimi olan "PbO_x" formülünde x, 1.85 ile 2.05 arasında değerler alıp stokiyometriden kaymayı göstermektedir. Bu kayma katyonik kafeslerin yapılarındaki düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Rüetschi [33], kristalografik olarak düzenlenmiş bölgeler arasında arayüz gibi davranan ve tabakalar halinde kümelenmiş katyon boşluklarını içeren bir PbO₂ modeli önermiştir. Bu katyon boşluk tabakaları Pb²⁺

iyonlarını barındırabilir. Bu model, deneysel sonuçlar ile uyumlu olarak, stokiyometrik olmayan bu yapıyı açıklamada başarılı olmuştur.

2.2.3 Elektriksel İletkenlik

Elektrot malzemesi uygulamalarında iletkenlik PbO_2 için kritik öneme sahiptir. Mindt [34] yaptığı Hall etkisi çalışmalarında α - ve β - PbO_2 için iletkenlik değerlerini sırası ile $10^3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve $10^4 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak vermiştir. PbO_2 'nin n-tipi yarı iletken grubuna ait olduğu düşünülmektedir. PbO_2 'deki iletkenlik bandı, Pb^{4+} 'nin 6s enerji düzeyinden ve O^{2-} 'nin 2p enerji düzeyinden ileri gelir. PbO_2 'teki serbest elektron kaynakları, yukarıda bahsedilen stokiyometrik kaymadan ileri gelenler, protonların birleşmesi ve katkılama etkisi yapan safsızlıklardır. Heinemann'ın çalışmalarında [35] β - PbO_2 ; oksijen 2p bandında yük taşıyıcı holleri (boşluk) bulunan ve elektronların hibridleşmiş Pb 6s–O 2p bandında bulunduğu bir yarı metal olarak değerlendirilmiştir. β - PbO_2 'nin iletkenliği Ti ve Hg'ya yakın ve karbonun çoğu formundan daha iyidir. α - PbO_2 'nin iletkenliğinin az olmasının nedenleri olarak;

- Daha küçük kristallerinin oluşması
- Kafes yapısındaki boşluklu alanların fazlalığı
- Oryantasyon (yönlenme) derecesinin yüksekliği
- α ve β - PbO_2 'nin farklı kristal yapılarına sahip olması

gösterilebilir.

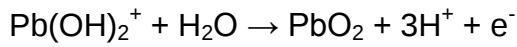
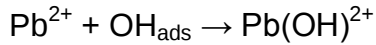
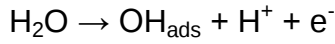
2.2.4 Kurşun Dioksitin Elektrokimyasal Biriktirilmesi

2.2.4.1 Çekirdekleşme ve Büyüme

Fleischmann ve arkadaşları tarafından , Pt substrat üzerine perklorik asit, nitrik asit ve asetat çözeltilerinde gerçekleştirilen anodik biriktirmenin kronopotansiyometrik analiz çalışmaları [36, 37]; inert substratlar üzerine biriktirilen iletken tabakaların çekirdekleşme ve büyüme teorilerinin gelişimi için öncü çalışmalar olmuşlardır. Bu çalışmalarla; ilk aşama olarak yeni oluşan fazın nanomerkezli çekirdekleşmesi, anlık ve sürekli gelişen çekirdekleşme, iki ve üç boyutlu büyüme, büyüyen

merkezlerin örtüşmesi, elektron veya kütle transfer kontrollü kalınlaşma gibi kavramlar ortaya atılmıştır [38]. Yapılan bu ilk dönem çalışmaları çeşitli çalışma grupları tarafından değişik deneysel yöntemler, çözeltiler ve substratlar kullanılarak zamanla genişletilmiştir [39-45].

Üzerinde en çok konuşulan kimyasal tepkime adımı ise Pb(II)'nin katı PbO₂'ye dönüşümüdür. Velichenko'ya göre [46] mekanizma ara ürün olarak adsorbe olmuş OH⁻'i da içeren



ara ürün tepkimeleridir. Ancak deneysel veriler olası mekanizmalar ile öngörülen mekanizma arasında ayırıcı sonuçlar getirememiştir. Çoğu makalede ise çözünür veya kolloidal yapıda Pb(IV) araürünün PbO₂'nin oluşum ve çözünmesinde yer aldığını kanıtlamıştır [47]. Ancak Pb(IV)'ün kısa ömürlü bir ara ürün ya da reaksiyon sonucu oluşan bir yan ürün olup olmadığı belirsizdir.

2.2.4.2 Kurşun Dioksitin Biriktirilmesi

Kurşun dioksitin elektrokimyasal biriktirme işlemi için pek çok yayında Pt, Au ve camı karbon kullanılmıştır. Ancak bu substratlar endüstriyel uygulamalar için pratik değildirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda kullanılan titanyum uygun sayılabilecek bir substrattır ve grafit, tantalum ve ebonex (TiO_x) elektrotlar üzerine de çalışmalara rastlanmaktadır. Ancak PbO₂'in Ti üzerine adezyonu problemlidir. Titanyumun yüzeyinde oksit tabakası (TiO₂) bulunmaktadır. Anodik kaplama için titanyumun yüzeyinin pasivasyonunu önleyici önilem gerekmektedir. Grafit için de yağ alma ve bazen de oksidasyon ve (elektrokimyasal veya mekanik olarak) pürüzlendirme önilemleri uygulanır.

2.2.5 Uygulamaları

Kurşun dioksit anotları, kurşun/kurşun alaşımları ile karbon ve titanyum gibi inert substratlar üzerine kaplanabilir ve birçok elektrokimyasal işlemde anot malzemesi olarak kullanılabilir. Kurşun ve kurşun alaşımlı anotlar, işlem şartları altında anodik elektrolizler sırasında in situ olarak oluşurlar. Anyon içeren elektrolit kurşun üzerinde koruyucu Pb(II) tabakası meydana gelir. Oksidasyon şartlarına bağlı olarak PbO₂; α, β veya bu iki fazın karışımı olarak oluşur.

Kurşun/kurşun alaşımlı substratlarda in situ olarak oluşan PbO₂ anotları, O₂ açığa çıkaran karşıit elektrotları olarak halojen iyonlarından arındırılmış sülfürik asit elektrolitleri içeren proseslerde kullanılmaktadır. Bu uygulamaların en yaygını bakırın geri kazanılma prosesidir. Benzer teknolojilerde, PbO₂ anot çinko, nikel ve krom gibi metallerin elektrolitik olarak üretimi için de kullanılır. Bu teknolojiler basittir ve işlemin ardından katotta metalin kolayca ayrılmasını sağlayacak şekilde dizayn edilmiştir [27].

2.2.5.1 Kimyasal Üretimde kullanımı

PbO₂ anotlar, çoğu zaman üretimlerinin tek yolu elektroliz yöntemi olan peroksitler, onların tuzları ve güçlü yükseltgenlerin üretimlerinde kullanılır. Bu işlemlerin tümü yüksek potansiyel gerektirir ve alternatif anot malzemesi olarak yalnızca Pt/Ti bulunur. 50 yılı aşkın süredir perkloratlar; kloratlarından anodik oksidasyon yoluyla üretilmektedir. ABD, Japonya, Avrupa ve Hindistan'daki üretim merkezleri, grafit veya titanyum üzerine PbO₂ kaplı anotlar kullanmaktadır. PbO₂ anotlar; dikromat, Mn(III) ve Ce(IV) gibi güçlü yükseltgenlerin üretiminde de kullanılır. Çoğunlukla bu üretimler; organik bileşiklerin oksidasyonunda (antrasin, naftalin, montan mumu), aşındırıcılarda ve polisaj/kaplama banyolarında harcanan yükseltgenlerin tekrar elde edilmesini kapsar [48].

2.2.5.2 Ozon Üretimi

Ozon; saflaştırma/temizleme, kağıt beyazlatma, oksidasyon ile atık suyun kokusuzlaştırılması ve renksizleştirilmesi işlemlerinde kullanılan çevre dostu bir yükseltgendir. Ancak kısa kullanım ömrü vardır ve tekrar üretilmesi gerekir.

Ozonun üretimi için Soğuk Corona Deşarj teknolojisi (Cold Corona Discharge, CCD) kullanılır. Bu teknolojiye kuru oksijen veya hava elektrik deşarjından geçirilir ve havanın %2-3'ü konsantrasyonunda ozon elde edilir. Bu işlem için gereken toplam enerji tüketimi havanın soğutulması ve kurutulması işlemlerinden dolayı yüksektir. Buna ek olarak yüksek voltaj deşarjı da vardır.

Elektrokimyasal ozon üretimi 1970'lerden sonra tercih edilen bir alternatif haline gelmiştir. CCD teknolojisine göre pek çok avantajı vardır. Örneğin yan ürün veya kirlenici unsur olmaksızın yüksek konsantrasyonlarda in situ olarak ozon üretilir. Ozonun elektrolitik üretimi yüksek potansiyellerde gerçekleştirilir (O_3/H_2O elektrokimyasal tepkimesi için 1510 mV gereklidir) ve üretiminde O_2 çıkışı da gerçekleşir. Akım verimliliği enerji tüketimini belirleyen ana faktördür ve O_2 'in inhibisyonu avantaj sağlar. Ozonun PbO_2 anot üzerinde, anodik üretimi; nötral sodyum sülfat, perklorik asit, fosforik asit, nötral fosfat, sülfürik asit ve floroborik asit gibi sulu çözeltilerde gerçekleştirilmiştir ve akım verimliliği %3 – 18 arasında değişmektedir. Elektrolizler $600 - 1200 \text{ mA.cm}^{-2}$ gibi yüksek akım yoğunluklarında yürütülmüştür. Akım verimliliği asitli çözeltilerde düşük sıcaklıklarda artmaktadır [27, 49].

2.2.5.3 Su ve Atık Su Arıtma İşlemleri

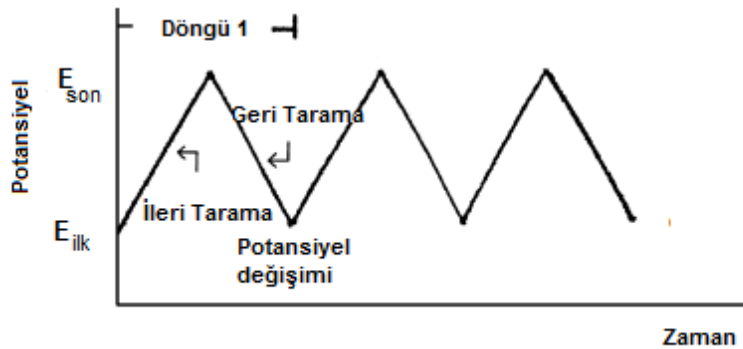
Toksik ve biyolojik arındırmaya dirençli organik bileşiklerin elektrolitik olarak arıtılması üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda hız kazanmış ve genişlemiştir. Organik bileşikler anotta elektron transferinden çok oksijen transferi yoluyla ve adsorbe edilmiş ya da serbest OH radikallerinin (bilinen en kuvvetli yükseltgen türlerden birisi) saldırısı ile parçalanır. Bu işlem anodun yüksek potansiyellerde kararlı olmasını gerektirir. PbO_2 ve B-katkılanmış elmas en kararlı materyaller olarak ön plana çıkar. B-katkılanmış elmas organik bileşiklerin parçalanmasında en yüksek elektroaktifliğe sahiptir. Ancak bu tür anotlar çok pahalıdır ve uzun süre kullanım dayanıklılığı konusunda şüpheler bulunmaktadır. Bu durum PbO_2 anotlarının kullanımını ön plana çıkarır. Ancak özellikle su ve atıksu arıtma işlemlerinde $Pb(II)$ kirlenmesinin tamamen önüne geçilmesi gerekmektedir [50].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

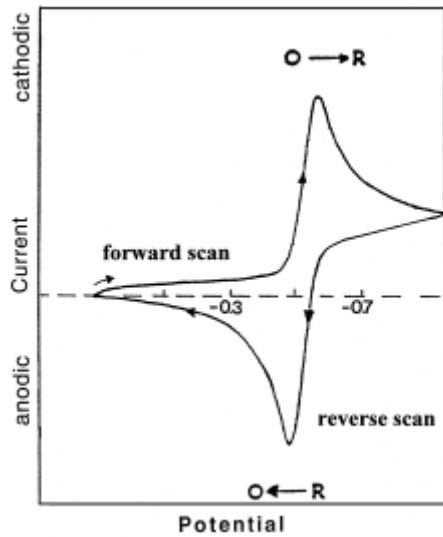
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlardan nicel bilgiler alabilmek için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bir elektroanalitik çalışmada başvurulacak ilk yöntem sıklıkla dönüşümlü voltametridir. Dönüşümlü voltametrenin gücü, redoks proseslerinin termodinamikleri, heterojen elektron-transfer reaksiyonlarının kinetiği ve adsorpsiyon prosesleri ile ilgili hızlı sonuçlar vermesinden gelmektedir. Dönüşümlü voltametri özellikle elektroaktif türler redoks potansiyelleri ve redoks tepkimelerinde ortamın etkisinin değerlendirilmesinde hızlı sonuçlar verir. Metot, çalışma elektrotunun (karıştırılmayan, durağan bir çözeltide) potansiyel dalga formları kullanılarak zamanla doğrusal olarak potansiyelinin taranmasını içerir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1 Dönüşümlü voltametrinde potansiyel taraması

İstenilen bilgiye göre bu tarama ileri ve geri yönde tekli veya çoklu yapılabilir. Potansiyel taraması esnasında, potansiyostat uygulanan gerilime karşılık akımı ölçer. Gerilime karşılık ölçülen akımın oluşturduğu eğriler dönüşümlü voltamogram adını alır. Dönüşümlü voltamogram, karmaşık ve zamana bağlı çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrenin bir fonksiyonudur.



Şekil 3.2. Tipik Dönüşümlü voltamogram

Şekil 3.2.'de, tek bir potansiyel döngü esnasında tersinir bir redoks çiftinin tipik davranışını göstermektedir. Başta, ortamda sadece yükseltgenmiş O formunun olduğu varsayılır. Böylece ilk yarı döngü için, indirgenmenin olmadığı bir noktadan negatif yöne doğru olan potansiyel taramasına başlanır. Uygulanan potansiyel, redoks tepkimesi için karakteristik E_0 değerine yaklaştıkça, katodik akım pik noktasına kadar artmaya başlar. Potansiyel bölgesinin, indirgenmenin yer aldığı bölüme geçildiğinde, potansiyel taramasının yönü tersine döner. Geri tarama boyunca R molekülleri (ilk yarı döngüde oluşan ve yüzeye yakın biriken), tekrar O'ya yükseltgenir ve bunun sonucunda anodik pik gözlenir. Dönüşümlü voltamogramdaki karakteristik pikler, elektrot yüzeyinin üzerindeki difüzyon tabakasının oluşumundan meydana gelirler. Dönüşümlü voltamogramlar pek çok önemli parametre ile karakterize edilirler. Bunlardan en önemlileri iki akım piki ve iki potansiyel pikidir [51].

3.1.2. Potansiyel Kontrollü Kulometri

Potansiyel kontrollü kulometride, elektrolize uğrayan madde miktarını belirlemek amacı ile elektroliz sırasında harcanan toplam yük miktarı (coulombs) kullanılır. Kulometrik yöntemlerinin kullanılabilmesi için elektrot reaksiyonlarının stokiyo metrisi bilinmeli, tek bir reaksiyona sahip olmalı veya en azından farklı

stokiyometriye sahip yan reaksiyonları olmamalı ve %100 akım verimliliğinde gerçekleşmelidir.

Kullanılan potansiyostatlar genellikle 100 W güç kapasitesine ihtiyaç duyarlar (örneğin 1 A / 100 V ya da 5 A /20 V). Elektroliz süresince akım izlenir, böylece arka plan akım belirlenir ve elektrolizin tamamlanması gözlenebilir. Elde edilen i-t grafiğinin şekli, elektrot mekanizması veya deneysel problemlerin teşhis edebilir. Örneğin, elektroliz sonrası son akım sabit, ancak elektrolizden önceki destek elektrolit çözeltisinin arka plan akımından kayda değer miktarda fazla ise elektroliz ürününün reaksiyonu; başlangıç maddesinin veya bir başka elektroaktif türün rejenerasyonu veya oluşumunu gösterir. Bu durum aynı zamanda karşıt elektrottaki madde sızıntısının da göstergesi olabilir. Eğer elektroliz başındaki akım bir süre sonra eksponansiyel artış göstermiyorsa, potansiyostatın, çalışma elektrotu için seçilen gerilim ve elektroliz koşulları (elektrot alanı, hücre direnci, karıştırma hızı) için gerekli akım veya gerilim çıkışlarını sağlayamadığı sonucu çıkar.

Potansiyel kontrollü kulometri, elektrot reaksiyonlarının mekanizmasının incelenmesi ve elektrot alanı ve difüzyon katsayısı bilinmeksizin elektrot reaksiyonunun n-değerinin belirlenmesi için de kullanışlı bir yöntemdir (Voltametrik yöntemlerde eğer n sınırlayıcı akımlarda belirlenmek isteniyorsa, A ve D değerleri genellikle bilinir. Potansiyel ölçümlerde n'in belirlenmesi için reaksiyonun tersiniliği hakkında bilgi gereklidir.) [52].

3.1.3. Kronopotansiyometri

Kronopotansiyometride, çalışma elektrotuna bir akım sinyali gönderilir ve referans elektrotunda buna karşılık ölçülen potansiyel zamana bağlı olarak ölçülür. Akım ilk uygulandığında ölçülen potansiyelde iR kaybından ötürü ani bir değişim gözlenir. Ancak elektrot yüzeyindeki reaktantların konsantrasyonunun azalması ile derişim aşırı gerilimi oluşur ve bu değişim yavaş yavaş değişmeye devam eder. Kronopotansiyometrik yöntemler spesifik kapasitansı, bataryaların döngü kararlılığını ve elektrot malzemelerinin ve ilave malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir metottur [53].

3.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinde, incelenen sistem (genellikle denge halindeki), küçük şiddette (genlik) ve geniş frekans aralıklarında sinüzoidal AC potansiyel veya akım ile uyarılır. Karşılığında alınan akım ve gerilimler ölçülür. Denge halindeki sistem için uyarı sinyalinin genliği küçük olduğundan dolayı elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümleri sistemin özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaksızın verimli olarak kullanılabilir. Geniş frekans aralıklarında (yüksekten alçağa doğru) alınan ölçümler farklı hız sabitlerinde gerçekleşen tepkime adımlarının (kütle transfer, yük transferi ve kimyasal reaksiyon) birbirinden ayrılmasını mümkün kılar.

Tipik empedans ölçümlerinde küçük uyarı sinyalleri kullanıldığından ($<20\sim30$ mV_{rms}) hücre lineer bir sistem gibi düşünülebilir. Bu şartlarda, sisteme sinüzoidal bir gerilim girdisi, aynı frekansta sinüzoidal bir akım çıktısına neden olur. Aslında akım uygulanan potansiyelle (ya da polarizasyon, aşırı gerilim) üstel olarak artar. Böylece tipik elektrokimyasal sistem lineer olmaz. Ancak potansiyele karşılık akım eğrilerinin küçük bir parçasına daha yakından bakıldığında bu iki parametre arasındaki ilişkinin lineer olarak adlandırılabilceği ortaya çıkar. Eğer sistem yüksek genlikli uyarı sinyalleri uygulanırsa lineerlikten sapma görülür. Uygulanan sinüzoidal potansiyele karşılık ölçülen akım girdi frekansının armonisini içerir. Bazen bu armonik cevaplar kasıtlı olarak yüksek genlikteki uyarı potansiyelleri kullanılarak, sistemin lineerlikten sapmasını yaklaşık olarak analiz etmek için kullanılır. Zamana bağlı potansiyel uygulanmasının (dalgalanamalarının) neden olduğu sistemin uyarılması;

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

olarak gösterilir. $E(t)$, t anında uygulanan potansiyel, E_0 potansiyelin genliği ve ω birim zamandaki titreşim sayısının 2π ile çarpılmasından oluşan ve birimi rad.s⁻¹ olan açısal frekansdır. Lineer bir sistemde akım sinyali çıktısı, $I(t)$, I_0 genliğine sahip ve fazı $\emptyset$ kadar kaymıştır.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \emptyset)$$

Böylece sistemin empedansı, $Z(t)$ Ohm eşitliğinden yararlanılarak;

$$Z(t) = E(t)/I(t) = Z_0 \cos(\omega t - \emptyset)$$

olarak hesaplanır. Uygulanan potansiyel ($E(t)$) yatay eksene ve alınan akım cevapları ($I(t)$) dikey eksene yerleştirildiğinde “Lissajous figürü” adı verilen oval bir şekil elde edilir. Sistemin impedansı Euler denklemi kullanılarak

$$\exp(j\varnothing) = \cos \varnothing + j\sin \varnothing$$

şeklinde karmaşık sayılar ile ifade edilebilir ve bu şekilde kolayca yorumlanabilmesi ile daha yararlı bilgiler elde edilmiş olur. Uyarma potansiyeli ve sonucundaki akım çıktısı;

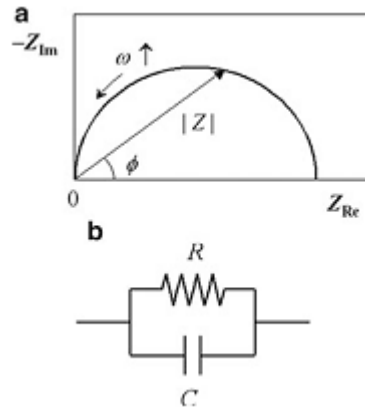
$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$$

$$I(t) = I_0 \exp [j(\omega t - \varnothing)]$$

şeklinde ifade edilir. Ohm kanuna göre, impedans karmaşık sayı düzeninde;

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(j\varnothing) = Z_0 (\cos \varnothing + j\sin \varnothing)$$

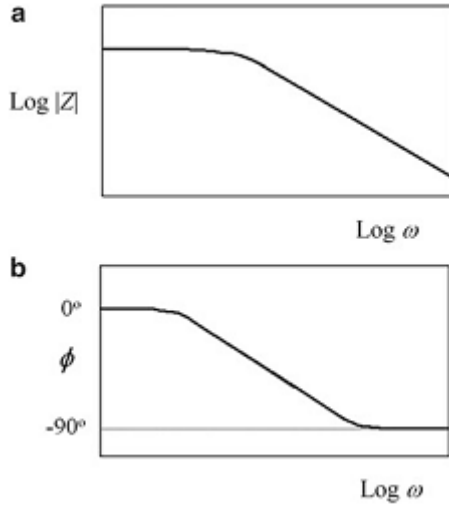
olarak gösterilir. Karmaşık sayının gerçel kısmının yatay eksende, sanal kısmının ise dikey eksende gösterildiği grafikler, Nyquist grafiği olarak adlandırılır (Şekil 3.3.a).



Şekil 3.3. a) Nyquist eğrisi b) Elektriksel eşdeğer devre

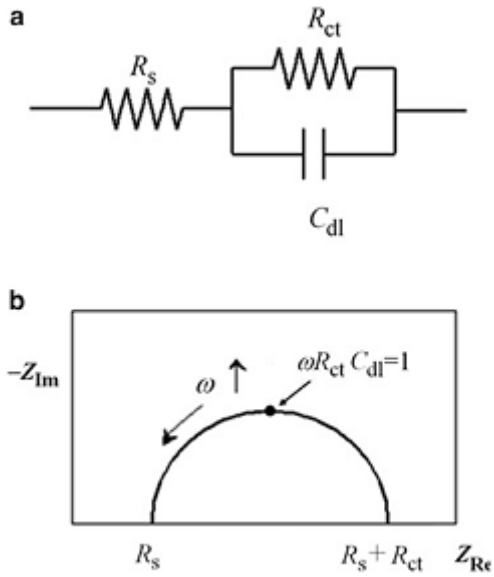
Şekil 3.3.b'deki elektriksel devrenin karmaşık düzlemdeki grafiksel ifadesi yer almaktadır. Nyquist grafiğinde, $|Z|$ vektör uzunluğu empedansı, bu vektör ile eksen arasındaki açı ise faz kayması $\varnothing$ yi gösterir. Nyquist grafiği yaygın olarak kullanılmasına rağmen spesifik empedans noktalarına karşılık gelen frekans değerinin belirlenememesi gibi bir zayıflığı vardır. Bode eğrisi bu gibi durumlarda yararlı olabilir. Bode eğrisinde yatay eksende logaritmik frekans ($\log \omega$) ve yatay

eksende logaritmik impedans ($\log|Z|$) ya da faz kayması (ϕ) yer alır. B'deki devre için Bode eğrisi



Şekil 3.4 a) ve b) Bode eğrileri

olarak gösterilir. Randles devresi ise bir elektrokimyasal hücrenin en basit ve yaygın elektriksel temsidir. Bu devre bir direnç (direnci R_{ct} olan; arayüz yük-transfer direnci) ve dirence paralel olarak bağlı bir kapasitör (kapasitansı C_{dl} olan; bir çift tabaka kapasitansı)'den oluşur. Bu RC elektrik birimi başka bir dirençle (direnci R_s olan; çözelti direnci) seri olarak bağlıdır (Altaki şekil).



Şekil 3.5 a) Randles hücresi ve b) bu hücrenin Nyquist eğrisi

Bu Randles hücresinin toplam empedansı ise;

$$Z = R_s + (R_{ct}^{-1} + j \omega C_{dl})^{-1}$$

olarak gösterilir. Bu formülde toplam empedansın gerçel kısmı $Z_{Ge} (=R_s + R_{ct}/(1+ \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2))$ ve sanal kısmı $Z_{Sa}(=\omega C_{dl} R_{ct}^2/(1+ \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2))$ birbirinden ayrılabilir. Çısal frekans, ω , çıkarılırsa;

$$Z = [Z_{Ge} - (R_s + R_{ct}/2)]^2 + R_{Sa}^2 = (R_{ct}/2)^2$$

eşitliği elde edilir. Bu da Randles devresi için Nyquist eğrisinin şeklinin, yatay eksenini yüksek ve alçak frekans bölgelerinde iki noktadan kesen yarım daire olduğunu gösterir (Figürde b). Bir önceki çözelti direnci iken ikincisi çözelti ve yük-transfer direncinin toplamıdır. Yarı dairenin çapı ise böylelikle yük-transfer direncine eşittir. Buna ek olarak açısal frekans da minimum Z_{Sa} değerinde $R_{ct} \cdot C_{dl}$ çarpımına eşit olur [53].

3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi

Yaygın olarak kullanılan mikroskoplarda büyütme oranı 1000x'dir. Daha iyi çözünürlük ve daha yüksek büyütme için görüntüleme ışınının dalga boyunun daha küçük olması gerekir. Elektron mikroskoplarında, elektronlar 2-1000 keV arası yüksek enerjilere çıkarılır(dalga boyları 0.027-0.0009 nm). Elektronlarla örneğin pek çok muhtemel etkileşimleri söz konusudur. SEM (taramalı elektron mikroskopisi) mikroskopisinde de elektron tabancasından çıkan elektronların enerjileri 2-40 keV arası değişir. Elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim; ikincil gerisaçılma ve Auger elektronları, X-ışınları ve belki bir miktar foton sinyalleri yayılmasına neden olur. Bu sinyaller örneğin bulunduğu ortamdaki dedektörler tarafından yakalanarak monitöre aktarılır. Görüntülemenin çözünürlüğü 1µm ile 1nm arasında değişir ve örneğin yüzey topografyası, kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve elektriksel davranış hakkında bilgiler alınabilir [54].

3.1.6. X-ışınları Kırınımı (XRD) ve Enerji ayırmalı X-ışınları Kırınımı (EDX)

Diğer elektromanyetik ışımada olduğu gibi X-ışınlarında da X- ışınlarının yöneylerinin (elektriksel vektörlerinin) incelenen örnekteki elektronlarla etkileşmesi sonucu saçılma oluşur. X-ışınları, kristal yapıdaki düzenli ortamlardan saçıldığında

saçılanışınlar arasında girişim meydana gelir. X-ışını demeti kristal yüzeyine θ açısı ile çarptığında ışınların bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılıma uğrar. Saçılmaya uğramayan ışınlar tekrar bir kısmının saçılıma uğrayacağı ikinci bir atom tabakasına ulaşırlar. Kristalin bir düzene sahip boşluklu merkezlerinin meydana getirdiği bu toplu saçılma etkisi ışın demetinin kırınımıdır. Kırınıma uğrayan ışının şiddeti ve açısına göre ile kristaldeki elektron yoğunluğunu ve buna bağlı olarak kristaldeki atomların yaklaşık düzeni hakkında bilgi edinilmiş olur. Enerji ayırmalı X-ışınları kırınımının (Energy-Dispersive X-Ray Diffraction), X-ışın kırınımından farkı, polikromatik fotonların kullanılması ve genellikle sabitlenmiş bir açıda çalışılmasıdır [55].

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Kullanılan Cihazlar

PbO₂ tabakasının elektrokimyasal biriktirilmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonu için Autolab PGSTAT100N, kronopotansiyometri ve galvanostatik şarj-deşarj tesleri için ise CH Instrument 660B modeli kullanıldı.

EIS ölçümleri 0.1 M CH₃SO₃H/su çözeltisinde açık devre potansiyelinde 5 mV genlikle 100 kHz-10 mHz frekans aralığında PbO₂ kaplanmış haldeki elektrotta CH Instrument 660B modeli ile alındı.

Biriktirilen PbO₂ tabakasındaki α ve β formlarının oranlarını belirlemek amacı ile Rigaku MiniFlex II modeli XRD ölçüm cihazı kullanıldı.

PbO₂ ile kaplanmış elektrot yüzeylerini incelemek ve kaplamalar arasındaki farklılıkları belirlemek için Carl Zeiss EVO-50 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji ayırmalı X-ışınları spektroskopisi cihazı kullanıldı.

3.2.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Elektrokimyasal deneyler rodajlı beş girişli hücrede azot gazı varlığında gerçekleştirildi. Bu girişlerden üçü elektrotlar için (karşıt, çalışma ve referans), diğer ikisi gaz girişi ve gaz çıkışıdır. Çalışma elektrodu olarak 1 mm çapında Pt disk elektrot ($7.85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$), 3 mm çapında Camısı Karbon disk elektrot (0.07 cm^2),

3,5 mm çapında Karbon Keçe (C Felt) elektrot (0.096 cm^2) elektrot, 3,3 mm çapında Grafit Plaka (Grafit P) disk elektrot (0.085 cm^2) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak spektroskopik grafit (Grafit S) elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak ise doymun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Buna ek olarak kullanılan 2 mm kalem ucu (Faber Castell 2B) ve 3.15 mm kalem ucu (Faber Castell 4B) elektrotlarında alınan dönüşümlü voltamogramları Ek.7, Ek.8, Ek.9, Ek.10)

Pt ve Camsı Karbon alışma elektrotları, PbO_2 kaplamadan önce zımpara ile temizlendi. En son su ile bulamaç haline getirilmiş alumina ile disklerin yüzeyleri parlatıldı. Karbon Keçe ve Grafit elektrotlarının yüzeyleri ise her kaplama işleminde önce yenilendi.

3.2.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

PbO_2 'in elektrokimyasal sentezi elektrokimyasal özellikleri sulu ortamda (0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{su}$, 0.1 M HClO_4/Su , 0.1 M HBF_4/Su) ve su/asetonitril karışımlarında ortamda incelendi. İnert ortam sağlamak veya ortamdaki oksijeni gidermek için tüm elektrokimyasal deneyler %99.9 azot gazı (BOS) varlığında gerçekleştirildi.

Elektrokimyasal hücre kullanılmadan önce sırasıyla bir gün kendi asitli çözeltisinin yıkama suyunda ardından bir gün saf su içinde bekletilerek temizlendi. Asetonitril elektrolit çözeltisi hazırlanacağı zaman hücreyi sudan arındırmak için etüvde kurutuldu. Bu hücreye ortamdan azot gazı geçerken destek elektrolit olarak kullanılan LiCH_3SO_3 , LiClO_4 ve LiBF_4 eklendi. Ortamdan azot gazı geçerken temizlenmiş hücreye çözücü olarak sırasıyla önce 30 ml saf su ardından metansülfonik asit ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) eklendi. Ardından eklenmek istenen katı maddeler tartılarak, sıvı maddeler ise mikropipetle çözeltiye eklendi. En son olarak elektrotlar yerleştirilerek gaz çıkışı ve girişı kapatıldı ve elektrokimyasal çalışmaya hazır hale getirildi.

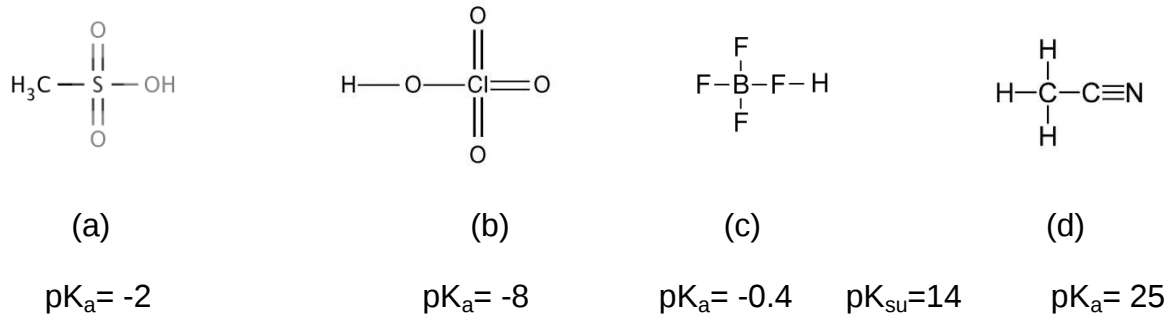
3.2.4. Kullanılan Çözücü, Destek Elektrolit ve Kimyasal Maddeler

Elektrokimyasal çalışmalarda susuz ortam çözücüsü olarak genelde asetonitril içeren çözelti kullanılır. Asetonitril çözücüsü içinde geniş bir potansiyel aralığında çalışılabilir. alışılabilir. alışılabilir.

Bu çalışmada da susuz ortam çözücüsü olarak %99.9 HPLC saflıkta asetonitril (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme ve biriktirilen tabakanın elektrokimyasal özelliklerini karakterize etmek için ise %99.5 saflıkta metansülfonik asit ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ - Sigma-Aldrich) elektroliti, floroborik asit (HBF_4 – Aldrich) elektroliti ve perklorik asit (HClO_4 – Aldrich) elektroliti kullanılmıştır. Kurşun bileşikleri de PbO ve ilgili asitten sentezlenip kristallendirildikten sonra kullanıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elektrokimyasal karakteristiklerini, morfolojik yapısını ve çözünür kurşun asit bataryalarındaki anot elektrot davranışlarını incelemek için Pt, Camı Karbon, Karbon Keçe, Grafit P, Grafit S, kalem ucu grafit elektrot üzerine elektrokimyasal olarak kurşun dioksit (PbO_2) kaplaması biriktirildi. Kaplama esnasında çözücü olarak su ve asetonitril (CH_3CN), destek elektrolit olarak; lityum metansülfonat (LiCH_3SO_3), lityum perklorat (LiClO_4) ve lityum floroborat (LiBF_4), asit olarak; metansülfonik asit ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), perklorik asit (HClO_4), floroborik asit (HBF_4) ile bu asitlerin çözünür kurşun bileşikler olan kurşun metansülfonat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), kurşun perklorat ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$) ve kurşun floroborat ($\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$) kullanıldı.



Şekil 4.1. a) metansülfonik asit b) perklorik asit c) floroborik asit d) asetonitril'in kimyasal yapıları ve pK_a değerleri [56]

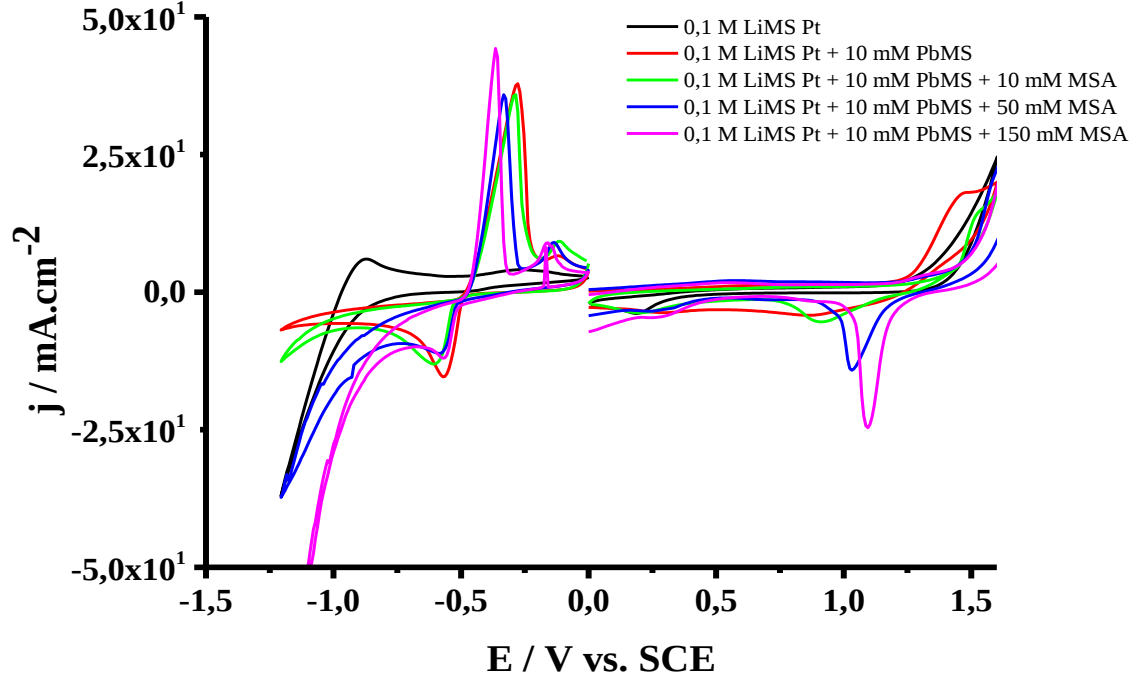
4.1. PbO_2 ve metalik Pb'in elektrokimyasal biriktirilmesine asit derişiminin etkisi

4.1.1 Pt elektrot yüzeyinde PbO_2 ve Pb oluşumu

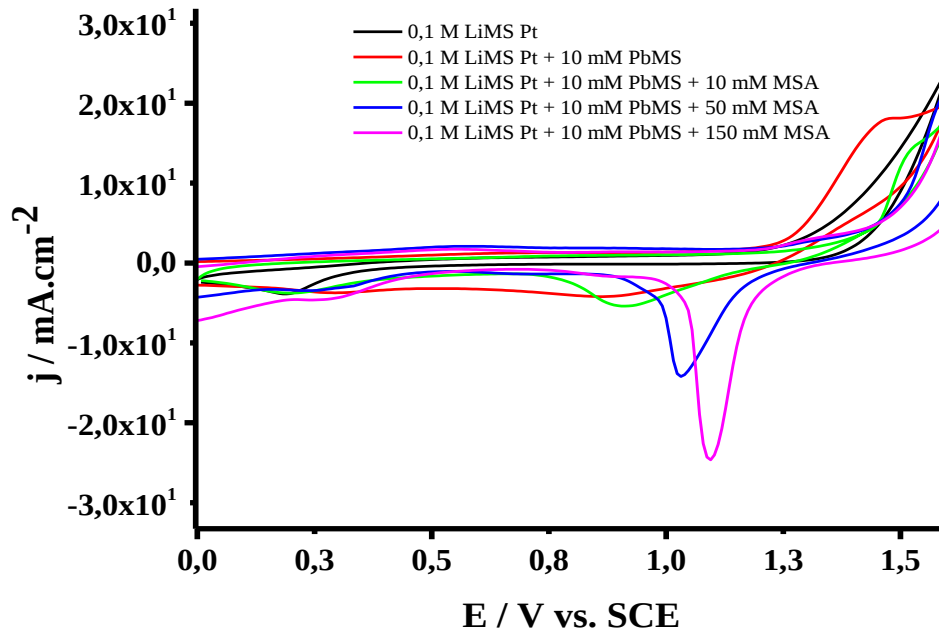
Şekil 4.2 ve 4.3'de verilen voltamogramlarda 0.1 M LiCH_3SO_3 sulu çözeltisinin dönüşümlü voltamogramında herhangi bir pik gözlenmemiş ve boş çözelti voltamogramı olarak verilmiştir.

Şekil 4.2'de 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin değişik derişimdeki asit çözeltilerinde hem katodik hem anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Katodik bölgede Pb^{2+} iyonunun indirgenmesi yoluyla Pt elektrot yüzeyinde Pb metali oluşumu yaklaşık -0.57 V civarında belirgin bir şekilde

gözlenmektedir. Geri döngüde asit derişimine bağı olarak değışen ve -0.36 V ile -0.27 V arasında gözlenen şiddetli anodik sıyrma piki biriken Pb metalinin Pb^{2+} iyonu olarak tekrar çözünmesine aittir. Bu esnada -0.13 V'ta gözlenen küçük sıyrma piki Pt yüzeyde oluşan Pb alaşımından Pb metalinin sıyrılmasına aittir ve



Şekil 4.2. Değışik derişimlerde CH_3SO_3H içeren 10 mM $Pb(CH_3SO_3)_2$ sulu çözeltilerinin Pt elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

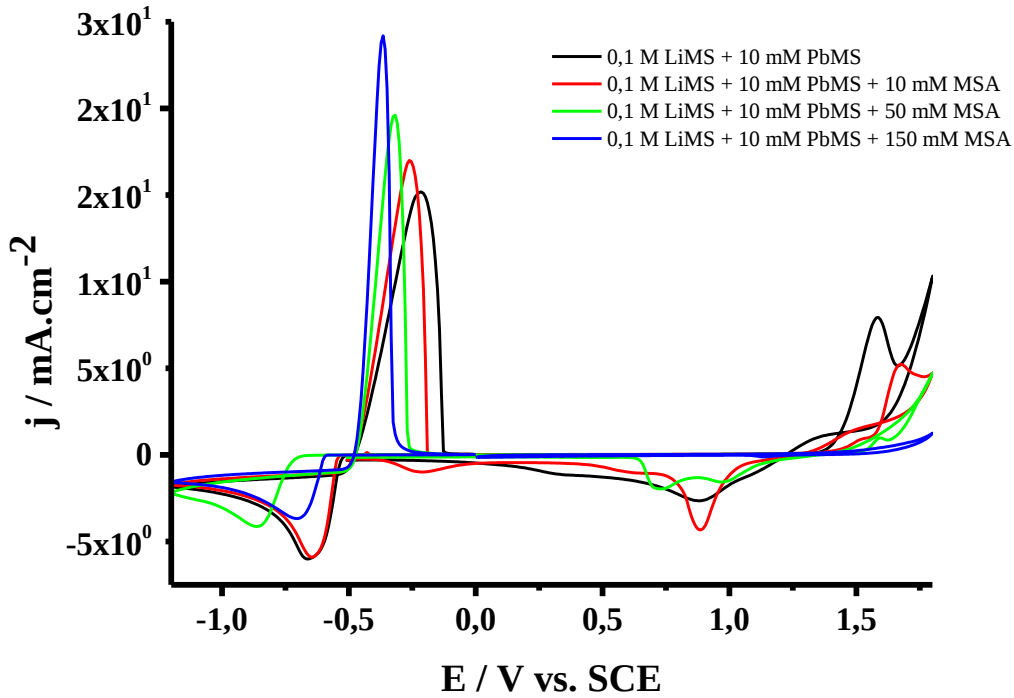


Şekil 4.3: Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin anodik bölgede, Pt elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

karbon bazlı elektrotlarda gözükmezken sadece Pt elektrotta gözlenmektedir. Artan (10 mM, 50 mM ve 150 mM) derişimlerde asit çözeltilerinde -0.7 V'tan sonra gözlenen akım artışı giderek artan H_2 gazı oluşumu nedeniyledir.

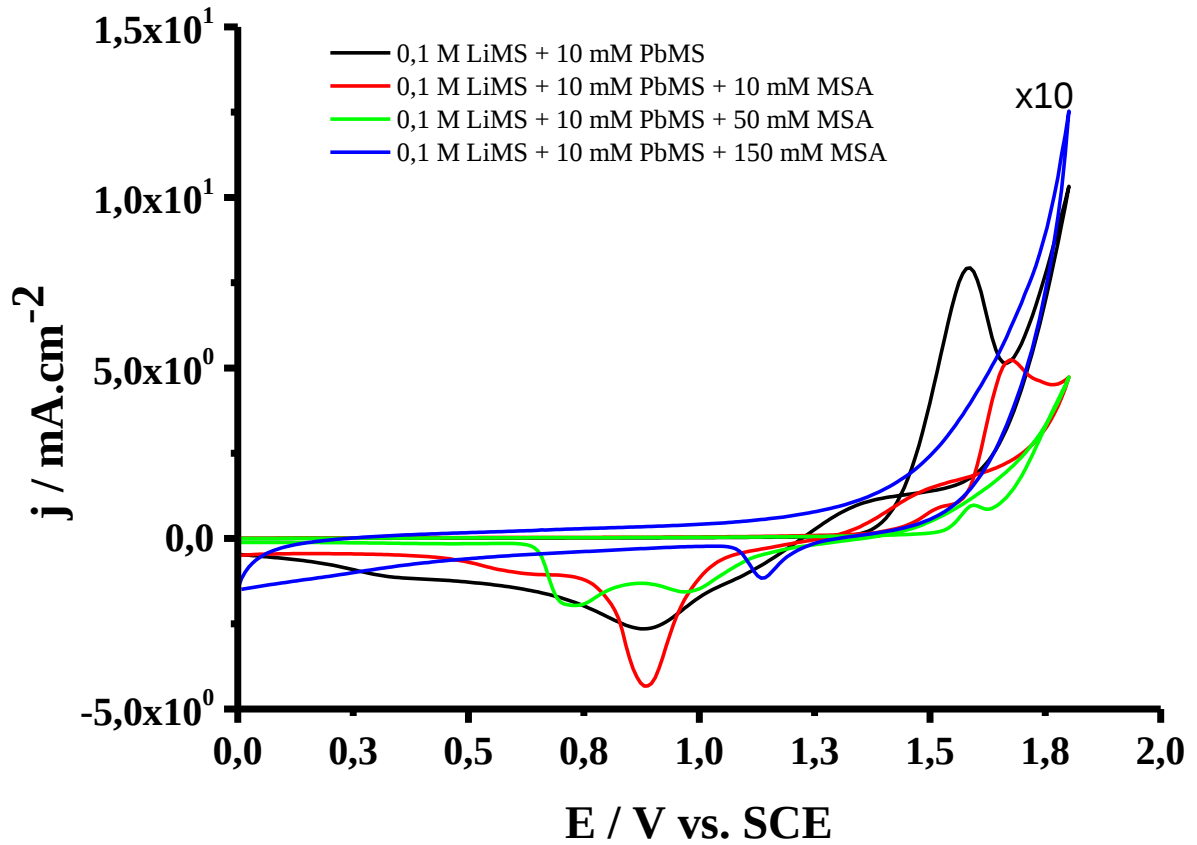
Şekil 4.3'te gözleendiği gibi asit içermeyen ve sadece 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ bulunan çözeltide Pb^{2+} iyonunun yükseltgenmesine ait pik 1.47 V'ta belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu esnada PbO_x oluşmaktadır. Geri döngüde PbO_x 'in indirgenmesine ait geniş bir bant 0.9 V civarında gözlenmektedir. Çözeltiye giderek artan derişimlerde (10 mM, 50 mM ve 150 mM) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ eklenmesi ile 1.47 V'taki PbO_2 'nin oluşumu daha anodik gerilimlere kaymış, daha düşük akımda gözlenmiştir. Bununla birlikte geri döngüde elektrot yüzeyinde oluşan PbO_2 'ye ait indirgenme piki artan şiddetlerde, asit derişiminin artışı ile birlikte giderek daha anodik gerilimlere (0.91, 1.02, 1.09 V) kayarak gözlenmektedir.

4.1.2 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde PbO_2 ve Pb Oluşumu



Şekil 4.4: Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin Camsı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.4'de 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin değişik derişimdeki asit çözeltilerinde hem katodik hem anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Katodik bölgede Pb^{2+} iyonunun indirgenmesi yoluyla Camsı Karbon elektrot yüzeyinde Pb metali oluşumu yaklaşık -0.65 V civarında belirgin bir şekilde gözlenmekte, artan asit derişimlerinde sırasıyla -0.70 V ve -0.86 V'a kaymaktadır. Geri döngüde asit derişiminin artışına bağlı olarak değişen ve sırasıyla -0.22 V, -0.16 V, -0.32 V, -0.37 V'ta gözlenen şiddetli anodik sıyırma piki biriken Pb metalinin Pb^{2+} iyonu olarak tekrar çözünmesine aittir.

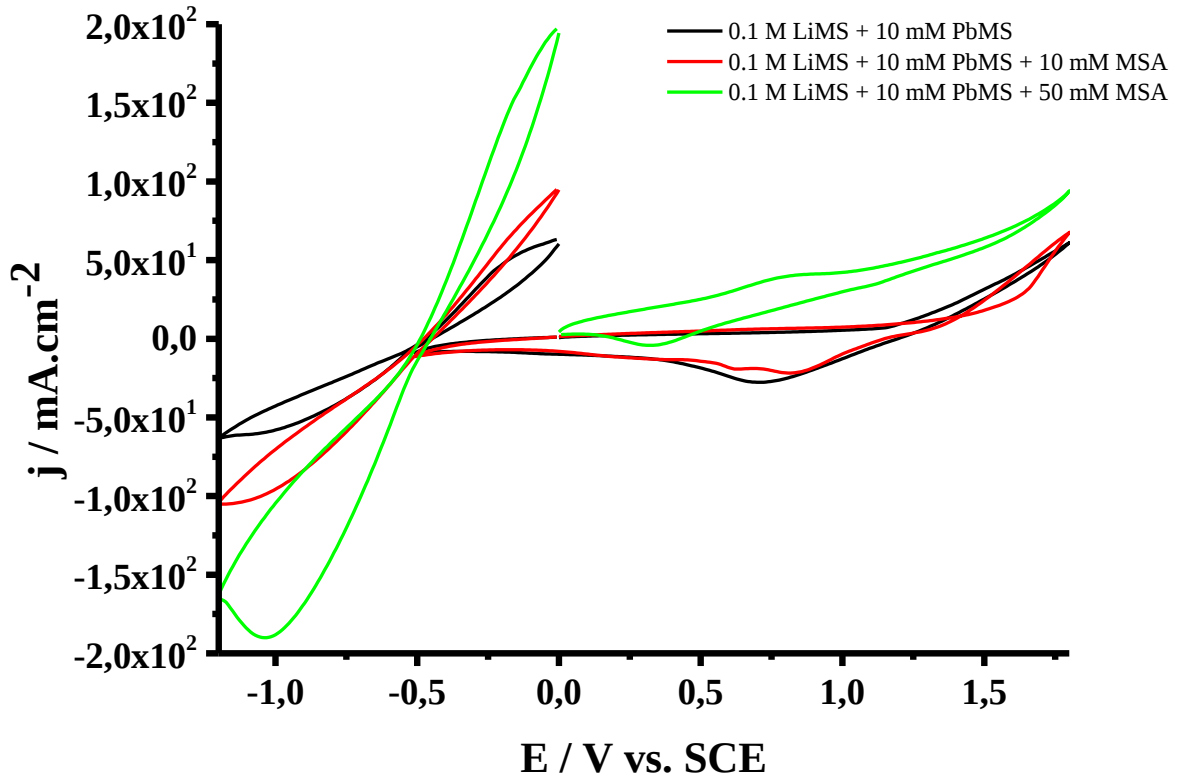


Şekil 4.5: Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin anodik bölgede, Camsı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.5'te gözleendiği gibi asit içermeyen ve sadece 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ bulunan çözeltide Pb^{2+} iyonunun yükseltgenmesine ait pik 1.58 V'ta belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu esnada PbO_x oluşmaktadır. Geri döngüde PbO_x 'in

indirgenmesine ait geniş bir bant 0.89 V civarında gözlenmektedir. Çözeltiye giderek artan derişimlerde (10 mM, 50 mM ve 150 mM) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ eklenmesi ile 1.58 V'taki PbO_2 'nin oluşumu önce 10 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren çözeltide 1.67 V'a anodik gerilime kaymış, 50 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren çözeltide 1.59 V'ta gözlenen PbO_2 oluşumu 150 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ derişiminde belirgin bir pik şeklinde gözlenmemektedir. Bununla birlikte geri döngüde elektrot yüzeyinde oluşan PbO_2 'ye ait indirgenme piki azalan şiddetlerde, asit derişiminin artışı ile birlikte giderek daha anodik gerilimlere (0.88, 0.89, 0.98 ve 1.13 V) kaymıştır. 150 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren çözeltide PbO_2 oluşumu kaydedilir bir biçimde azalmıştır. Bu nedenle dönüşümlü voltamogramda akım skalası 10 kat artırılmış ve böylece birlikte gösterilebilmesi sağlanmıştır.

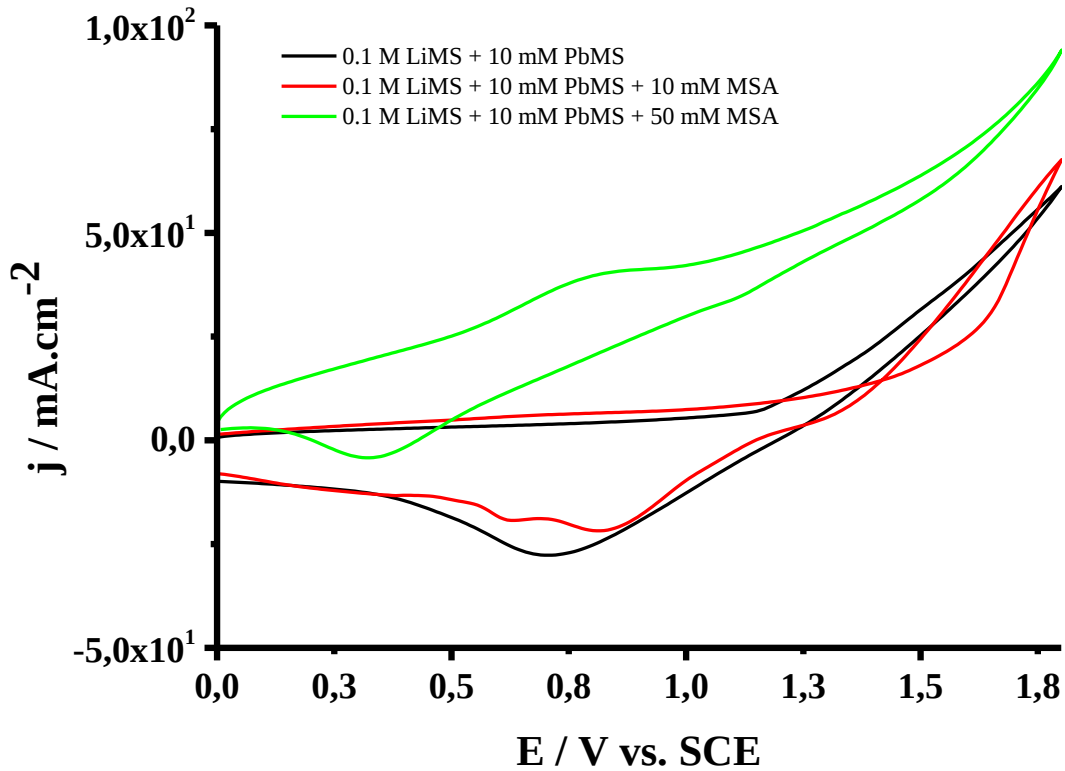
4.1.3 Karbon Keçe Elektrot Yüzeyinde PbO_2 ve Pb Oluşumu



Şekil 4.6. Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin karbon keçe elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.6'da 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin değişik derişimdeki asit çözeltilerinde hem katodik hem anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Karbon Keçe elektrot gözenekli ve lifli yapıda dokunmamış karbon fiber elektrot yapısındadır ve liflerin çapı 5-10 μm boyutlarındadır. Elektrot yapısı nedeni ile düzlemsel veya yarı küresel elektrot modelindeki kurallar geçerli değildir. Bu bağlamda disk elektrot olarak kullanımı anlamlı değildir. Gerçek elektrot alanı geometrik alanın çok üzerindedir. Bununla birlikte elektrot üzerindeki yükseltgenme/indirgenme davranışlarını incelemek amacıyla diğer karbon bazlı elektrotlarla birlikte kullanılmıştır.

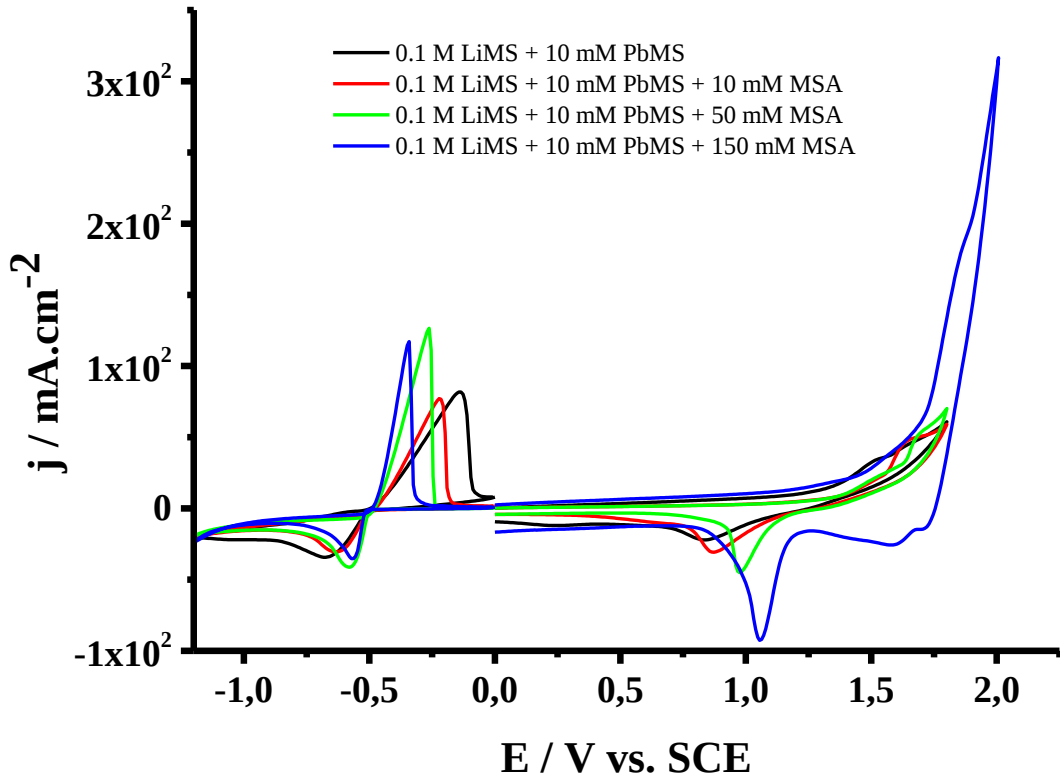
Karbon Keçe elektrot yüzeyinde, katodik bölgede Pb^{2+} iyonunun indirgenmesi ile Pb metali oluşumu, geniş bir bant şeklinde yaklaşık -0.52 V civarında gözlenmektedir. Geri döngüde ise asit derişiminden bağımsız olarak -0.46 V'ta anodik sıyrılması biriken Pb metalinin Pb^{2+} iyonu olarak tekrar çözünmesine aittir.



Şekil 4.7: Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin anodik bölgede, karbon keçe elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.7’de asit içermeyen ve sadece 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ bulunan çözeltide Pb^{2+} iyonunun yükseltgenmesine ait 1.30 V’ta başlayan geniş bant gözlenmektedir. Bu esnada PbO_x oluşmaktadır. Geri döngüde PbO_x ’in indirgenmesine ait geniş bant 0.8 V civarında gözlenmektedir. Çözeltiye giderek artan derişimlerde (10 mM, 50 mM) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ eklenmesi ile 1.20 V’taki PbO_2 ’nin yükseltgenmesi 0.77 V’a kaymış, daha yüksek akımda gözlenmiştir. Bununla birlikte geri döngüde elektrot yüzeyinde oluşan PbO_2 ’ye ait indirgenme piki 10 mM asit derişimde sabit kalmış, 50 mM asit derişimi için de katodik gerilime (0.33 V) kaymıştır. Karbon Keçe elektrottaki bütün indirgenme yükseltgenme pikleri çok geniştir. Bu da Karbon Keçe elektrotun yukarıda anlatılan yapısından kaynaklanmaktadır.

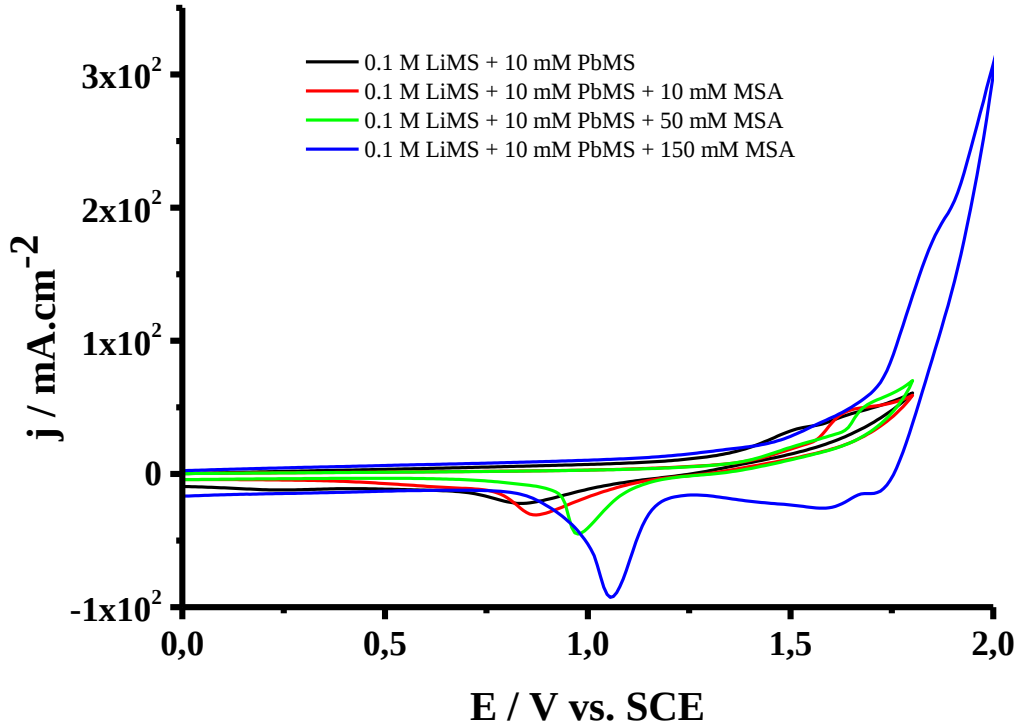
4.1.4 Grafit S Elektrot Yüzeyinde PbO_2 ve Pb Oluşumu



Şekil 4.8. Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin Grafit S elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.8'de 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin değişik derişimdeki asit çözeltilerinde Grafit S elektrot yüzeyinde hem katodik hem anodik bölgede alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir.

Katodik bölgede Pb^{2+} iyonunun indirgenmesi ile Grafit S elektrot yüzeyinde Pb metali oluşumu yaklaşık -0.68 V civarında gözlenmektedir. Geri döngüde ise -0.14 V'taki pik ise anodik sıyrılması biriken Pb metalinin Pb^{2+} iyonu olarak tekrar çözünmesine aittir. Asit derişimi arttıkça (10 mM, 50 mM, 150 mM) Pb metalinin sıyrılma potansiyeli giderek artarken (-0.65 V, -0.58 V, -0.34 V) akım şiddetinde büyük bir değişiklik görülmemiştir. Asit derişimi arttıkça geri döngüdeki sıyrılma potansiyelinde düşüş (-0.21 V, -0.27 V, -0.34 V) gözlenmiştir.

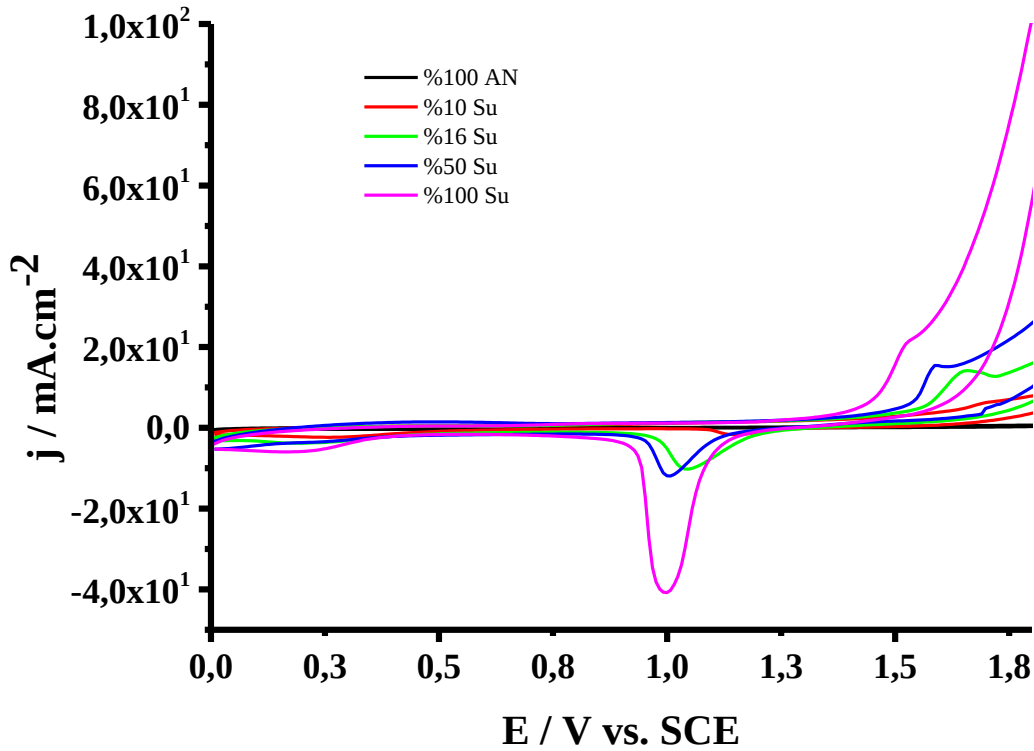


Şekil 4.9. Değişik derişimlerde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içeren 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ sulu çözeltilerinin, anodik bölgede Grafit S elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.9'da asit içermeyen ve sadece 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ bulunan çözeltide, Grafit S elektrot yüzeyinde, Pb^{2+} iyonunun yükseltgenmesine ait pik 1.50 V'ta gözlenmektedir. Bu esnada PbO_x oluşmaktadır. Geri döngüde PbO_x 'in indirgenmesine ait geniş bir bant 0.83 V civarında gözlenmektedir. Çözeltiye giderek artan derişimlerde (10 mM, 50 mM, 150 mM) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ eklenmesi ile 1.50

V'taki PbO_2 'nin oluşumu daha anodik potansiyellere (1.60 V, 1.68 V, 1.83 V) kaymış ve daha yüksek akımlarda gözlenmiştir. Aynı şekilde geri döngüde elektrot yüzeyinde oluşan PbO_2 'ye ait indirgenme pikleri de (0.87 V, 0.97 V, 1.05 V) anodik potansiyellere kayarken akım şiddetleri de artmıştır. Bu sonuç tamamen PbO_2 'nin oluşum tepkimesi ile ilişkilidir. Pb^{2+} iyonunun elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında mol başına 2 mol H_2O harcanarak (oksijen kaynağı olarak kullanılırken), ortama H^+ iyonu verilmektedir. Bunun aksine geri döngüde, H^+ iyonu harcanırken ortama H_2O salıverilmektedir. Bu da yukarıda anlatılan dönüşümlü voltamogramlara asit derişiminin etkisini açıklamaktadır.

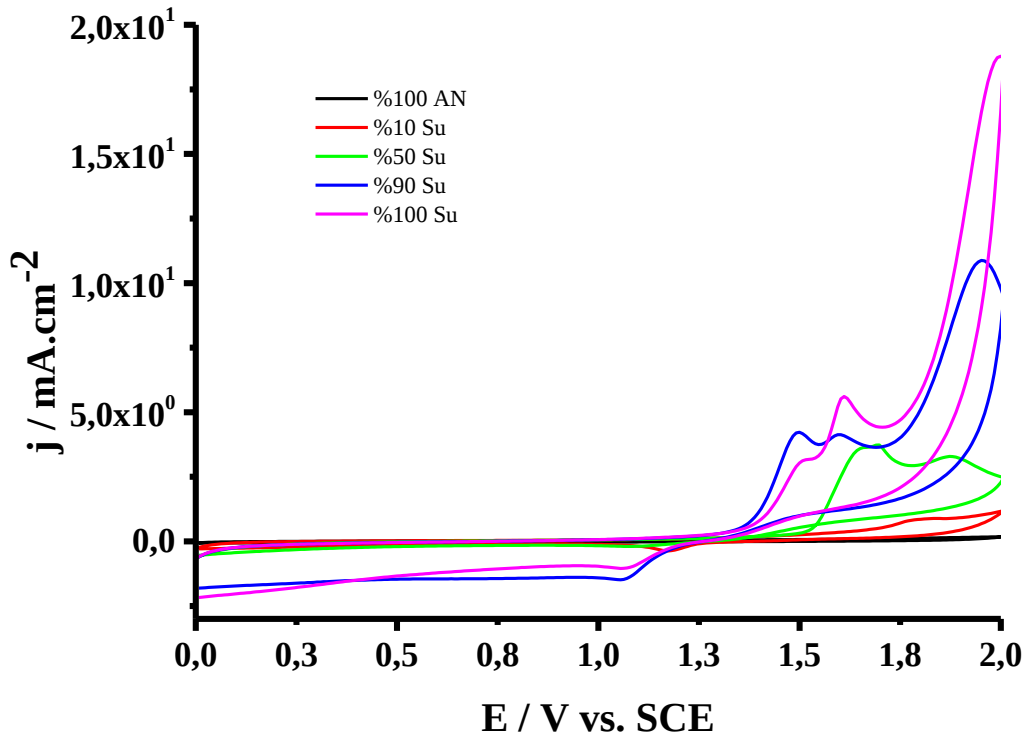
4.2. Su ve Asetonitril Karışımlarında PbO_2 'in Elektrokimyasal Biriktirilmesi



Şekil 4.10. 0,1 M LiCH_3SO_3 + 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 100 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Pt elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

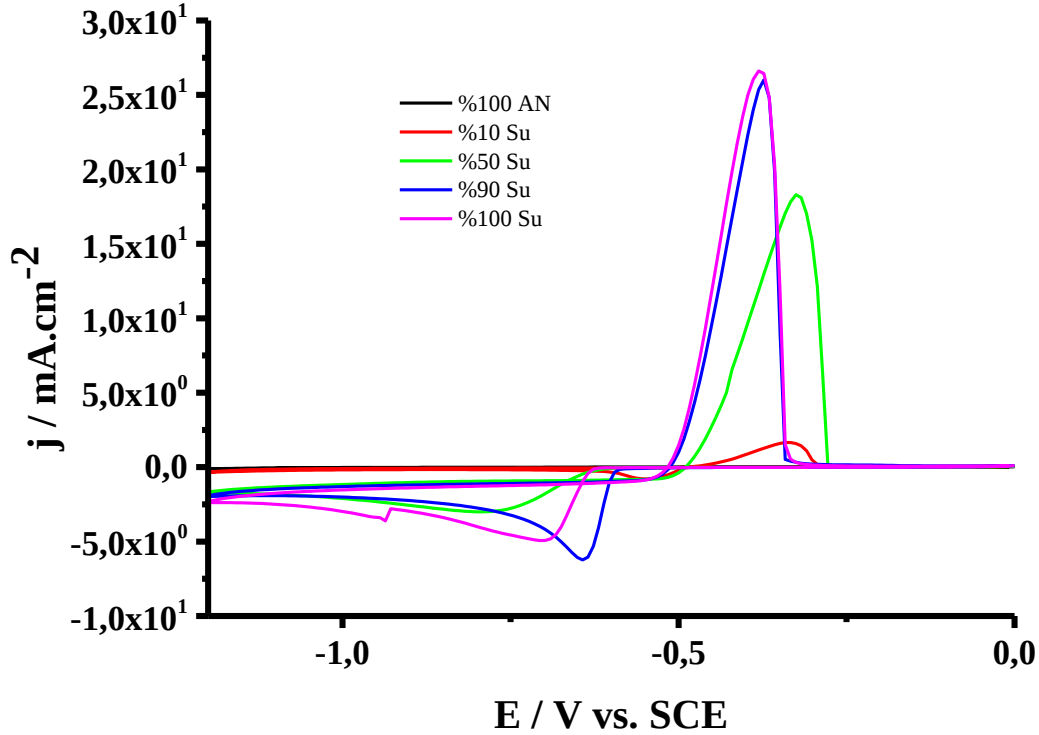
Şekil 4.10'da 100 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Pt elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril

çözeltisinde, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ tam olarak çözünmediği ve çözeltide su bulunmadığı için PbO_2 'nin oluşum piki gözükmemektedir. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %16, %50, %100) PbO_2 'nin oluşma pik potansiyelleri (sırasıyla 1.68 V, 1.65 V, 1.59 V, 1.52 V) düşerken akım şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Geri döngüde PbO_2 'nin indirgenmesi ise sırasıyla 1.13 V, 1.05 V, 1.00 V ve 0.99 V'ta gözlenmiştir. Bu sonuç yukarıda anlatılanlara benzer şekilde PbO_2 'nin oluşum tepkimesi ile ilişkilidir. Pb^{2+} iyonunun elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında H_2O harcanarak ortama H^+ iyonu verilmektedir. Bunun aksine geri döngüde, H^+ iyonu harcanırken ortama H_2O saliverilmektedir. Bu da PbO_2 oluşumuna H_2O oranının etkisini açıklamaktadır. PbO_2 indirgenme akımının %100 sulu çözeltide daha yüksek olması PbO_2 'nin daha düşük anodik potansiyelde (1.52 V) oluşması nedeniyledir. Bu yüzden daha büyük miktarlarda PbO_2 oluşmakta ve daha yüksek indirgenme akımı gözlenmektedir.



Şekil 4.11. 0,1 M LiCH_3SO_3 + 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 100 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

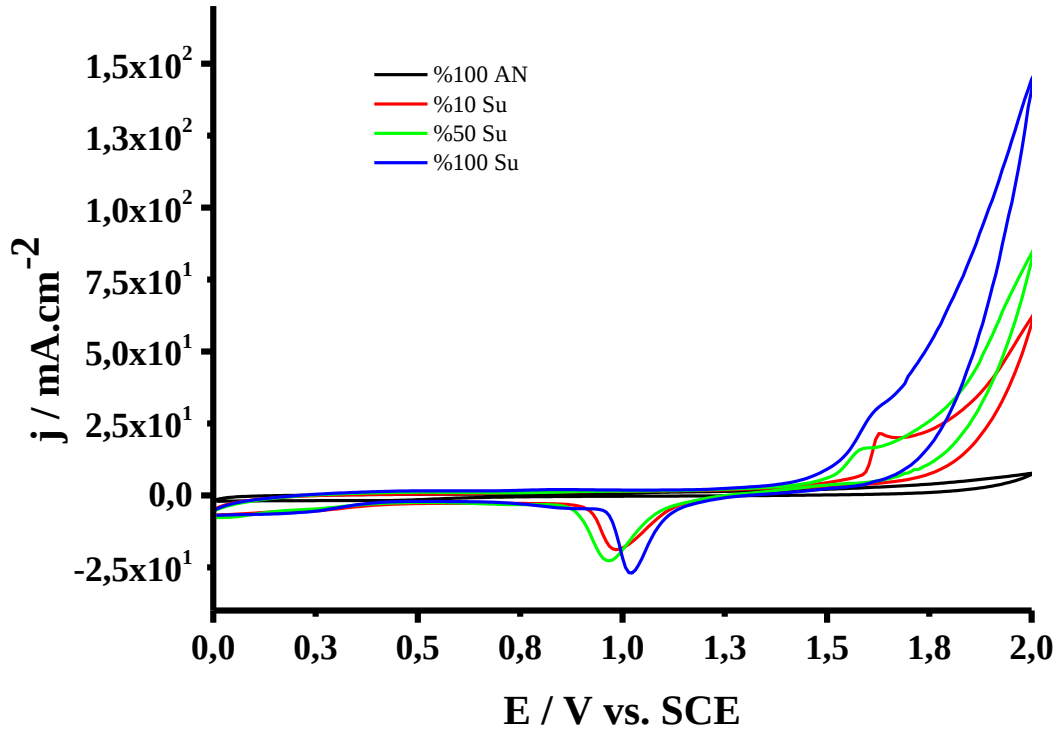
Şekil 4.11.'de 100 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde, ortamda su bulunmadığından dolayı PbO_2 'in oluşum piki gözükmemektedir. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %90, %100) Pb^{2+} iyonlarının PbO_2 'ye yükseltgenme pik potansiyelleri sırasıyla 1.76 V, 1.66 V, 1.49 V, 1.61 V'ta gözükmemektedir. Geri döngüde PbO_2 'nin indirgenmesi 1.1 V civarında gözlenmektedir ve indirgenme akımının 0.0 V'a kadar sürekli olarak gözlenmesi indirgenmenin yavaş olduğunu ve PbO_x türleri üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.12. 0,1 M LiCH_3SO_3 + 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 100 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında katodik bölgede Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı).

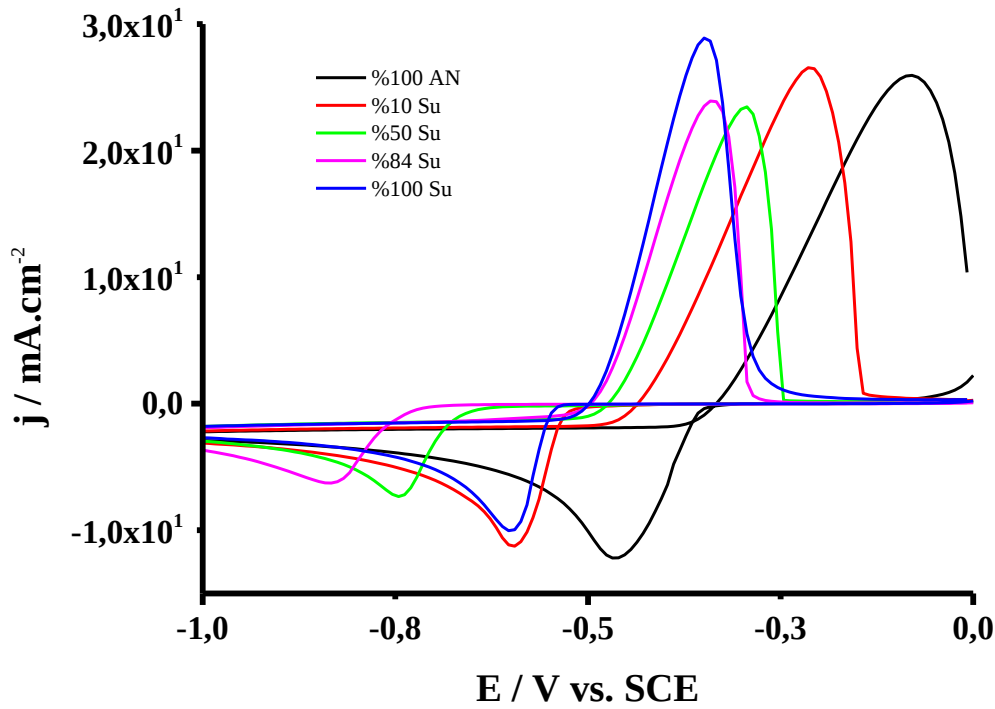
Şekil 4.12'de 100 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin katodik bölgede ve Camısı karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ tam olarak çözünmediğinden dolayı Pb

metalinin oluşum piki gözükmemektedir. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %16, %50, %100) Pb metalinin oluşum pik potansiyelleri (sırasıyla -0.32 V, -0.32 V, -0.37 V, -0.37 V) katodik gerilimlere kaymıştır. Geri döngüde -0.50 V, -0.51 V, -0.63 V ve -0.70 V'taki pikler Pb metalinin Pb^{2+} olarak çözünmesine aittir ve su oranı arttıkça akım şiddeti artmıştır. Pb^{2+} 'nin indirgenmesi sırasında gözlenen gerilim kayması Pb^{2+} ile asetonitril kararlı kompleks oluşturması nedeniyledir.



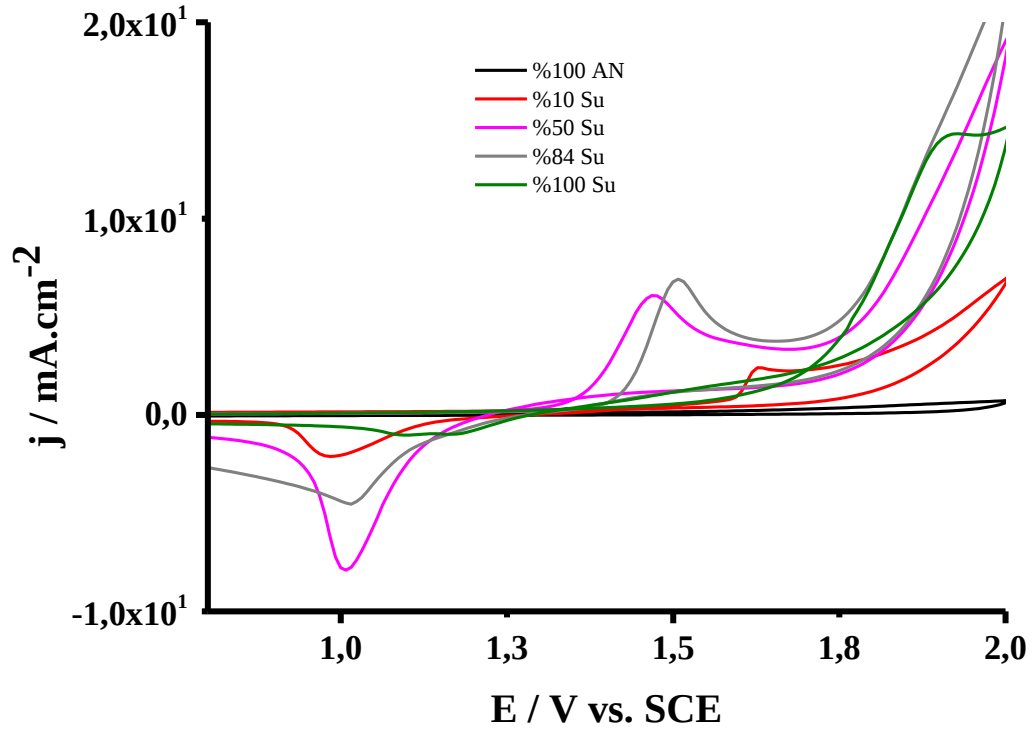
Şekil 4.13. 0,1 M $LiClO_4$ + 10 mM $Pb(ClO_4)_2$ + 100 mM $HClO_4$ çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Pt elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.13'de 100 mM $HClO_4$ içinde 10 mM $Pb(ClO_4)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Pt elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde PbO_2 'in oluşum piki ortamda su bulunmadığından dolayı gözükmemektedir. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %100) PbO_2 'nin oluşum pik potansiyelleri sırasıyla 1.62 V, 1.58 V, 1.61 V'tur. Geri döngüde PbO_2 'nin indirgenme pikleri ise sırasıyla 0.97 V, 0.96 V ve 1.02 V'ta gözlenmiştir.



Şekil 4.14. 0,1 M LiClO_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 çözeltisinin su, asetonyitril ve su/asetonyitril karışımlarında katodik bölgede Camsı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

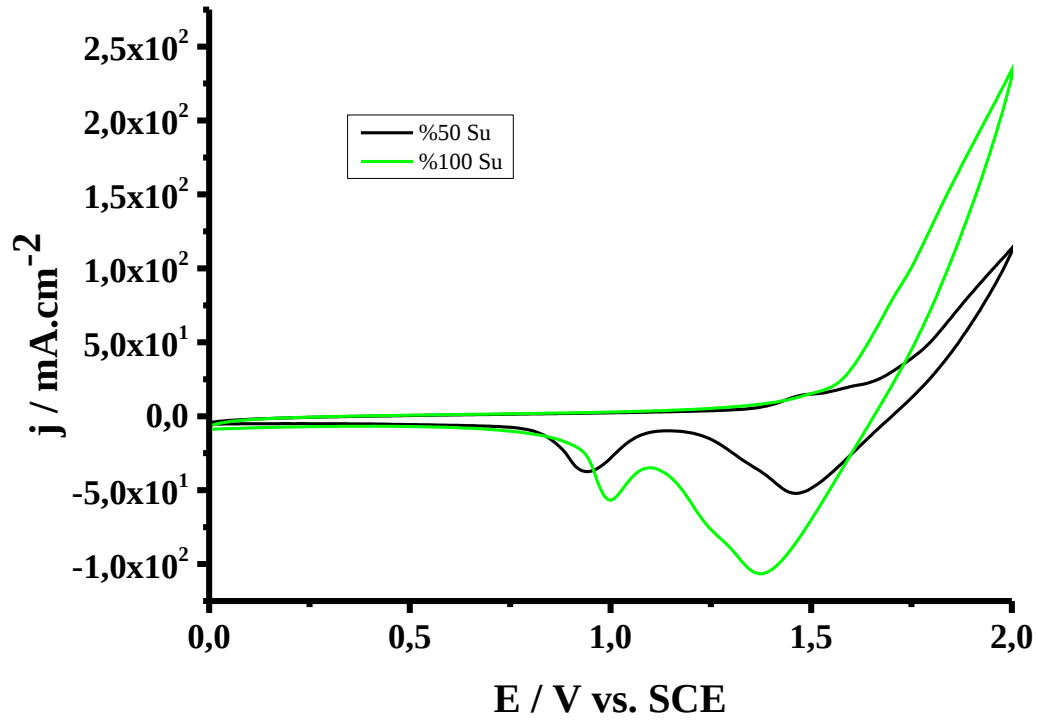
Şekil 4.14'de 100 mM HClO_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltilerinin asetonyitril, su/asetonyitril karışımı ve sulu çözeltilerinin katodik bölgede ve Camsı karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonyitril çözeltisinde, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözünürdür ve Pb metalinin oluşum piki -0.46 V'ta gözükmemektedir. Geri döngüde Pb^{2+} iyonunun çözünmesine ait pik ise -0.08 V'tadır. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %84, %100) Pb metalinin indirgenme pik potansiyelleri sırasıyla -0.59 V, -0.74 V, -0.83 V, -0.59'dur. Geri döngüde -0.21 V, -0.30 V, -0.34 V ve -0.35 V'taki pikler Pb metalinin Pb^{2+} olarak çözünmesine aittir ve su oranı arttıkça akım şiddeti artmıştır. Bu dönüşümlü voltamogramlarda asetonyitril derişiminin değişimi ile hem indirgenme hem de sıyırma piklerinde gözlenen gerilim kaymaları asetonyitril varlığında Pb^{2+} iyonlarının asetonyitril ve su ile oluşturduğu komplekslerin yapılarındaki ligand değişimleri nedeniyledir.



Şekil 4.15. 0,1 M LiClO_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

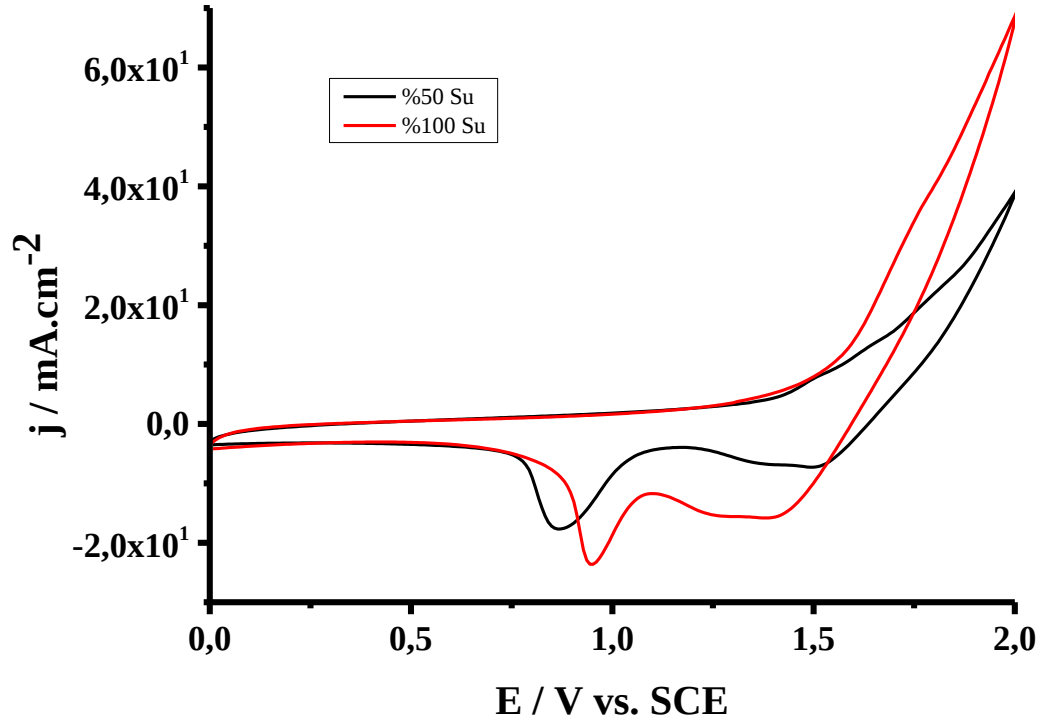
Şekil 4.15.'de 100 mM HClO_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözünürdür fakat suyun yokluğunda PbO_2 oluşumu gözlenmemektedir.

Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %84, %100) Pb^{2+} iyonlarının PbO_2 'ye yükseltgenme piklerinin potansiyelleri sırasıyla 1.62 V, 1.47 V, 1.50 V, 1.92 V'dur. Geri döngüde PbO_2 'nin indirgenme pikleri ise sırasıyla 0.98 V, 1.00 V, 1.01 V ve 1.11 V'tadır. Özellikle %50 su/asetonitriliçeren çözeltide PbO_2 oluşumu ve indirgenmesi için akım verimi oldukça yüksektir. Bu da Camısı Karbon elektrot yüzeyinde suyun derişiminin düşürülmesi ile PbO_2 'nin indirgenmesinin çözeltideki su oranından ne denli etkilendiğini göstermektedir.



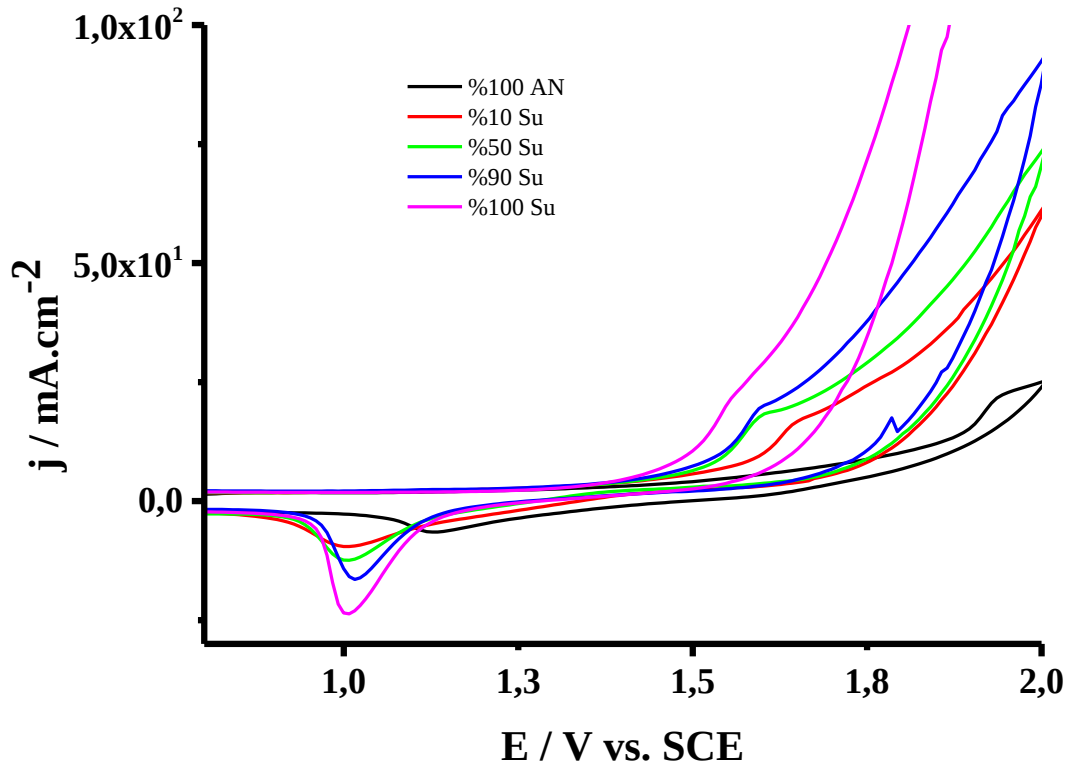
Şekil 4.16. 0,1 M LiClO_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Grafit S elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.16.'da 100 mM HClO_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltilerinin su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Grafit S elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %50 su/asetonitril çözeltisinde Pb^{2+} iyonlarının PbO_2 'ye yükseltgenme pik potansiyeli 1.48 V civarındadır ve omuz şeklinde gözükmektedir. %100 su çözeltisinde bu pik potansiyeli değişmemiştir. Geri döngüde, %50 su/asetonitril çözeltisi ve %100 sulu çözeltisinde PbO_2 'nin indirgenmeleri sırasıyla 0.93 V ve 1.00 V'ta gözükür. Geri döngüde %50 su/asetonitril çözeltisinde 1.45 V'ta ve sulu çözeltide 1.37 V'ta görünen pikler Grafit S elektrotunun grafit yapısının ortamdaki perklorat anyonları varlığında pozitif katkılanmasının bir sonucudur ve geri döngüde geniş indirgenme piki olarak gözlenmektedir.



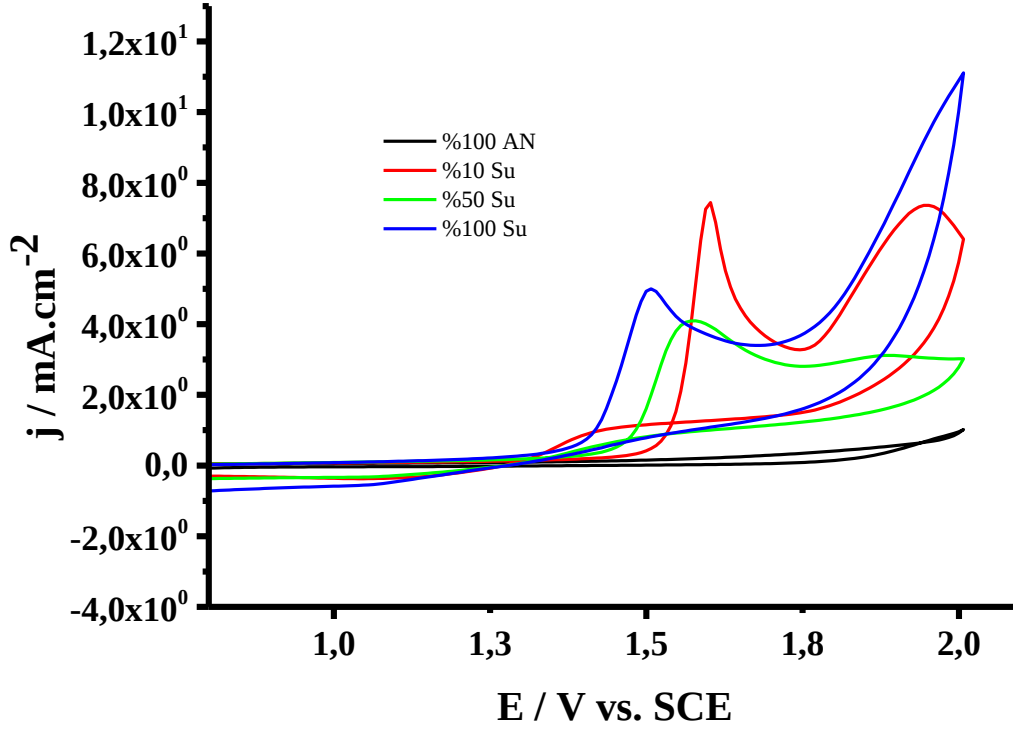
Şekil 4.17. 0,1 M LiClO_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Grafit P elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.17.'de 100 mM HClO_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltilerinin su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Grafit P elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. Pb^{2+} iyonlarının PbO_2 'ye yükseltgenmesi her iki çözelti içerisinde 1.49 V'ta gerçekleşir. Geri döngüde, %50 su/asetonitril çözeltisi ve %100 sulu çözeltisinde PbO_2 'nin indirgenmesi sırasıyla 0.85 V ve 0.94 V'ta gözlenmiştir. Geri döngüde %50 su/asetonitril çözeltisinde 1.49 V'ta ve sulu çözeltide 1.39 V'ta görünen pikler yukarıdaki anlatılan Grafit S elektrotuna benzer şekilde grafit yapısının ortamdaki perklorat anyonları varlığında pozitif katkılanmasının bir sonucudur ve geri döngüde geniş indirgenme piki olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.18. 0,1 M LiBF_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ + 100 mM HBF_4 çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Pt elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

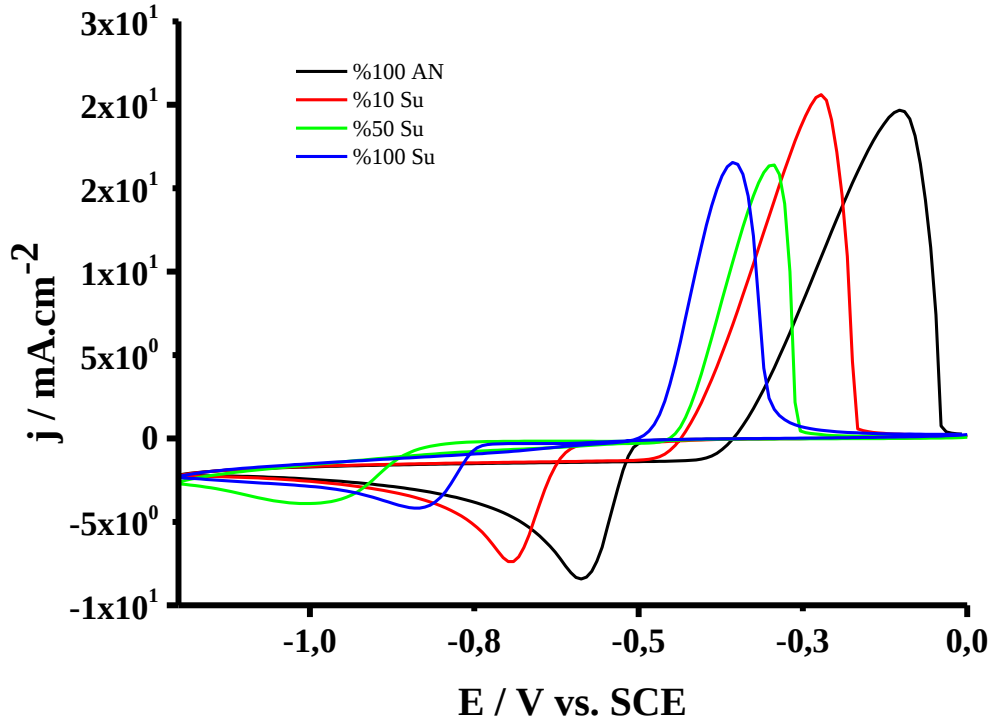
Şekil 4.18'de 100 mM HBF_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Pt elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde, PbO_2 'in geniş ve düşük akım şiddetindeki oluşum piki 1.93 V'ta gözükmemektedir. Geri döngüde Pb^{2+} iyonunun çözünmesine ait geniş pik 1.14 V'tadır. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %90, %100) PbO_2 'nin oluşum pik potansiyelleri (sırasıyla 1.63 V, 1.59 V, 1.59 V, 1.54 V) düşerken akım şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Geri döngüde PbO_2 'nin çözünmesine ait piklerin potansiyelinde değişiklik yoktur ve 1.00 V'tadır.



Şekil 4.19. 0,1 M LiBF_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ + 100 mM HBF_4 çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.19.'da 100 mM HBF_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin anodik bölgede ve Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde PbO_2 oluşumu gözlenmemiştir.

Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %100) Pb^{2+} iyonlarının PbO_2 'ye yükseltgenme piklerinin potansiyellerinin düştüğü (sırasıyla 1.60 V, 1.57 V, 1.50 V) görülmüştür. Geri döngüde PbO_2 'nin indirgenmesi ise 1.06 V'ta belirsiz, geniş bir pik olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.20. 0,1 M LiBF_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ + 100 mM HBF_4 çözeltisinin su, asetonitril ve su/asetonitril karışımlarında anodik bölgede Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV/s tarama hızı)

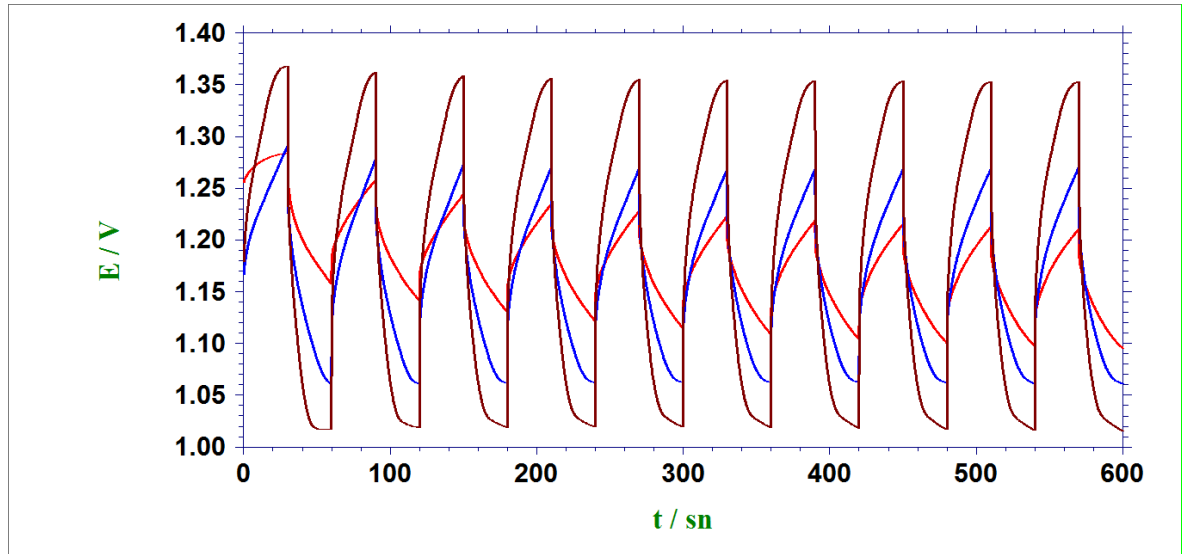
Şekil 4.20'de 100 mM HBF_4 içinde 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin katodik bölgede ve Camısı karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramları gösterilmektedir. %100 asetonitril çözeltisinde, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ çözünürdür ve Pb metalinin oluşum piki -0.58 V'ta gözükmemektedir. Geri döngüde Pb^{2+} iyonunun çözünmesine ait pik ise -0.10 V'tadır. Çözeltideki su miktarının artışı ile (%10, %50, %100) Pb metalinin oluşum pikleri (sırasıyla -0.69 V, -0.83 V, -1.00 V) katodik potansiyellere kaymıştır. Geri döngüde -0.22 V, -0.29 V, -0.35 V'taki pikler Pb metalinin Pb^{2+} olarak çözünmesine aittir ve su oranı arttıkça akım şiddeti düşmektedir.

4.3 PbO_2 kaplı elektrotların kronopotansiyometrik çalışmaları

Kronopotansiyometri çalışmalarında çalışma elektrotuna sabit bir akım sinyali uygulanır ve referans elektrotunda buna karşılık ölçülen potansiyel zamana bağlı olarak ölçülür. Elektrot yüzeyindeki indirgenen ve yükseltgenen bileşenlerin

derişimleinin azalması ile konsantrasyon polarizasyonu (aşırı gerilim) oluşur ve gerilim akımın yönü değiştirilinceye kadar yavaşça artar veya azalır. Kronopotansiyometrik yöntemler, piller ve bataryaların döngü kararlılığını ve elektrot aktif malzemelerinin elektrokimyasal karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu çalışmada farklı Pt ve karbon elektrot yüzeylerine farklı çözelti bileşimlerinde biriktirilen PbO₂'nin incelenen çözelti içinde elektrokimyasal kararlılığı ve karakterizasyonu için kronopotansiyometri yöntemi şarj/deşarj testlerinde olduğu gibi kullanılmıştır. Öncelikle PbO₂ çalışılan çözeltide sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle belirli sürelerde kaplanmış ve 0.0 ila 2.2 V gerilim aralığında sınırlandırılarak 1 mA/cm²'den 20 mA/cm² akım yoğunlukları (eşit anodik/katodik akım değerlerinde) kullanılarak 30 saniyelik periyotlarda şarj/deşarj (dolma/boşalma) eğrileri alınmıştır.

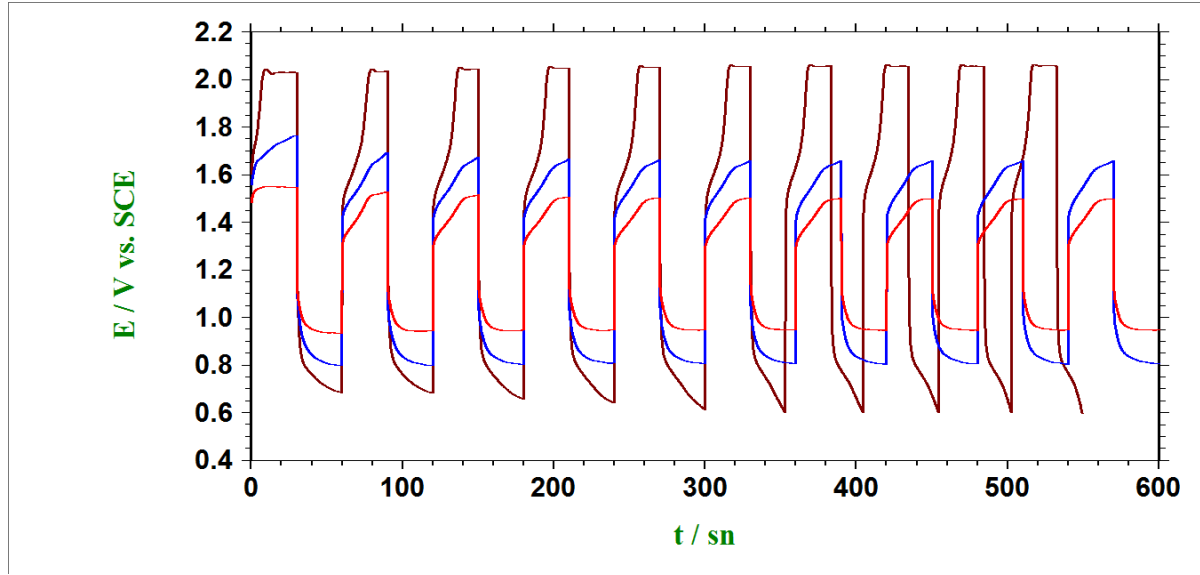
4.3.1 Pt Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar



Şekil 4.21: 0.1 M LiCH₃SO₃ + 0.1 M CH₃SO₃H + 100 mM Pb(CH₃SO₃)₂ %50 su/asetonitril çözeltisinde Pt elektrot yüzeyinde **a)** 5 mA/cm² -----, **b)** 10 mA/cm² ----- ve **c)** 20 mA/cm² de----- PbO₂ birikme ve çözünmesi

Şekil 4.21'de 0.1 M CH₃SO₃H, 100 mM Pb(CH₃SO₃)₂ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamında alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 5 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.25 V'tan başlamış,

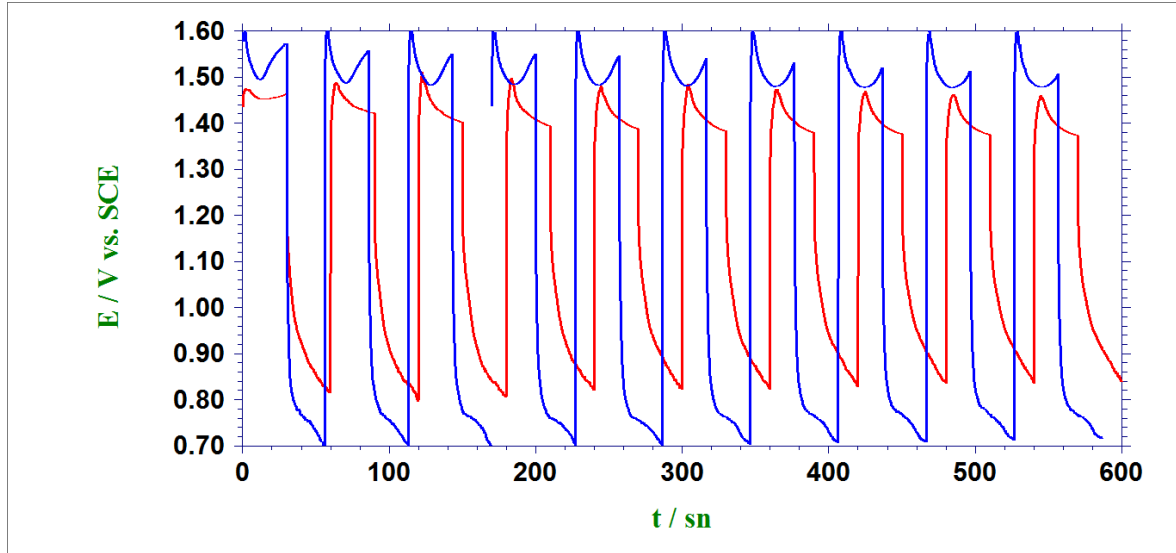
ardından diğer şarj döngülerinde oluşan PbO_2 yüzeyinin katalitik etkisi ile 1.21 V'a kadar düşmeye devam etmiş ve 10. şarj döngüsünü 1.21 V'ta tamamlamıştır. Deşarj potansiyeli ise ilk döngüde 1.15 V'tan 4. Döngüde 1.11'e düşmüştür. 10. Döngü sonrasında deşarj potansiyeli 1.09 olarak ölçülmüştür. 10 mA/cm^2 ve 20 mA/cm^2 akım yoğunluklarında şarj potansiyelleri (sırası ile 1.27 V ve 1.35 V) artmış ve deşarj potansiyelleri (sırası ile 1.06 ve 1.01) düşmüştür.



Şekil 4.22: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %100 sulu çözeltisinde Pt elektrot yüzeyinde a) 5 mA/cm^2 ----, b) 10 mA/cm^2 ---- ve c) 20 mA/cm^2 'de ---- PbO_2 birikme ve çözünmesi

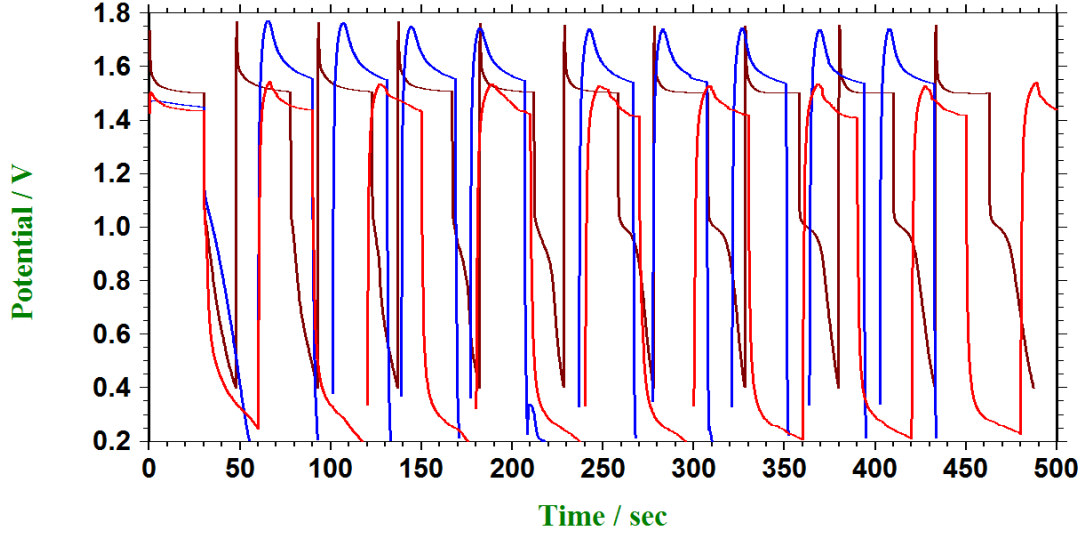
Şekil 4.22'de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %100 su ortamında alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.50 V ve deşarj potansiyeli ise 0.95 V olarak gözükmemektedir. Artan akım yoğunluğu ile (10 mA/cm^2 ve 20 mA/cm^2) akım şarj potansiyelleri (sırası ile 1.65 V ve 2.05 V) artmış ve deşarj potansiyelleri (sırası ile 1.06 ve 0.60 V) düşmüştür.

4.3.2 Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar



Şekil 4.23: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %50 su/asetonitril çözeltisinde Camsı Karbon elektrot yüzeyinde a) 5 mA/cm^2 ---- ve b) 10 mA/cm^2 ---- PbO_2 birikme ve çözünmesi

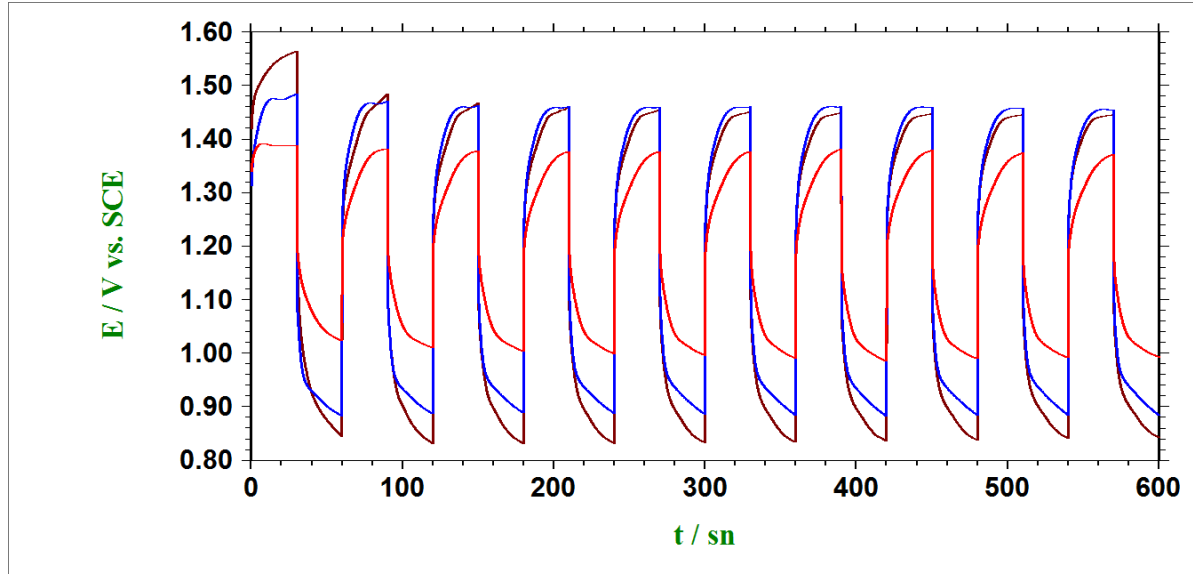
Şekil 4.23’de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamında Camsı Karbon elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.46 V’tan başlamış, ve döngü sayısı arttıkça şarj potansiyeli düşmüştür. Son döngüde şarj potansiyeli 30 saniyelik şarj süresinde 1.45 V’tan 1.37 V’a düşmektedir. Deşarj potansiyeli ise 1.15 V’ta başlamak üzere her döngü boyunca yaklaşık 350 mV düşüş göstermektedir. Akım yoğunluğu iki katına çıkarıldığında şarj ve deşarj potansiyellerinin yükseldiği (1.50 ve 0.70 V) ve deşarj süresinin minimum potansiyel sınırına (0.70 V) ulaşmasından dolayı deşarjın tamamlanamadığı görülmüştür.



Şekil 4.24: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %100 su çözeltisinde Camısı Karbon elektrot yüzeyinde a) 1 mA/cm² ----- b) 2 mA/cm² ----- c) 5 mA/cm²'de----- PbO_2 birikme ve çözünmesi

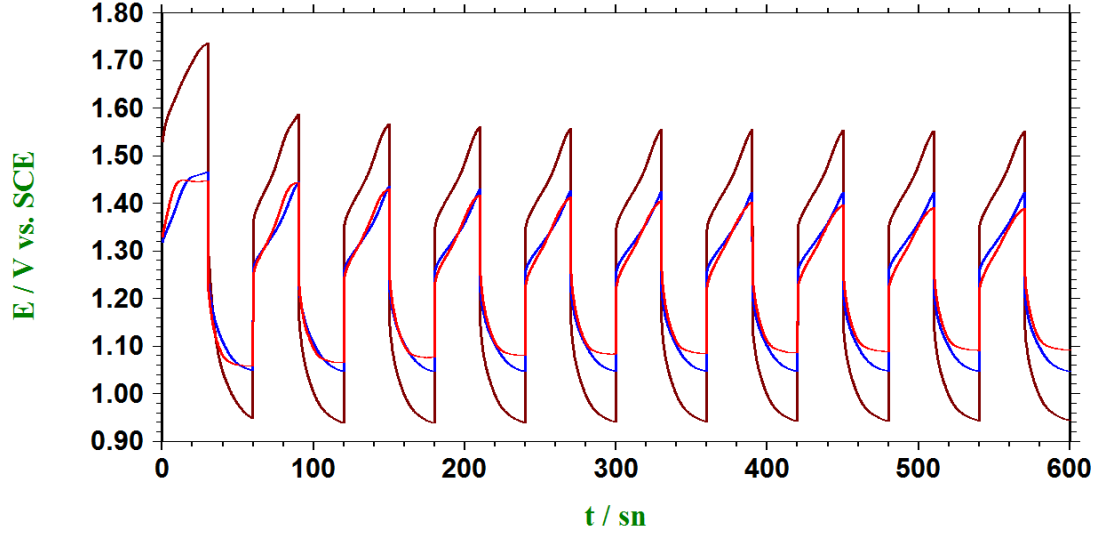
Şekil 4.24'de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %100 su ortamında Camısı Karbon elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 1 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.43 V'tur ve her döngüde yaklaşık 110 mV'luk bir potansiyel düşüşü görülmektedir. Son döngüde şarj potansiyeli ortalama 1.44 V'tur. Deşarj potansiyeli ise 0.86 V'tadır. 5 ve 10 mA/cm² akım yoğunluklarında şarj ve deşarj potansiyelleri birbirine çok yakındır ve değerleri 1.54 ve 1.50 V civarındadır. Bu akım yoğunluklarında deşarj potansiyelleri 1.00 V'tan başlayıp 0.0 V'a kadar düşmektedir. Bu yüzden Camısı Karbon elektrotun tam deşarjından söz edilemez.

4.3.3 Grafit P Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar



Şekil 4.25: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %50 sulu çözeltisinde Grafit P elektrot yüzeyinde a) 5 mA/cm^2 -----, b) 10 mA/cm^2 ----- ve c) 20 mA/cm^2 de----- PbO_2 birikme ve çözünmesi

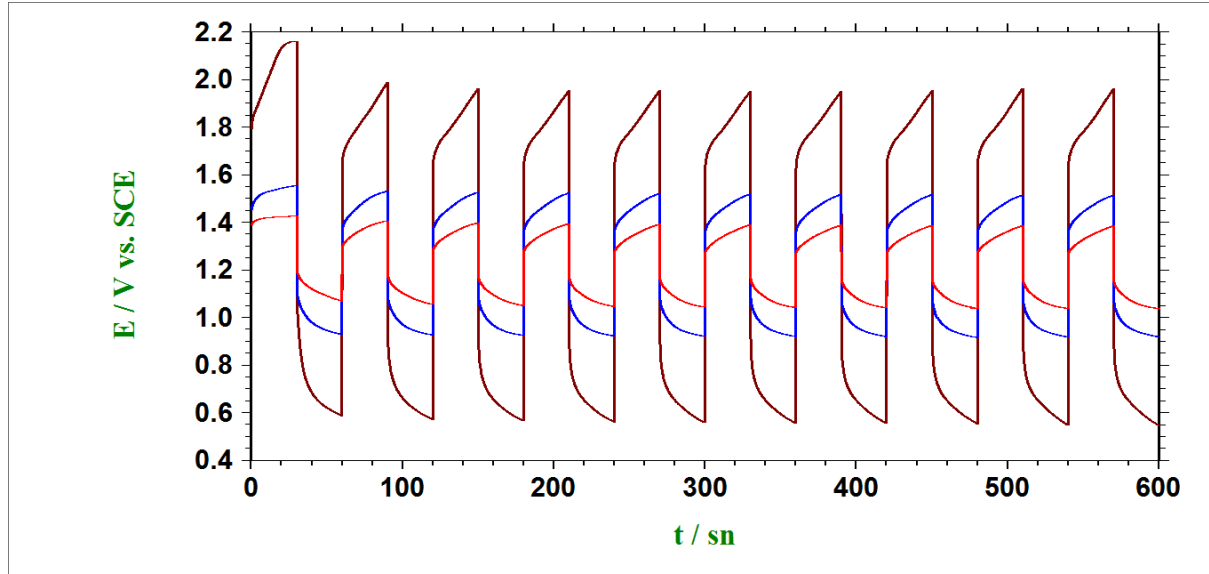
Şekil 4.25’de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamında Grafit P elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.37 V’tadır ve döngü sayısı arttıkça belirgin bir değişme yoktur (1.36 V). Deşarj potansiyeli ise 1. döngüde 1.02 ile 10. döngüde 0.99 V arasındadır. 5 ve 10 mA/cm^2 akım yoğunluklarında şarj potansiyeli 1.45 V iken deşarj potansiyelleri sırası ile 0.88 V ve 0.84 V’Tur.



Şekil 4.26: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %100 sulu çözeltisinde Grafit P elektrot yüzeyinde **a)** 5 mA/cm^2 ----, **b)** 10 mA/cm^2 ---- ve **c)** 20 mA/cm^2 'de---- PbO_2 birikme ve çözünmesi

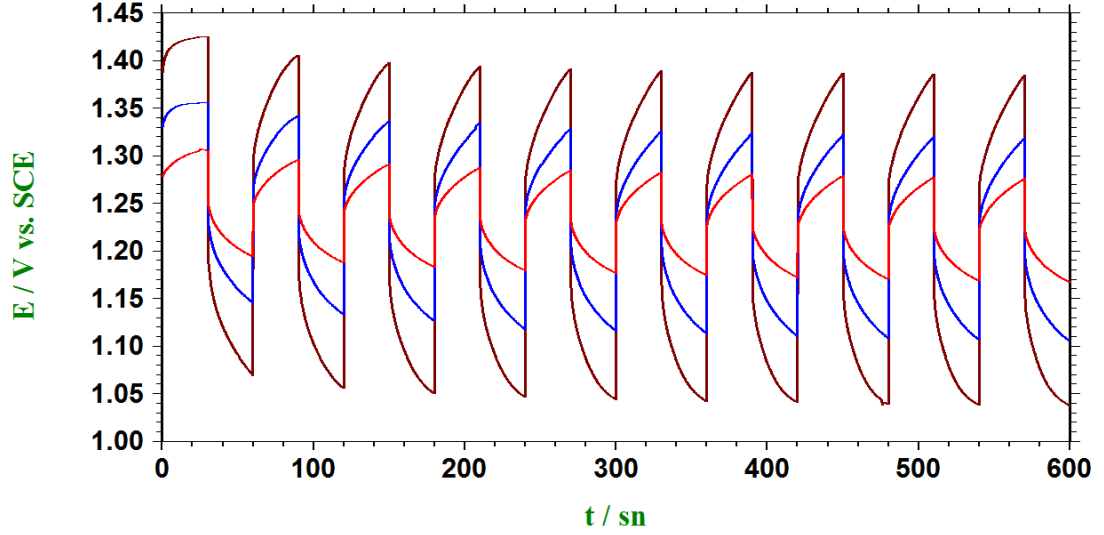
Şekil 4.26'da 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %100 su ortamında Grafit P elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 5 ve 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyelleri 1.43 V ve 1.39 V'tadır. Deşarj potansiyelleri ise 1.08 V ve 1.04 V'ta gözlenmektedir. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ilk şarj potansiyeli 1.73 V iken 2. Döngüden itibaren 1.55 V'ta dengededir. Deşarj potansiyeli ise 0.94'ta sabittir.

4.3.4 Karbon Keçe Elektrot Yüzeyinde kronopotansiyometrik çalışmalar



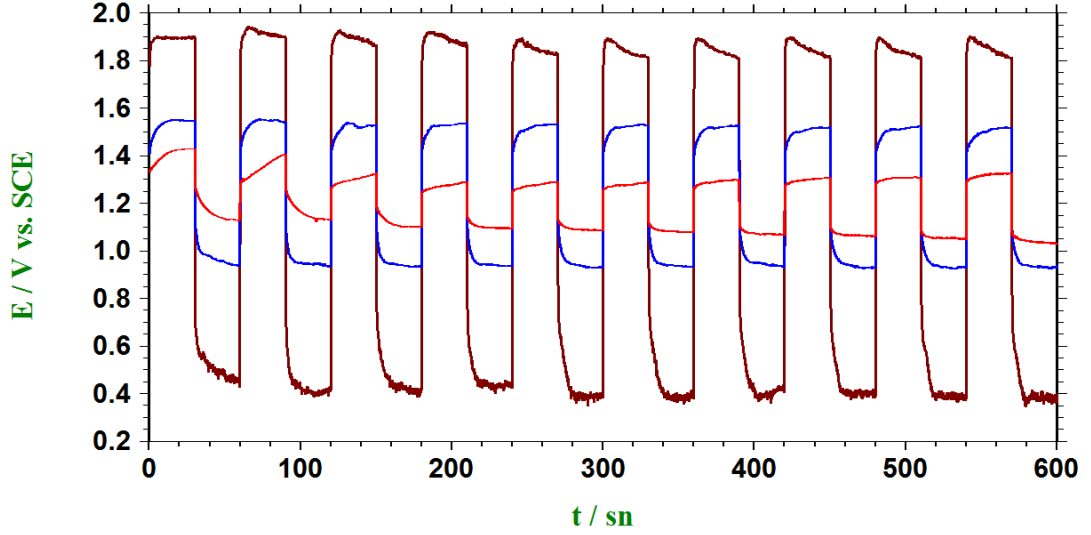
Şekil 4.27: 0.1 M LiCH₃SO₃ + 0.1 M CH₃SO₃H + 100 mM Pb(CH₃SO₃)₂ %50 su/asetonitril çözeltisinde karbon keçe elektrot yüzeyinde a) 10 mA/cm² ----, b) 20 mA/cm² ---- ve c) 50 mA/cm²'de ---- PbO₂ birikme ve çözünmesi

Şekil 4.27'de 0.1 M CH₃SO₃H, 100 mM Pb(CH₃SO₃)₂ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamında Karbon Keçe elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 10 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.38 V'tadır ve döngü sayısı arttıkça belirgin bir değişme yoktur. Deşarj potansiyeli ise 1.03 V'tur. 20 ve 50 mA/cm² akım yoğunluklarında şarj potansiyeli 1.52 ve 1.94 V iken deşarj potansiyelleri sırası ile 0.91 V ve 0.86 V'tur.



Şekil 4.28: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %50 su/asetonitril çözeltisinde karbon keçe elektrot yüzeyinde a) 2 mA/cm^2 ----, b) 5 mA/cm^2 ---- ve c) 10 mA/cm^2 'de----- PbO_2 birikme ve çözünmesi

Şekil 4.28'de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamında Karbon Keçe elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 2 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın şarj potansiyeli 1.28 V'tadır ve döngü sayısı arttıkça belirgin bir değişme yoktur. Deşarj potansiyeli ise 1.17 V'tur. 5 ve 10 mA/cm^2 akım yoğunluklarında şarj potansiyeli 1.31 ve 1.38 V iken deşarj potansiyelleri sırası ile 1.10 V ve 1.03 V'Tur.



Şekil 4.29: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %100 sulu çözeltisinde Karbon Keçe elektrot yüzeyinde a) 1 mA/cm^2 ----, b) 2 mA/cm^2 ---- ve c) 5 mA/cm^2 'de ---- PbO_2 birikme ve çözünmesi

Şekil 4.29'da 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 100 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %100 su ortamında Karbon Keçe elektrot yüzeyinde alınan şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda PbO_2 kaplamasının ilk şarj potansiyeli 1.42 V iken 3. döngüde dengeye gelerek ve 1.32 V'a düşmüştür. Bu akım yoğunluğundadeşarj potansiyeli ise 1.12 V'tan başlayıp 1.03 V'a kadar düşmüştür. 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda şarj vedeşarj potansiyelleri 1.52 V ve 0.93 V'ta sabittir. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise şarj vedeşarj potansiyelleri sırası ile 1.80 V ve 0.38 V'tur.

		1 mA.cm ⁻²	2 mA.cm ⁻²	5 mA.cm ⁻²	10 mA.cm ⁻²	20 mA.cm ⁻²
Pt %50 Su/Asetonitril	Şarj	-	-	1.21	1.27	1.35
	Deşarj	-	-	0.90	1.06	1.01
Pt %100 Su	Şarj	-	-	1.50	1.65	2.05
	Deşarj	-	-	0.95	1.06	0.65
Camsı Karbon %50 Su/Asetonitril	Şarj	-	-	1.37	1.50	Uygulanamadı
	Deşarj	-	-	1.15	0.70	Uygulanamadı
Camsı Karbon %100 Su	Şarj	1.41	1.54	1.50	Uygulanamadı	Uygulanamadı
	Deşarj	0.86	0.20	0.20	Uygulanamadı	Uygulanamadı
Grafit P %50 Su/Asetonitril	Şarj	-	-	1.37	1.45	1.45
	Deşarj	-	-	0.99	0.88	0.84
Grafit P %100 Su	Şarj	-	-	1.43	1.49	1.55
	Deşarj	-	-	1.08	1.04	0.94
Karbon Keçe %50 Su/Asetonitril	Şarj	-	1.28	1.31	1.38	1.52 (1.94*)
	Deşarj	-	1.17	1.10	1.03	0.91 (0.56*)
Karbon Keçe %100 Su	Şarj	1.32	1.52	1.80	Uygulanamadı	Uygulanamadı
	Deşarj	1.03	0.93	0.38	Uygulanamadı	Uygulanamadı

Çizelge 4.1: Tüm elektrotların %100 su ve %50 su asetonitril karışımında şarj ve deşarj potansiyellerinin karşılaştırması

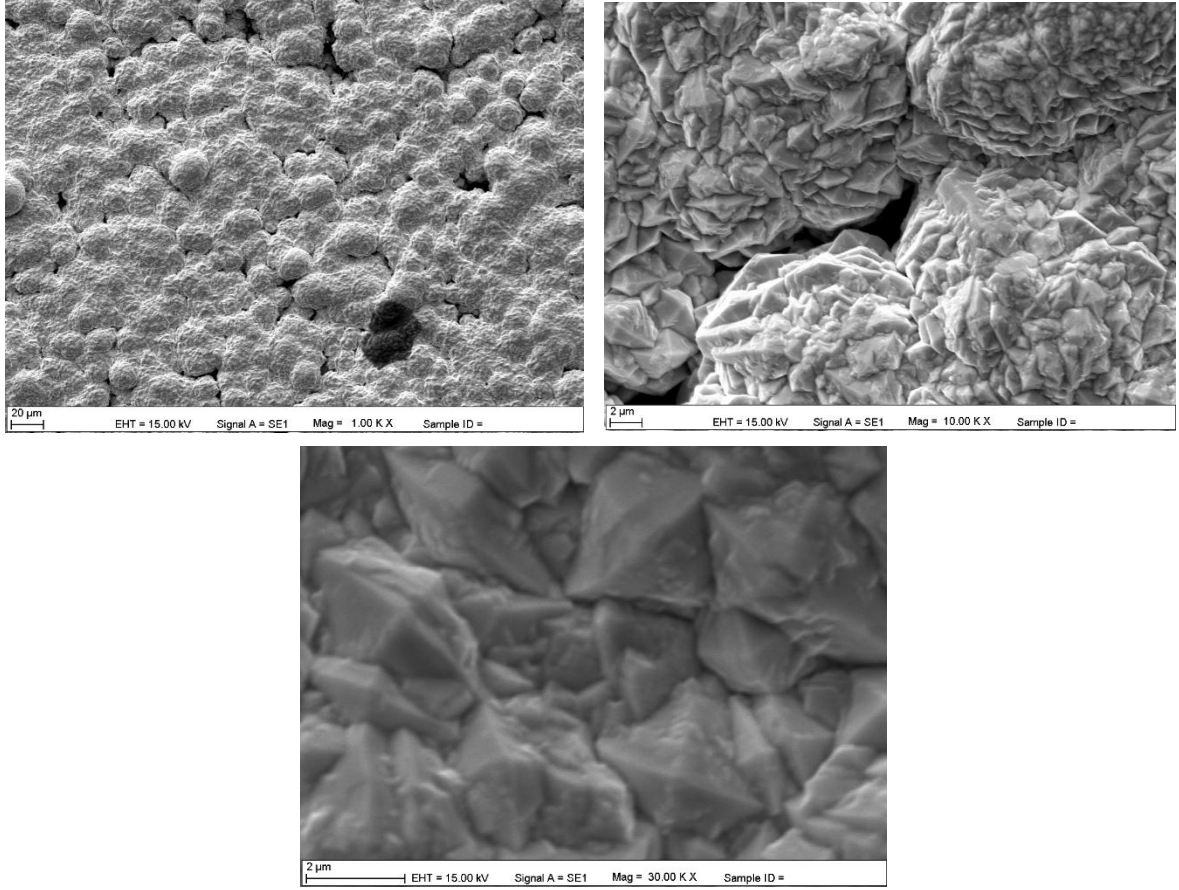
*. 50 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

Farklı çözeltilerde elektrokimyasal olarak elde edilen PbO₂ kaplı Pt ve karbon bazlı elektrotların şarj/deşarj eğrilerinin değerlendirilmesi toplu olarak Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şarj/deşarj potansiyellerinden görüldüğü gibi genellikle %50 su/asetonitril karışımındaki çözeltilerin verileri %100 sulu çözeltilerdekinden daha iyidir. Doğal olarak şarj ve deşarj potansiyellerinin mümkün olduğunca birbirine yakın olması beklenir. Bu bağlamda şarj/deşarj potansiyellerindeki fark Karbon Keçe elektrotta düşük akım yoğunluklarında 100 mV'tan 350 mV'a kadar değişmektedir. 20 mA/cm² akım yoğunluğunda ise şarj deşarj gerilim farkı 600 mV'a kadar çıkmıştır. Genellikle PbO₂ elektrotlar için bu değerler oldukça iyidir. Bununla birlikte Camsı Karbon elektrotta hem %100 sulu hem %50 su/asetonitril karışımında şarj deşarj potansiyelleri arasında fark yüksektir ve bazı akım yoğunluklarında yüksek gerilim farkı sebebiyle şarj/deşarj testleri uygulanamamıştır. Ayrıca Karbon Keçe elektrotta %100 sulu çözeltide benzer şekilde şarj/deşarj testlerinde gerilim farkları düşük akım yoğunluklarında sırasıyla 300 mV, 600 mV ve 1400 mV olarak gözlenmiştir ve yüksek akım yoğunluklarında şarj/deşarj testini uygulamak mümkün olmamıştır. Yine Çizelge 4.1'de verilen şarj/deşarj testlerinde görüldüğü gibi özellikle bazı elektrot ve çözeltilerde deşarj,

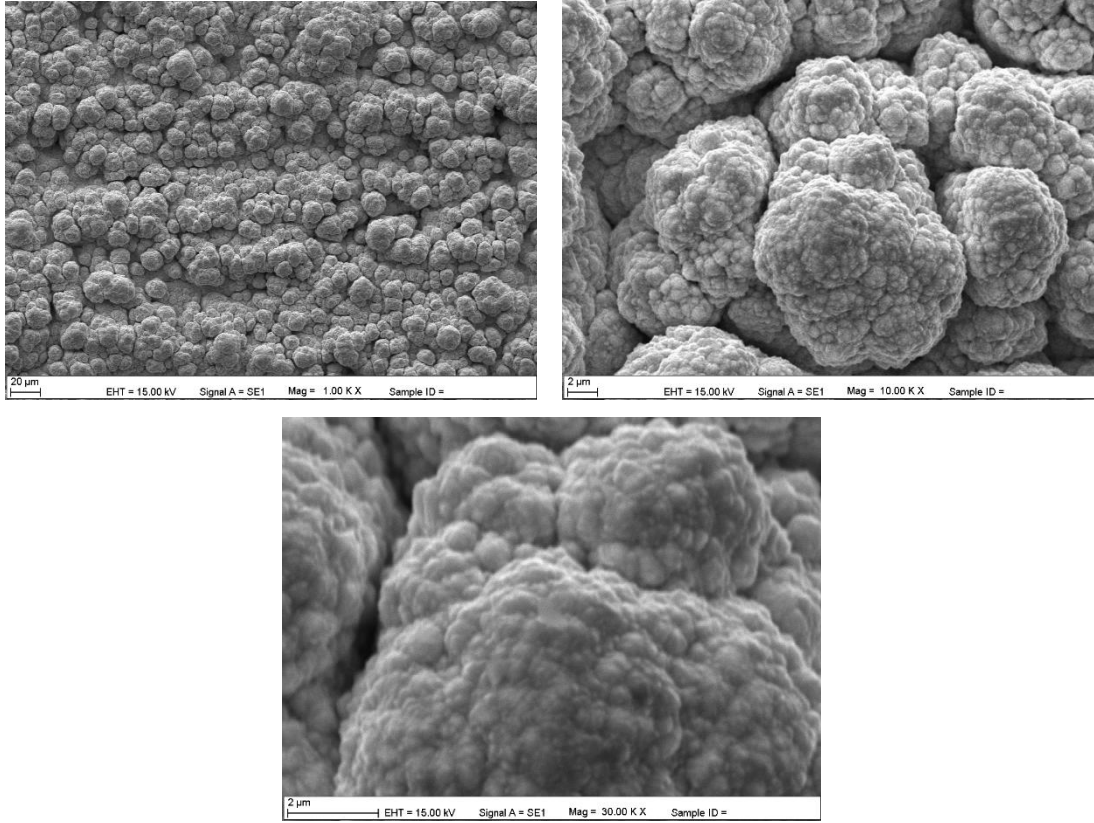
yani PbO_2 'nin indirgenmesi çok yavaş yürüdüğünden gerilim daha negatif değerlere doğru kaymaktadır.

4.4 PbO_2 kaplamalarının SEM-EDX ve XRD analizleri

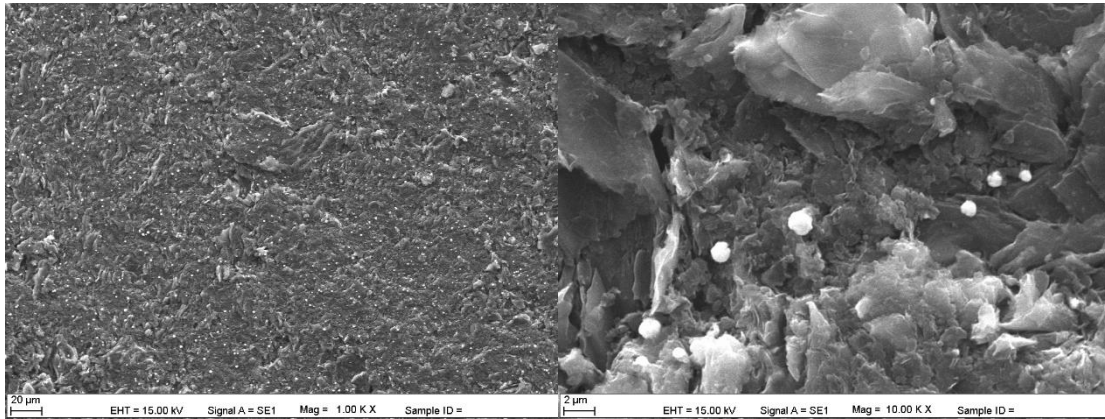
Grafit P elektrot üzerine 1.7 V sabit potansiyelde 20 dakika sürede PbO_2 biriktirilmesi sağlandı ve PbO_2 'nin morfolojik yapısı, SEM fotoğrafları alınarak incelendi (Şekil 4.33-35). Şekil 4.33'de sulu 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinde elde edilen kaplamanın birbiri içine geçmiş tetragonal (çoğunlukla) ve orthorombik kristalleri bir arada içerdiği görüldü. Çözeltinin asetonitril oranı arttıkça oluşan PbO_2 kristallerinin daha granüler olarak kümeler halinde biriktiği gözlemlendi (Şekil 4.34). Çözeltideki asetonitril oranının %94' ulaştığı Şekil 4.35'deki görüntüde ise Grafit P elektrotun yüzeyindeki karbon flake yapılar ve bu yapıların üzerindeki seyrek PbO_2 taneciklerinin varlığı gözlemlendi. Sonuç olarak çözeltideki asetonitril oranının artması ile elde edilen kaplamanın daha gözenekli olduğu (dolayısıyla yüzey alanının arttığı) görüldü.



Şekil 4.30: Grafit P üzerinde sulu $0.1\text{ M LiCH}_3\text{SO}_3 + 0.1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinde 1.7 V potansiyelde 20 dakika elektroliz ile biriktirilmiş PbO_2 kaplamasının SEM görüntüleri

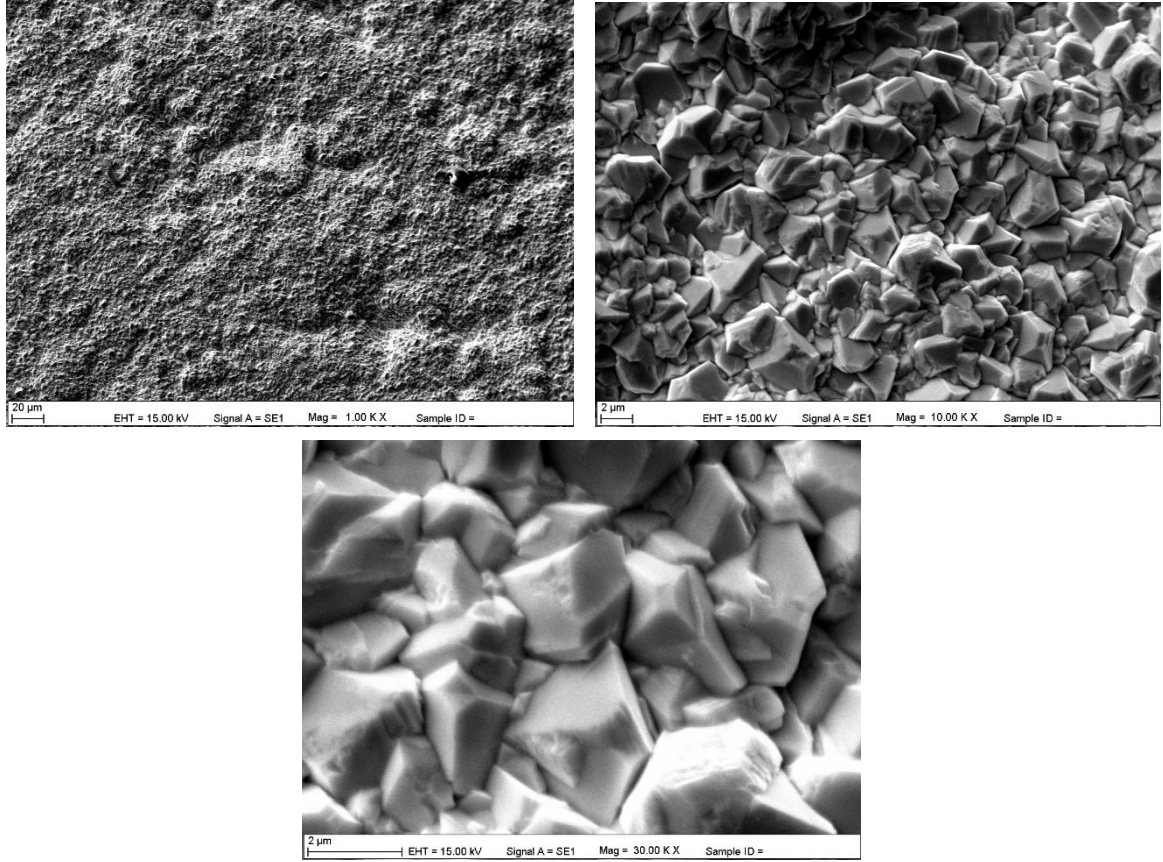


Şekil 4.31: Grafit P üzerinde %50 su/asetonitril içinde $0.1\text{ M LiCH}_3\text{SO}_3 + 0.1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinde 1.7 V potansiyelde 20 dakika elektroliz ile biriktirilmiş PbO_2 kaplamasının SEM görüntüleri

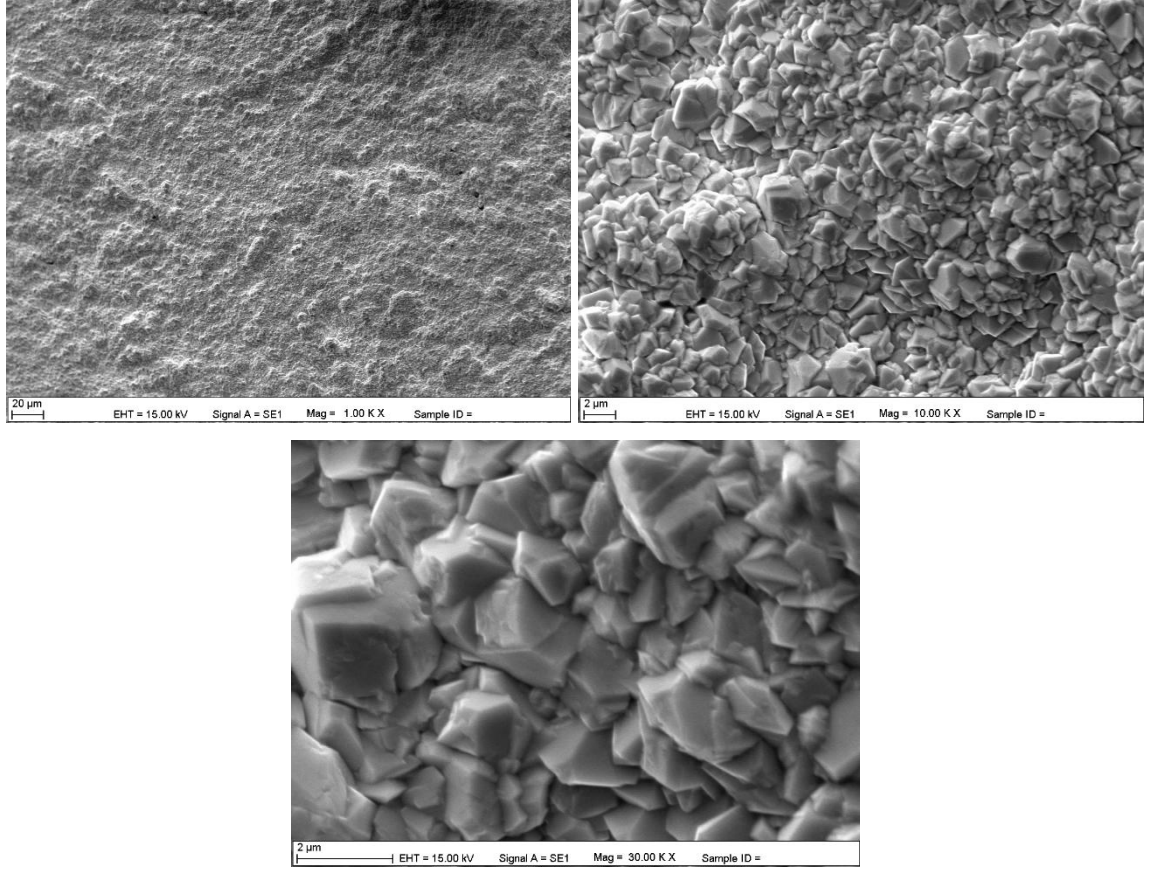


Şekil 4.32: Grafit P üzerinde %6 su/asetonitril içinde $0.1\text{ M LiCH}_3\text{SO}_3 + 0.1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinde 1.7 V potansiyelde 20 dakika elektroliz ile biriktirilmiş PbO_2 kaplamasının SEM görüntüleri

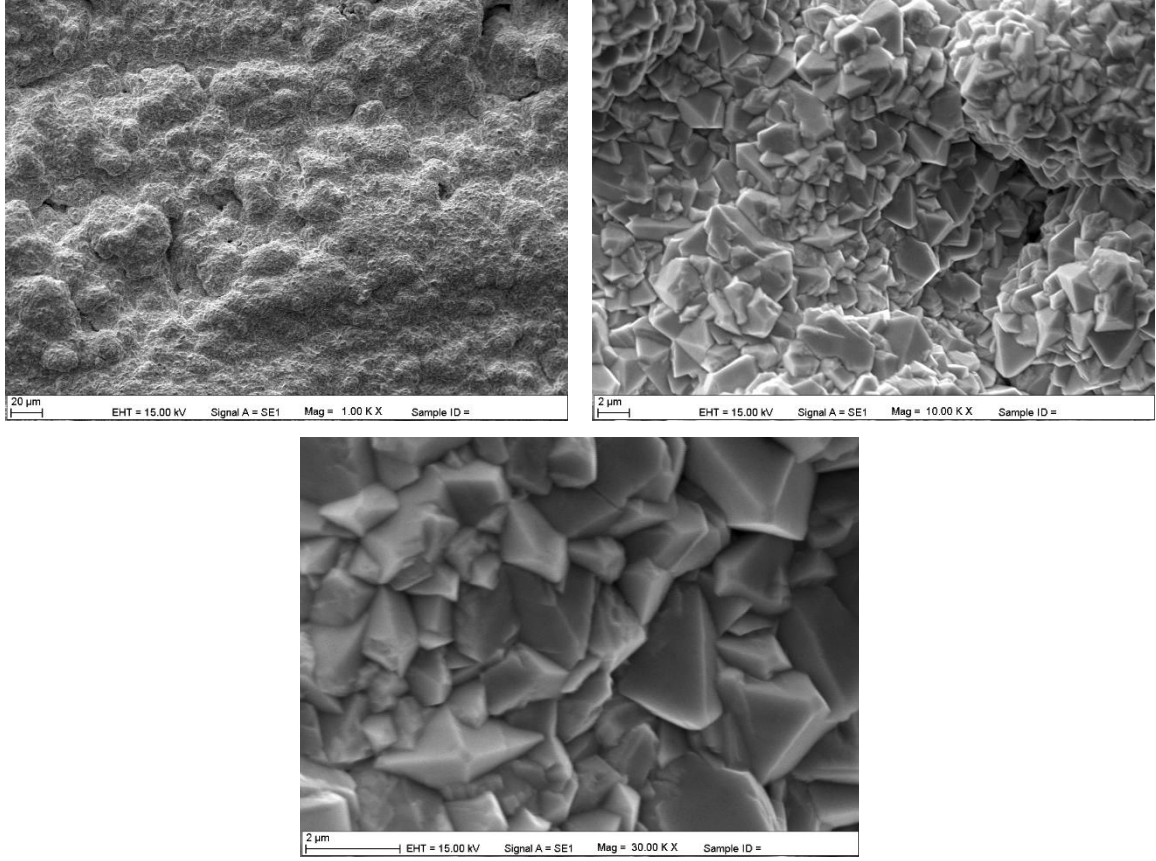
Şekil 4.33'de sulu 0.1 M HClO_4 , $0.1\text{ M Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinde elde edilen kaplamanın da 4.30'da görüldüğü gibi birbiri içine geçmiş tetragonal (çoğunlukla) ve orthorombik kristalleri içerdiği görüldü. Ancak $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ asit çözeltilerindeki granüler kristal kümelenmenin aksine HClO_4 asit içeren çözeltideki kaplamanın daha düz yapıda olduğu görüldü. Çözeltideki asetonitril oranı arttıkça oluşan PbO_2 kristalitlerinin geometrik açıdan belirgin bir değişiklik yaratmadığı belirlendi (Şekil 4.34, Şekil 4.35). Ancak büyütülmüş görüntülerde karakteristik tetragonal kristal yapısının daha fazla olduğu görüldü.



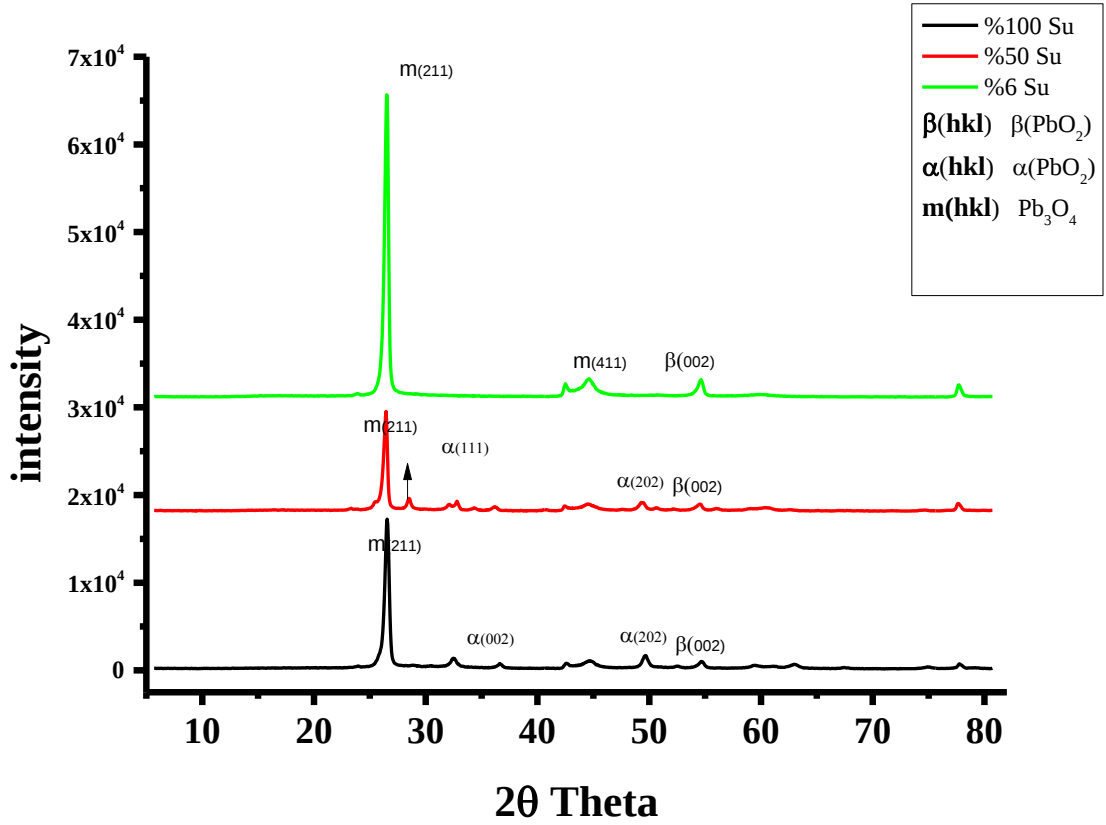
Şekil 4.33: Grafit P üzerinde sulu $0.1\text{ M LiClO}_4 + 0.1\text{ M HClO}_4 + 0.1\text{ M Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinde 1.7 V potansiyelde 20 dakika elektroliz ile biriktirilmiş PbO_2 kaplamasının SEM görüntüleri



Şekil 4.34: Grafit P üzerinde %50 su/asetonitril içinde 0.1 M LiClO_4 + 0.1 M HClO_4 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinde 1.7 V potansiyelde 20 dakika elektroliz ile biriktirilmiş PbO_2 kaplamasının SEM görüntüleri

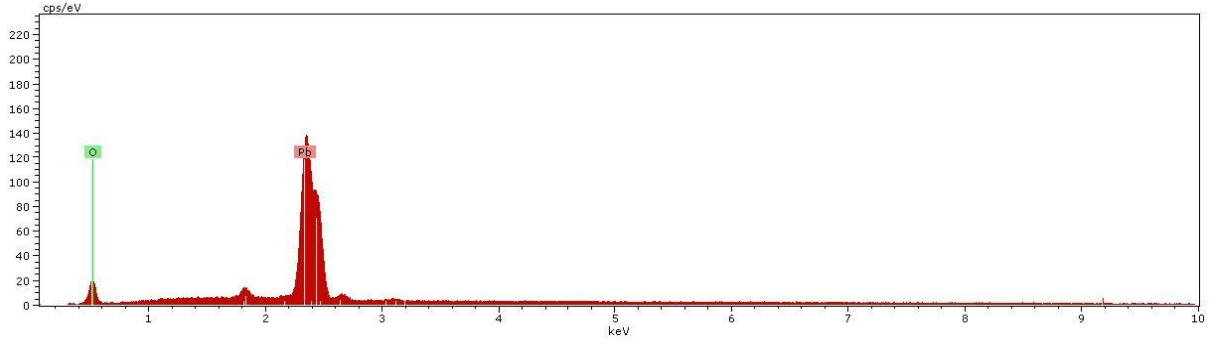


Şekil 4.35: Grafit P üzerinde %6 su/asetonitril içinde $0.1\text{ M LiClO}_4 + 0.1\text{ M HClO}_4 + 0.1\text{ M Pb(ClO}_4)_2$ çözeltisinde 1.7 V potansiyelde 20 dakika elektroliz ile biriktirilmiş PbO_2 kaplamasının SEM görüntüleri

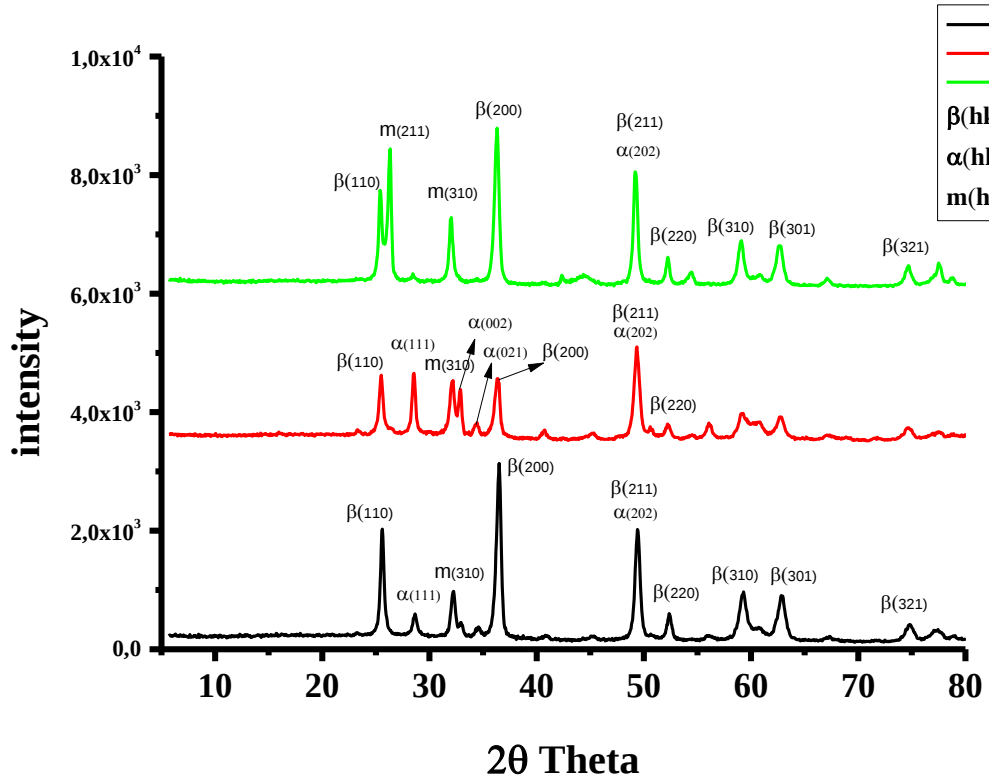


Şekil 4.36: 0.1 M LiCH₃SO₃ + 0.1 M CH₃SO₃H + 0.1 M Pb(CH₃SO₃)₂ çözeltisinin su, ve su/asetonitril karışımlarındaki farklı PbO₂ kristal oluşumlarının XRD ile görüntülenmesi

Şekil 4.36.'da 0.1 M CH₃SO₃H + 0.1 M Pb(CH₃SO₃)₂ çözeltilerinde elde edilen PbO₂ veya PbO_x birikimlerinin X-Işınları Kırınımı verileri yapıda hemen hemen tamamen Pb₃O₄ minium yapısında kristallerin bulunduğunu göstermekte, yapıda çok az miktarda α ve β-PbO₂'ye ait kırınım pikleri çok zayıf olarak gözlenmektedir. Bu veri CH₃SO₃H varlığında stokiyometrik olmayan PbO_x (x=1.5-2.0) veya Pb₃O₄ (minium) biriktiğini göstermektedir. Bu yapının çok sayıda şarj/deşarj sonrasında α ve β-PbO₂'ye dönüştüğü bilinmektedir.



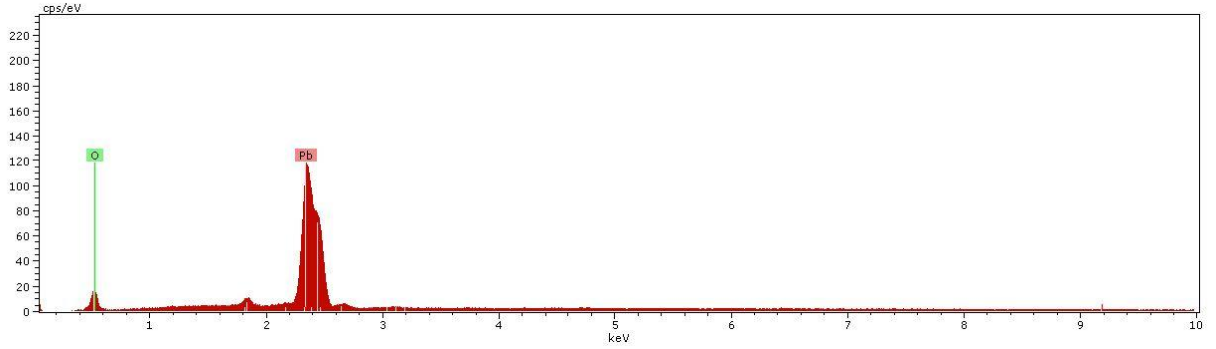
Şekil 4.37.: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamındaki farklı PbO_2 kristal oluşumlarının XRD spektroskopisi ile görüntülenmesi



Şekil 4.38: 0.1 M LiClO_4 + 0.1 M HClO_4 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin su, ve su/asetonitril karışımlarındaki farklı PbO_2 kristal oluşumlarının XRD spektroskopisi ile görüntülenmesi

Şekil 4.38. 0.1 M HClO_4 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltilerinde elde edilen PbO_2 ve PbO_x birikimlerinin X-Işınları Kırınımı verileri yapıda büyük ölçüde $\beta\text{-PbO}_2$, $\alpha\text{-PbO}_2$ ve Pb_3O_4 yapısında kristallerin bulunduğunu göstermektedir. Bu veriler HClO_4 varlığında %100 sulu çözeltide büyük ölçüde $\beta\text{-PbO}_2$ ve daha az miktarda $\alpha\text{-PbO}_2$ 'nin oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte stokiometrik olmayan PbO_x

($x=1.5-2.0$) veya Pb_3O_4 (minium) birikmektedir. Artan derişimlerde asetonitril (azalan su oranlarında) içeren çözeltilerde (%50 su ve % 6 su) elde edilen PbO_2 filmlerinin yapılarında önce α - PbO_2 miktarı artmakta daha sonra ise %6 su içeren çözelti için sadece β - PbO_2 ve minium gözlenmektedir. Bu veriler asetonitril su karışımlarının aynı asit derişimlerine sahip çözeltilerde elde edilen PbO_2 'nin kristalografik yapısında ne denli etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle 3.1. ve 4.2. bölümde anlatılan kronopotansiyometri deneylerinde su/asetonitril karışımlarının şarj/deşarj üzerine etkileri XRD verileriyle uyuşmakta ve elektrokimyasal PbO_2 oluşumu açısından büyük iyileşme gözlenmezken şarj/deşarj sonuçlarında pozitif veriler ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.39. 0.1 M $LiClO_4$ + 0.1 M $HClO_4$ + 0.1 M $Pb(ClO_4)_2$ çözeltisinin %50 su/asetonitril ortamındaki farklı PbO_2 kristal oluşumlarının XRD spektroskopisi ile görüntülemesi

Örnek*	C	O	Pb	O/Pb
1	-	69.2	30.9	2.2
2	-	74.9	25.1	3.0
3	-	62.9	37.1	1.7
4	-	68.9	31.1	2.2
5	-	66.4	33.6	2.0
6	(98)**	88.8**	9.9**	9.0
0	99.1	0.9	-	-

Çizelge 4.2. * 1- %100 su içinde 0.1 M CH_3SO_3H , 0.1 M $Pb(CH_3SO_3)_2$ çözeltisi

2- %50 su/asetonitril içinde 0.1 M CH_3SO_3H , 0.1 M $Pb(CH_3SO_3)_2$

3- %6 su/asetonitril içinde 0.1 M CH_3SO_3H , 0.1 M $Pb(CH_3SO_3)_2$

4- %100 su içinde 0.1 M $HClO_4$, 0.1 M $Pb(ClO_4)_2$

5- %50 su/asetonitril içinde 0.1 M $HClO_4$, 0.1 M $Pb(ClO_4)_2$

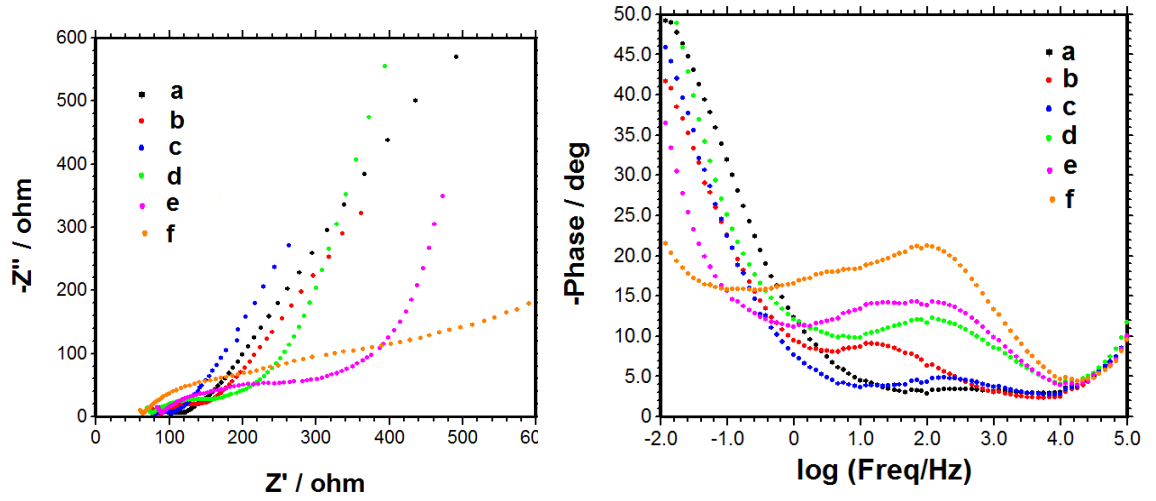
6- %6 su/asetonitril içinde 0.1 M $HClO_4$, 0.1 M $Pb(ClO_4)_2$

0- Kaplanmamış Grafit P elektrot

**6 nol'lu örnekte O/Pb atomik oranları C atomunun dışında hesaplanmıştır.

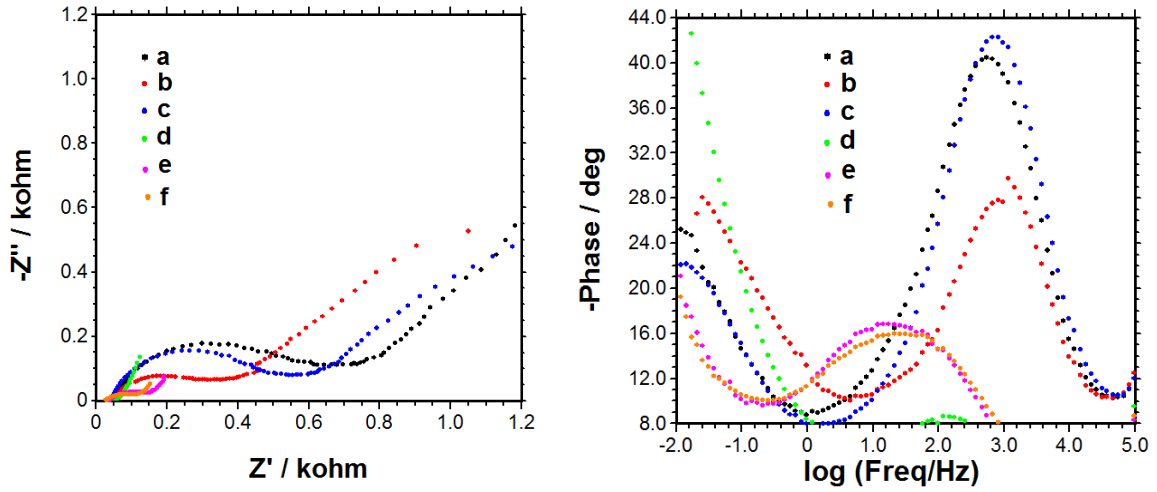
XRD analizi yapılan örneklerde EDX ile Grafit P elektrot yüzeyinde biriktirilen PbO_2 örneklerinin EDX analiz sonuçları Tablo X'de verilmiştir. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi kaplanmamış Grafit P yüzeyinde C ve O dışında hiç bir element gözlenmemiştir. Yukarıda anlatılan farklı çözeltilerde kaplanan PbO_2 örnekleri için O/Pb atomik oranları 2.0 civarında çıksa da EDX yönteminin kantitatif bir yöntem olmaması örnek yüzeyindeki farklı noktalarda %80'lere varan hatalarla atomik oranlarda sonuçlar elde edilmesine neden olmaktadır. Bu yüzden EDX analizleri yarı kantitatif amaçla verilmiş ve kullanılmıştır.

4.5 PbO_2 kaplanmış Elektrotların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile Karakterizasyonu



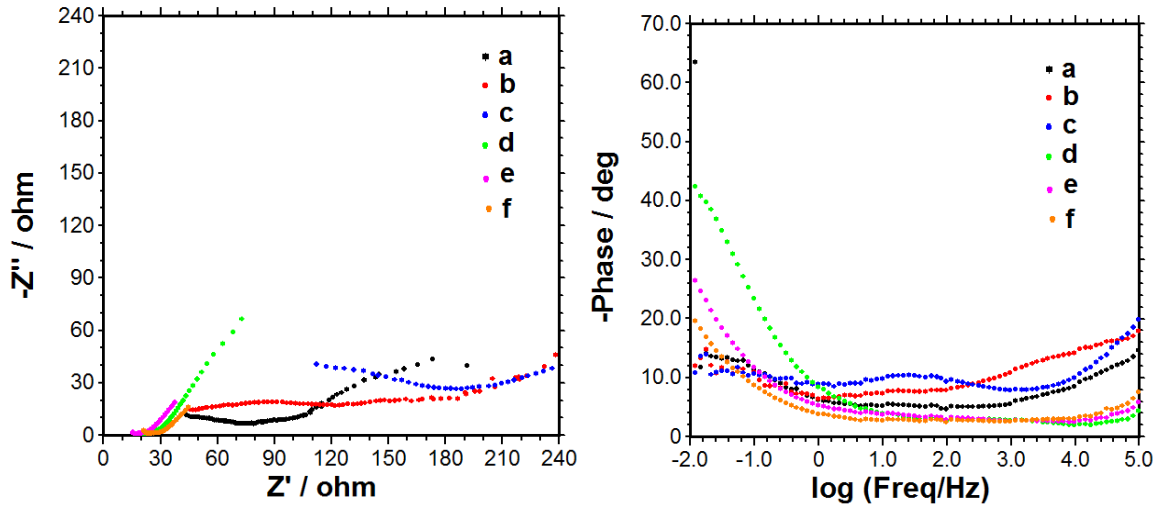
Şekil 4.40. 0.1 M $LiCH_3SO_3$ + 0.1 M CH_3SO_3H + 0.1 M $Pb(CH_3SO_3)_2$ çözeltisi için %50 su/asetonitril ortamında a)10 dakika, b)20 dakika, c)30 dakika ve %100 su ortamında d)10 dakika e)20 dakika f)30 dakika süre ile Pt üzerinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının açık devre potansiyelinde alınan Nyquist ve faz açısı-log (frekans) eğrileri

Şekil 4.40'da 0.1 M CH_3SO_3H + 0.1 M $Pb(CH_3SO_3)_2$ çözeltisi içinde Pt elektrot yüzeyinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının Nyquist eğrilerinde gözlenen toplam dirençler %50 su/asetonitril çözeltilerinde 100 ohm civarında iken %100 sulu çözeltilerde 200-300 ohm ve daha üzerindedir. Filmin kapasitansı ve iletkenliği sulu çözeltide elde edilenlerden daha yüksektir.



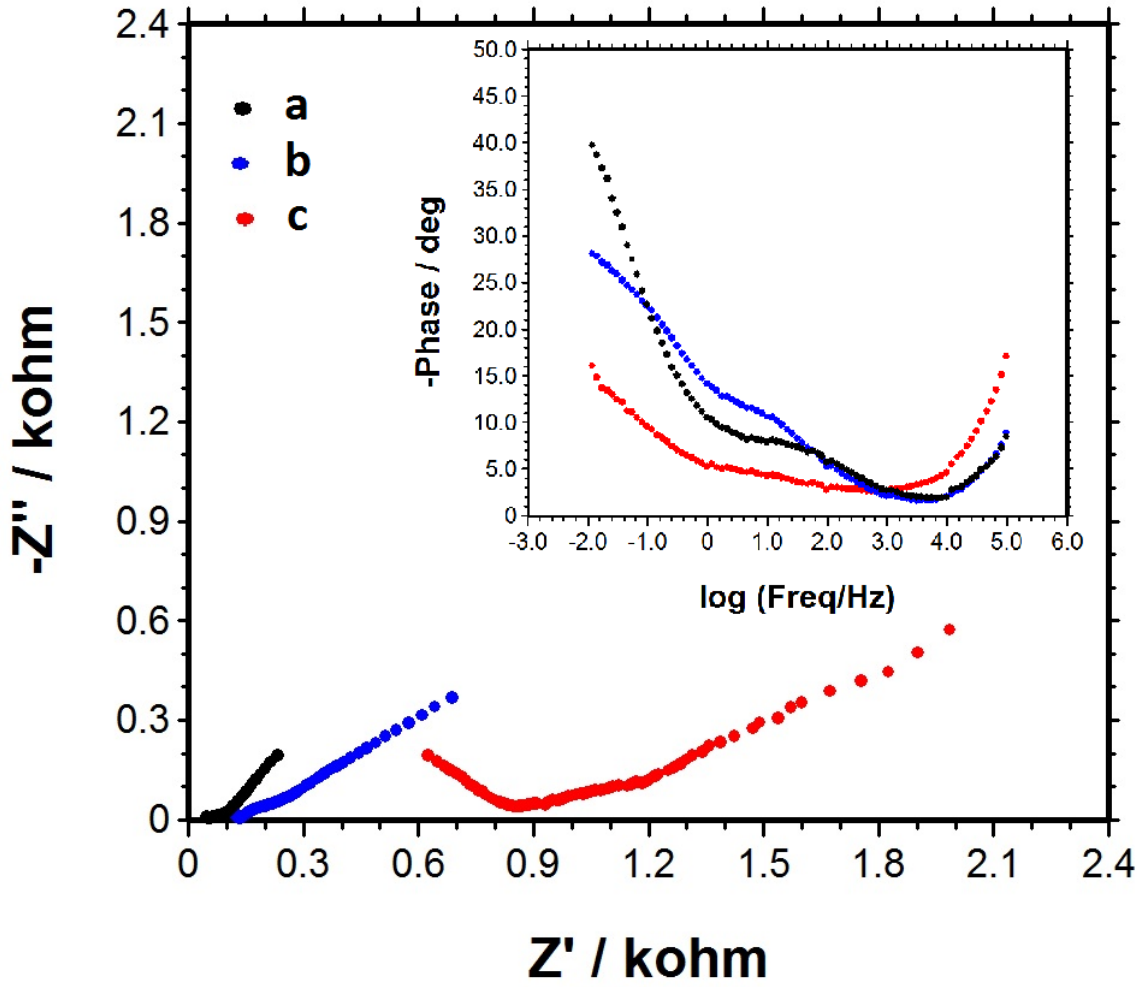
Şekil 4.41. 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisi için %50 su/asetonitril ortamında a)10 dakika, b)20 dakika, c)30 dakika ve %100 su ortamında d)10 dakika e)20 dakika f)30 dakika süre ile Camısı Karbon üzerinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının açık devre potansiyelinde alınan Nyquist ve faz açısı-log (frekans) eğrileri

Şekil 4.41'de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisi içinde Camısı Karbon elektrot yüzeyinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının Nyquist eğrilerinde gözlenen toplam dirençler %100 sulu çözeltide 50 ve 200 ohm arasında iken %50 su/asetonitril çözeltisinde 400, 600 ve 800 ohm civarındadır. %100 sulu çözeltide elde edilen PbO_2 kaplamasının faz açısı-log (frekans) eğrilerinden anlaşıldığı üzere filmin kapasitansı ve iletkenliği %50 su/asetonitril ortamında elde edilenlerden daha yüksektir.



Şekil 4.42: 0.1 M LiCH_3SO_3 + 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisi için %50 su/asetonitril ortamında a)10 dakika, b)20 dakika, c)30 dakika ve %100 su ortamında d)10 dakika e)20 dakika f)30 dakika süre ile Karbon Keçe üzerinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının açık devre potansiyelinde alınan Nyquist ve faz açısı-log (frekans) eğrileri

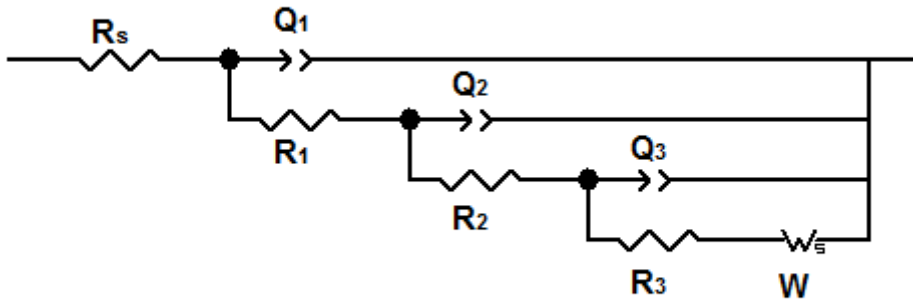
Şekil 4.42’de 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisi içinde Karbon Keçe elektrot yüzeyinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının Nyquist eğrilerinde gözlenen toplam dirençler %100 sulu çözeltelerde 30 ohm civarında iken %50 su/asetonitril çözeltelerinde 150-200 ohm civarındadır. %100 sulu çözeltide elde edilen PbO_2 kaplamasının faz açısı-log (frekans) eğrilerinden anlaşıldığı üzere filmin kapasitansı ve iletkenliği %50 su/asetonitril ortamında elde edilenlerden daha yüksektir. Genel olarak %50 su/asetonitril çözeltelerinde elde edilen PbO_2 iletkenliği daha düşüktür. Bu sonuç PbO_2 oluşumu sırasındaki oksijen eksikliğinin bir yansımasıdır. PbO_2 oluşurken başlangıçta oksijen eksikliği daha iletken filmlerin oluşumlarına neden olurken büyük orandaki stokiometrik sapmalara daha düşük iletkenliğe sahip PbO_x yapısındaki filmlerin oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 4.43: %50 su/asetonitril karışımında $0.1 \text{ M LiCH}_3\text{SO}_3 + 0.1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinde Grafit P üzerinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının açık devre potansiyelinde alınan Nyquist ve faz açısı-log (frekans) eğrileri

Şekil 4.43 $0.1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisi içinde Grafit P elektrot yüzeyinde biriktirilen PbO_2 kaplamasına ait olarak verilen empedans verilerinin analizinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bunun için ZsimpWin 3.50 programı kullanılarak veriler analizlenmiştir. Teorik ve deneysel Nyquist eğrisi verilerinin karşılaştırılması ile ilgili grafikler Ek.1, Ek.2, Ek.3'de verilmiştir.

Bu analizler sonrası elde edilen devre şeması Şekil 4.44'de verilmiştir.

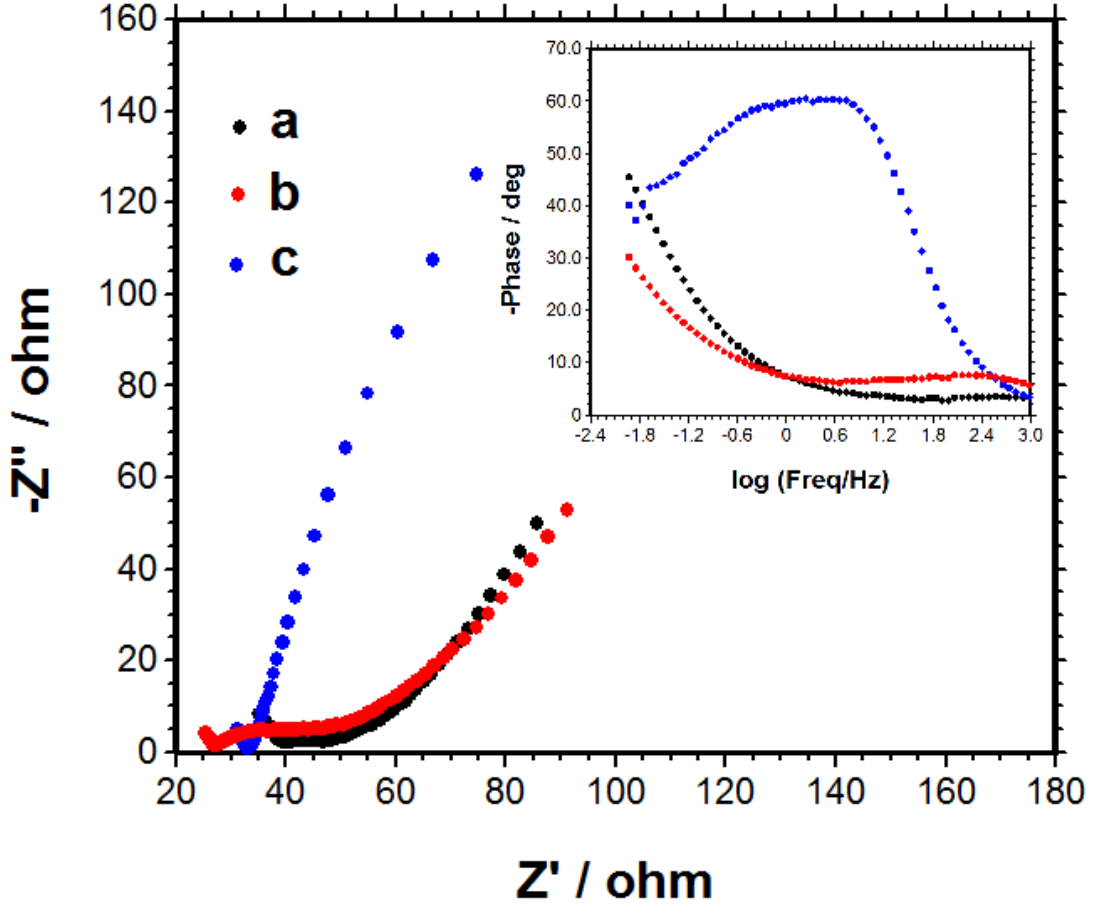


Şekil 4.44: Grafit P elektrot üzerine su ve su/asetonitril karışımında 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ asit varlığında 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ içeren çözeltilerde biriktirilen PbO_2 kaplamalarının eşdeğer devre çizimi

		$R_s /$	$Q_1 /$	$R_1 /$	$Q_2 /$	$R_2 /$	$Q_3 /$	$R_3 /$	$W /$	$R_p /$
PbO_2 kaplama	Süre	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Fcm^{-2}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Fcm^{-2}	$\Omega \cdot \text{cm}$	Fcm^{-2}	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \text{s}^{-1/2} \text{cm}^{-2}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
%50 Su/AN	10	0.870	1.31×10^{-6}	3.60	4.36×10^{-2}	5.26	1.86	5.69	2.67×10^{-3}	15.42
	20	10.8	2.14×10^{-2}	24.0	2.76×10^{-2}	24.0	7.26×10^{-2}	100	100	158.8
	30	62.0	7.46×10^{-7}	6.00	1.18×10^{-2}	95.4	3.02×10^{-2}	239	100	402.4
%100 Su	10	0.01	4.45×10^{-3}	4.21	2.44×10^{-1}	4.13	3.06×10^{-1}	350	2.69×10^{-8}	358.4
	20	2.66	1.57×10^{-5}	0.22	3.23×10^{-3}	89.3	3.60×10^{-3}	315.1	8.10×10^{-3}	407.2
	30	0.04	1.01×10^{-7}	2.13	4.11×10^{-2}	2.50	0.66	450	3.57×10^{-3}	454.67

Çizelge 4.3: Grafit P elektrot üzerine çeşitli sürelerde biriktirilen PbO_2 kaplamasının eşdeğer devre kullanılarak belirlenen sistem parametreleri

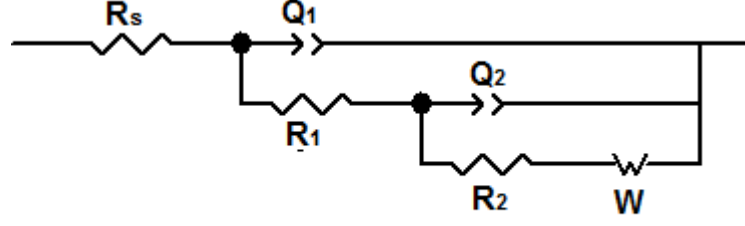
Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi Grafit P elektrotta %50 su/asetonitril ortamında elektrokimyasal biriktirme süresi arttıkça PbO_2 kaplamasının polarizasyon direnci artış göstermektedir. Sulu çözeltilerde ise Warburg direncinin de (10^{-8} 'den 10^{-3} 'e) arttığı görülmektedir. Bunun nedeni kaplama kalınlığının da artmış olmasıdır.



Şekil 4.45: Sulu $0.1\text{ M LiCH}_3\text{SO}_3 + 0.1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisinde Grafit P üzerinde biriktirilen PbO_2 kaplamasının açık devre potansiyelinde alınan Nyquist ve faz açısı-log (frekans) eğrileri

Şekil 4.45'de $0.1\text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0.1\text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ çözeltisi içinde Grafit P elektrot yüzeyinde biriktirilen PbO_2 kaplamasına ait olarak verilen empedans verilerinin analizinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bunun için ZsimpWin 3.50 programı kullanılarak veriler analizlenmiştir. Teorik ve deneysel Nyquist eğrisi verilerinin karşılaştırılması ile ilgili grafikler Ek.4, Ek.5 ve Ek.6'da verilmiştir.

Bu analizler sonrası elde edilen devre şeması Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.46: Camsı Karbon elektrot üzerine su ve su/asetonitril karışımında 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ asit varlığında 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ içeren çözeltilerde biriktirilen PbO_2 kaplamalarının eşdeğer devre çizimi

PbO_2 kaplama	Süre	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_1 / Fcm^{-2}	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_2 / Fcm^{-2}	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}$	$W / \Omega \text{s}^{-1/2} \text{cm}^{-2}$	$R_p / \Omega \cdot \text{cm}$
%50 Su/AN	10	3.41	2.23×10^{-4}	38.25	2.94×10^{-2}	8.16	5.71×10^{-2}	47.85
	20	1.76	3.14×10^{-3}	4.21	1.78×10^{-5}	26.0	4.56×10^{-2}	31.97
	30	2.92	1.56×10^{-4}	29.0	2.82×10^{-2}	278	14.3	309.92
%100 Su	10	2.15	3.49×10^{-2}	2.78	4.71×10^{-1}	2.26	0.11	7.19
	20	2.00	1.51×10^{-7}	0.66	1.59×10^{-2}	7.78	0.59	10.44
	30	1.82	7.04×10^{-4}	0.19	2.52×10^{-2}	6.44	0.0549	8.45

Çizelge 4.4. GC elektrot üzerine çeşitli sürelerde biriktirilen PbO_2 kaplamasının eşdeğer devre kullanılarak belirlenen sistem parametreleri

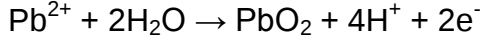
Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere Camsı Karbon elektrotta %50 su/asetonitril karışımında süre ile birlikte polarizasyon direncinin 10 ve 20 dakikada belirgin olarak değişmediği ancak 30 dakikalık kaplamada direncin belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 30 dakikalık kaplamada kalınlık artması sonucunda Warburg direnci artış göstermiştir. %100 suda Warburg ve polarizasyon direncinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da gösterilen Grafit P elektrot ile Camsı Karbonun eşdeğer devreleri karşılaştırıldığında, Grafit P elektrotunun eşdeğer devresinin iç içe 3 devreden, Camsı Karbon elektrotun ise iç içe 2 devreden oluştuğu görülmektedir. Bu da Grafit P elektrot yüzeyindeki kaplamanın diğerine göre daha az homojen

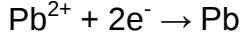
olduğunu gösterir. Bu da Grafit üzerine biriken yapılardaki topaklanmanın heterojenliği veya elektrot yüzeyindeki porözitenin bir sonucudur.

5. SONUÇLAR

Çözünmüş halde Pb^{2+} iyonu içeren çözeltilerde, yükseltgenme sırasında;



tepkimesi oluşmaktadır. İndirgenme sırasında ise Pb^{2+} iyonu elektrot yüzeyine Pb metali olarak birikmektedir.



Biz bu çalışmada PbO_2 'in Karbon bazlı; Camsı Karbon, Karbon Keçe, Grafit P, Grafit S, kalem ucu grafit elektrotlar üzerinde elektrokimyasal yolla eldesini sulu ve su/asetonitril karışımı çözeltilerde inceledik. Pt elektrot ise karşılaştırma amacı ile kullanılmıştır. Kaplama esnasında çözücü olarak su ve asetonitril (CH_3CN), destek elektrolit olarak; lityum metansülfonat ($LiCH_3SO_3$), lityum perklorat ($LiClO_4$) ve lityum floroborat ($LiBF_4$), asit olarak; metansülfonik asit (CH_3SO_3H), perklorik asit ($HClO_4$), floroborik asit (HF_4) ile bu asitlerin çözünür kurşun bileşikleri olan kurşun metansülfonat ($Pb(CH_3SO_3)_2$), kurşun perklorat ($Pb(ClO_4)_2$) ve kurşun floroborat ($Pb(BF_4)_2$) kullanıldı.

Sonuç olarak farklı elektrolit ve asit derişimine sahip çözeltilerde; dönüşümlü voltametrik çalışmalarda PbO_2 oluşumunun çözeltideki asit derişimine bağlı olarak 1.5 V'la 1.9 V arasında oluştuğu ve oluşan PbO_2 'nin 0.9 V ile 1.1 V civarında indirgendiği belirlenmiştir.

Çözeltiye giderek artan derişimlerde CH_3SO_3H eklenmesi ile 1.50 V'taki PbO_2 'nin yükseltgenmesi daha anodik potansiyellere (1.60 V, 1.68 V, 1.83 V) kaymış ve daha yüksek akımlarda gözlenmiştir. Aynı şekilde geri döngüde elektrot yüzeyinde oluşan PbO_2 'ye ait indirgenme pikleri de (0.87 V, 0.97 V, 1.05 V) anodik potansiyellere kayarken akım şiddetleri de artmıştır. Bu sonuç tamamen yukarıda verilen PbO_2 'nin oluşum tepkimesi ile ilişkilidir. Pb^{2+} iyonunun elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında mol başına 2 mol H_2O harcanarak (oksijen kaynağı olarak kullanılırken), ortama H^+ iyonu verilmektedir. Bunun aksine geri döngüde, H^+ iyonu harcanırken ortama H_2O salıverilmektedir.

CH_3SO_3H ve $Pb(CH_3SO_3)_2$ içeren su/asetonitril çözeltilerinde su miktarının artışı ile PbO_2 'nin oluşum pik potansiyelleri düşerken akım şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Bu sonuç yukarıda anlatılanlara benzer şekilde PbO_2 'nin oluşum

tepkimesi ile ilişkilidir. Pb^{2+} iyonunun elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında H_2O harcanarak ortama H^+ iyonu verilmektedir. Bunun aksine geri döngüde, H^+ iyonu harcanırken ortama H_2O salıverilmektedir. Bu da PbO_2 oluşumuna H_2O oranının etkisini açıklamaktadır. PbO_2 indirgenme akımının %100 sulu çözeltide daha yüksek olması PbO_2 'nin daha düşük anodik potansiyelde oluşması nedeniyledir. Bu yüzden daha büyük miktarlarda PbO_2 oluşmakta ve daha yüksek indirgenme akımı gözlenmektedir.

		CH_3SO_3H	$HClO_4$	HF
Pt %50 Su/AN	PbO_2 oluşumu	1.58	1.57	1.59
	PbO_2 indirgenmesi	1.00	0.96	1.00
Pt %100 Su	PbO_2 oluşumu	1.52	1.61	1.56
	PbO_2 indirgenmesi	0.99	1.02	1.00
Camsı Karbon %50 Su/AN	PbO_2 oluşumu	1.67	1.47	1.56
	PbO_2 indirgenmesi	1.08	1.00	1.04*
Camsı Karbon %100 Su	PbO_2 oluşumu	1.61	1.50	1.50
	PbO_2 indirgenmesi	1.06	1.10	1.03*
Grafit S %50 Su/AN	PbO_2 oluşumu		1.48	1.63
	PbO_2 indirgenmesi		0.93	0.91
Grafit S %100 Su	PbO_2 oluşumu	1.48	1.48	1.63
	PbO_2 indirgenmesi	1.06	1.00	0.97
Grafit P %50 Su/AN	PbO_2 oluşumu		1.51	1.54
	PbO_2 indirgenmesi		0.85	0.92
Grafit P %100 Su	PbO_2 oluşumu		1.51	1.52
	PbO_2 indirgenmesi		0.94	0.97
Karbon Keçe %50 Su/AN	PbO_2 oluşumu			
	PbO_2 indirgenmesi			
Karbon Keçe %100 Su	PbO_2 oluşumu	1.56		
	PbO_2 indirgenmesi	1.20		

Çizelge 5.1. 10 mM Pb^{2+} ve 100 mM asit içeren su, su/asetonitril karışımı çözeltilerinde farklı elektrotlarda elektrokimyasal olarak biriktirilen PbO_2 'in oluşum ve indirgenme gerilimleri (Volt)

*. İndirgenme pikleri geniş ve zayıf olarak gözlenmektedir.

$HClO_4$ ve $Pb(ClO_4)_2$ içeren çözeltilerinin asetonitril, su/asetonitril karışımı ve sulu çözeltilerinin katodik bölgede Camsı karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramlarında Pb metalinin oluşumu, geri döngüde ise Pb metalinin çözünmesine ait sıyırma piki gözlenmektedir. Çözeltideki su miktarının artışı ile Pb metalinin oluşum piki daha katodik potansiyellere, geri döngüde ise daha katodik potansiyellere kaymaktadır. Bu dönüşümlü voltamogramlarda asetonitril

derişiminin değişimi ile hem indirgenme hem de sıyırma piklerinde gözlenen gerilim kaymaları asetonitril varlığında Pb^{2+} iyonlarının asetonitril ve su ile oluşturduğu komplekslerin yapılarındaki ligand değişimleri nedeniyledir.

PbO_2 kaplı Pt ve karbon bazlı elektrotların şarj/deşarj eğrilerinin değerlendirilmesi toplu olarak izelge 4.1’de verilmiştir. şarj/deşarj potansiyellerinden görüldüğü gibi genellikle %50 su/asetonitril karışımındaki çözeltilerin verileri %100 sulu çözeltilerdekinden daha iyidir. Bu bağlamda şarj/deşarj potansiyellerindeki düşük fark Karbon Keçe elektrot malzemesinin özellikle çözünür kúrřun asitli sistemlerde iyi bir elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir. şarj/deşarj testlerinden görüldüğü gibi özellikle Camsı Karbon gibi bazı elektrot ve çözeltilerde deşarj, yani PbO_2 ’nin indirgenmesi, çok yavaş yürüdüğünden gerilim daha negatif değerlere doğru kaymakta ve deşarj işlemi söz konusu olmamaktadır.

CH_3SO_3H ve $Pb(CH_3SO_3)_2$ içeren çözeltisinde elde edilen PbO_2 kaplamalarının SEM fotoğrafları ve XRD verileri incelendiğinde Grafit P elektrot üzerine biriktirilen kristalin PbO_2 yapısının α ve β - PbO_2 olduğu, büyük ölçüde asetonitril içeren çözeltilerde elde edilen kaplamanın ise globüler yapıda olduğu ve PbO_2 yanında Pb_3O_4 (mimium) içerdeği belirlenmiştir. Ayrıca SEM-EDX verilerinden elektrot yüzeyinde elde edilen kaplamaların Pb ve O’den olduğu ve atomik oranlarının kabaca PbO_2 ’i gösterdeği belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmanın yukarıda anlatılan verilere göre grafit ve Karbon Keçe elektrotların çözünür kúrřun asitli bataryalarda; su ve su/asetonitril karışımalarında kullanılabılır olduğu gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

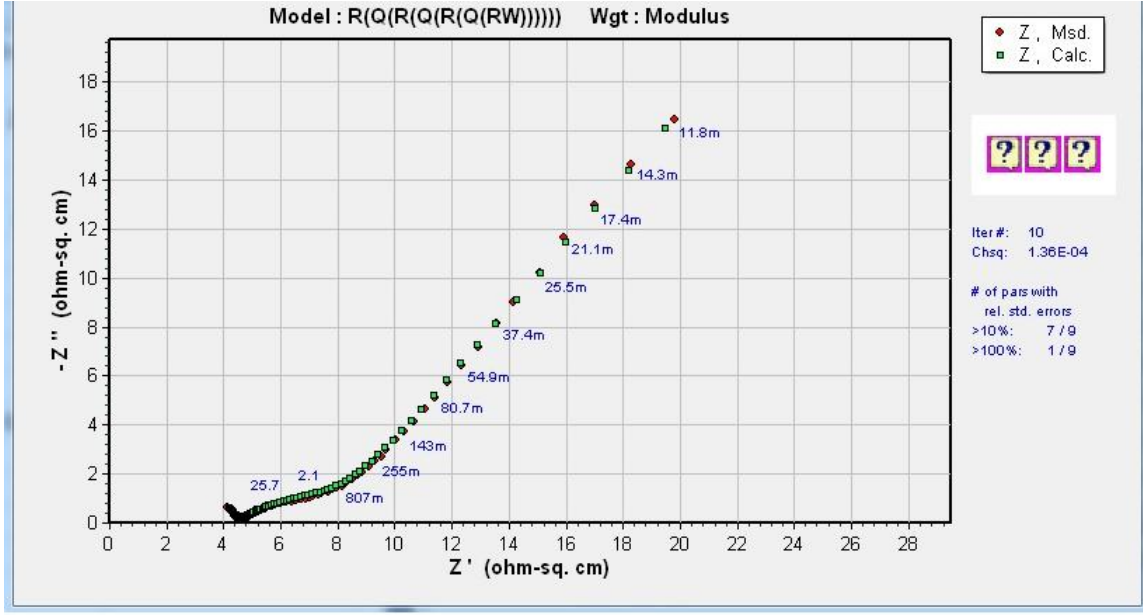
1. Kousksou, T., et al., Energy storage: Applications and challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 120: p. 59-80, **2014**.
2. Alotto, P., M. Guarnieri, and F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 29: p. 325-335, **2014**.
3. Li, X., D. Pletcher, and F.C. Walsh, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). *Electrochimica Acta*. 54(20): p. 4688-4695, **2009**.
4. Collins, J., et al., A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) Part VIII. The cycling of a 10cm×10cm flow cell. *Journal of Power Sources*. 195(6): p. 1731-1738, **2010**.
5. Xie, Z., et al., The developments and challenges of cerium half-cell in zinc–cerium redox flow battery for energy storage. *Electrochimica Acta*. 90: p. 695-704, **2013**.
6. Berndt, D. and D. Spahr, Batteries. **2001**.
7. Nishio, K. and N. Furukawa, *Practical Batteries*, in *Handbook of Battery Materials*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 19-61.
8. Chouhan, N. and R.-S. Liu, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, in *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-43.
9. Chan, C.K., et al., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nano*. 3(1): p. 31-35, **2008**.
10. Chan, C.K., X.F. Zhang, and Y. Cui, High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires. *Nano Letters*. 8(1): p. 307-309, **2007**.
11. Böhm, H., *Materials for High-Temperature Batteries*, in *Handbook of Battery Materials*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 719-756.
12. Chen, H., et al., Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*. 19(3): p. 291-312, **2009**.
13. Soloveichik, G.L., Battery technologies for large-scale stationary energy storage. *Annu Rev Chem Biomol Eng*. 2: p. 503-27, **2011**.
14. Jung, J., *Lead-Acid Battery*, in *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 111-174.
15. Dustmann, C.-H., Advances in ZEBRA batteries. *Journal of Power Sources*. 127(1–2): p. 85-92, **2004**.
16. Pavlov, D., *Chapter 1 - Invention and Development of the Lead–Acid Battery*, in *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, D. Pavlov, Editor. 2011, Elsevier: Amsterdam. p. 3-28.
17. Doeff, M., *Battery Cathodes*, in *Batteries for Sustainability*, R.J. Brodd, Editor. 2013, Springer New York. p. 5-49.

18. Moseley, P.T., R.F. Nelson, and A.F. Hollenkamp, The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology. *Journal of Power Sources*. 157(1): p. 3-10, **2006**.
19. Yang, Z., et al., *Electrochemical Energy Storage for Green Grid*. **2011**.
20. Henk, P.O.C., Olstykke, DK), *Lead salt electric storage battery*. 1983, Henk, Peter O. (Olstykke, DK), Fischer, Peter Axel (Copenhagen, DK): United States.
21. Wurmb, R., F. Beck, and K. Boehlke, *Secondary battery*, in *Patent Priority Date: Priority date 21 Jul 1975, German, Federal Republic of (F.R. Germany)*. 1978. p. Medium: X; Size: Pages: 10.
22. Hazza, A., D. Pletcher, and R. Wills, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(ii) Part I. Preliminary studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 6(8): p. 1773-1778, **2004**.
23. Pletcher, D. and R. Wills, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(ii) Part II. Flow cell studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 6(8): p. 1779-1785, **2004**.
24. Wills, R.G.A., et al., Developments in the soluble lead-acid flow battery. *Journal of Applied Electrochemistry*. 40(5): p. 955-965, **2010**.
25. Pletcher, D., F.C. Walsh, and R.G.A. Wills, *SECONDARY BATTERIES – LEAD– ACID SYSTEMS | Flow Batteries*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Editor. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 745-749.
26. Devilliers, D., et al., Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 573(2): p. 227-239, **2004**.
27. Li, X., D. Pletcher, and F.C. Walsh, Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chem Soc Rev*. 40(7): p. 3879-94, **2011**.
28. Dodson, V.H., Some Important Factors That Influence the Composition of the Positive Plate Material in the Lead - Acid Battery. *Journal of The Electrochemical Society*. 108(5): p. 401-405, **1961**.
29. Munichandraiah, N., Physicochemical properties of electrodeposited β -lead dioxide: Effect of deposition current density. *Journal of Applied Electrochemistry*. 22(9): p. 825-829, **1992**.
30. Moseley, P.T., J.L. Hutchison, and M.A.M. Bourke, The Defect Structure of Lead Dioxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 129(4): p. 876-880, **1982**.
31. Abaci, S., et al., Investigation of some parameters influencing electrocrystallisation of PbO₂. *Journal of Power Sources*. 88(2): p. 232-236, **2000**.
32. Abaci, S., *Properties of PbO₂ Electrode Electrodeposited from Acetonitrile Solution*, MSc. Thesis, Hacettepe University, Graduated School of Natural and Applied Sciences, Ankara, **1997**

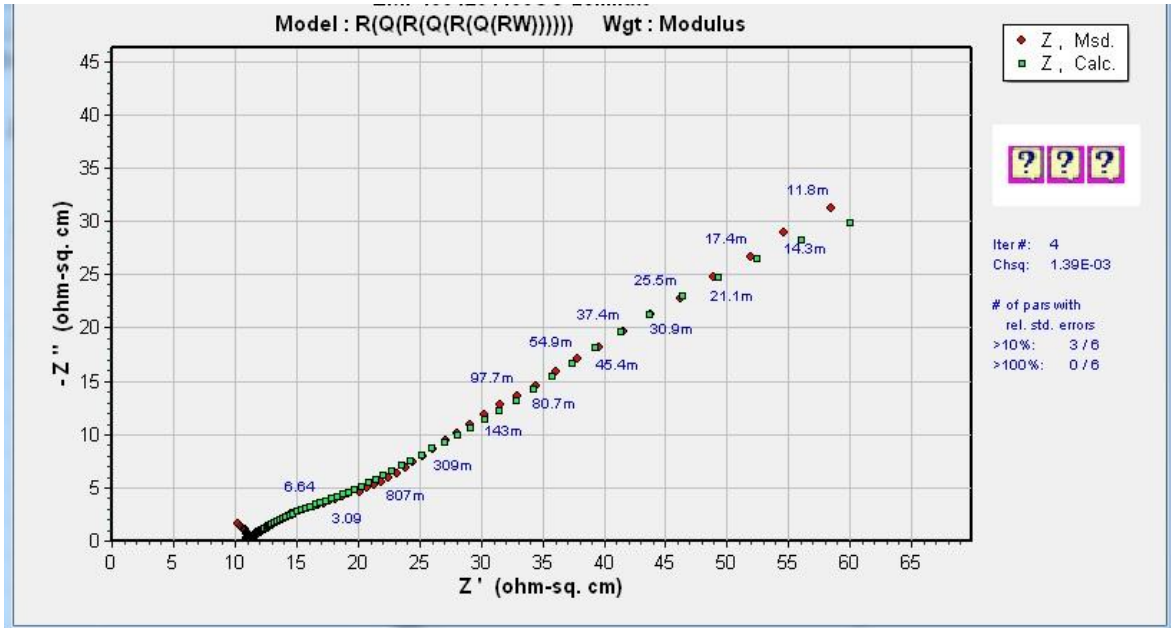
33. Rüetschi, P., Influence of Crystal Structure and Interparticle Contact on the Capacity of PbO₂ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 139(5): p. 1347-1351, **1992**.
34. Mindt, W., Electrical Properties of Electrodeposited PbO₂ Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 116(8): p. 1076-1080, **1969**.
35. Heinemann, M., et al., Electronic structure of β -PbO₂ and its relation with BaPbO₃. *Physical Review B*. 52(16): p. 11740-11743, **1995**.
36. Fleischmann, M. and H.R. Thirsk, The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes. *Electrochimica Acta*. 1(2-3): p. 146-160, **1959**.
37. Fleischmann, M. and H.R. Thirsk, Anodic electrocrystallization. *Electrochimica Acta*. 2(1-3): p. 22-49, **1960**.
38. Southampton Electrochemistry, G., *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood **1990**.
39. Kuhn, A.T., *The electrochemistry of lead*. Academic Press **1979**.
40. Fleischmann, M., L.J. Li, and L.M. Peter, Molecular level measurements of the kinetics of nucleation of α -PbO₂ on carbon microelectrodes. *Electrochimica Acta*. 34(3): p. 475-483, **1989**.
41. Abyaneh, M.Y., et al., The investigation of nucleation using microelectrodes: I. The ensemble averages of the times of birth of the first nucleus. *Electrochimica Acta*. 54(3): p. 879-887, **2009**.
42. Hampson, N.A., P.C. Jones, and R.F. Phillips, Electrochemical reactions at PbO₂ electrodes. Part I. The passivation of β -PbO₂ in perchloric acid. *Canadian Journal of Chemistry*. 45(18): p. 2039-2044, **1967**.
43. Hampson, N.A., P.C. Jones, and R.F. Phillips, Electrochemical reactions at PbO₂ electrodes. Part II. The exchange reaction at β -PbO₂ electrodes. *Canadian Journal of Chemistry*. 45(18): p. 2045-2049, **1967**.
44. Hampson, N.A., P.C. Jones, and R.F. Phillips, Electrochemical reactions at PbO₂ electrodes. Part III. β -PbO₂ electrodes in acid perchlorate electrolytes at high overpotential. *Canadian Journal of Chemistry*. 46(8): p. 1325-1335, **1968**.
45. Abyaneh, M.Y., et al., Electrocrystallization of lead dioxide: Analysis of the early stages of nucleation and growth. *Electrochimica Acta*. 55(10): p. 3572-3579, **2010**.
46. Velichenko, A.B., et al., Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 149(9): p. C445-C449, **2002**.
47. Takehara, Z. and K. Kanamura, Effect on cathodic reduction of β -PbO₂ in sulfuric acid solution of surface concentration of Pb²⁺ ions formed on β -PbO₂. *Electrochimica Acta*. 29(12): p. 1643-1648, **1984**.
48. Couper, A.M., D. Pletcher, and F.C. Walsh, Electrode materials for electrosynthesis. *Chemical Reviews*. 90(5): p. 837-865, **1990**.

49. Feng, J., et al., Electrocatalysis of Anodic Oxygen - Transfer Reactions: Evolution of Ozone. *Journal of The Electrochemical Society*. 141(10): p. 2708-2711, **1994**.
50. Comninellis, C. and G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*. Springer **2010**.
51. Wang, J., *Analytical electrochemistry*. 2nd ed., New York: Wiley-VCH. xvi, 209 p. **2000**.
52. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2nd ed., New York: Wiley. xxi, 833 p. **2001**.
53. Pyun, S.-I., et al., *Electrochemical Methods*, in *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 11-32.
54. Vernon-Parry, K.D., Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*. 13(4): p. 40-44, **2000**.
55. Skoog, D.A. and D.M. West, *Principles of instrumental analysis*. 2d ed. Saunders golden sunburst series. Philadelphia: Saunders College. xi, 769 p. **1980**.
56. Guthrie, J.P., Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pKa holding over a range of 20 pK units. *Canadian Journal of Chemistry*. 56(17): p. 2342-2354, **1978**.

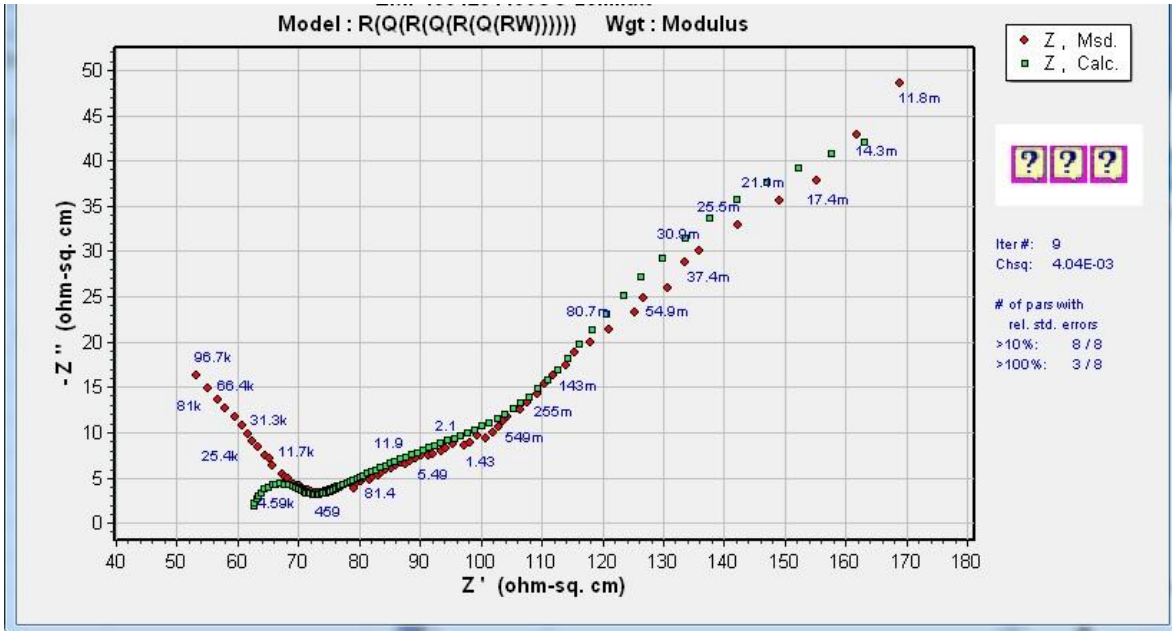
EK



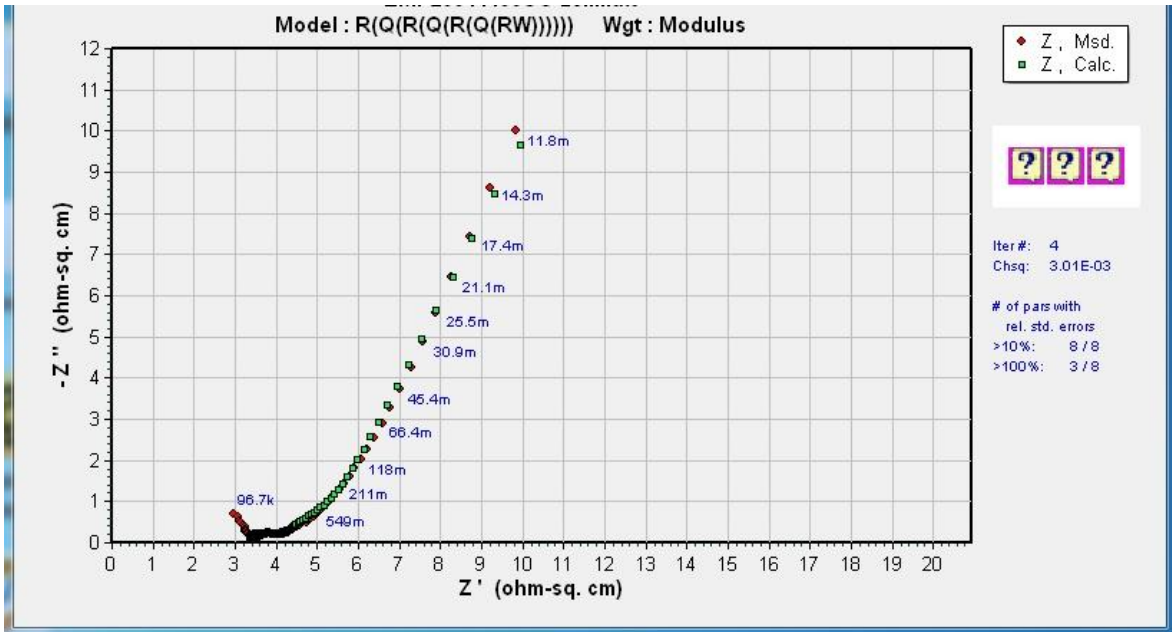
Ek.1. 0.1 M $\text{LiCH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %50 su/asetonitril içerisinde 10 dakika kaplanan PbO_2 'nin açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrisinin eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrisi (Yeşil) ile karşılaştırılması



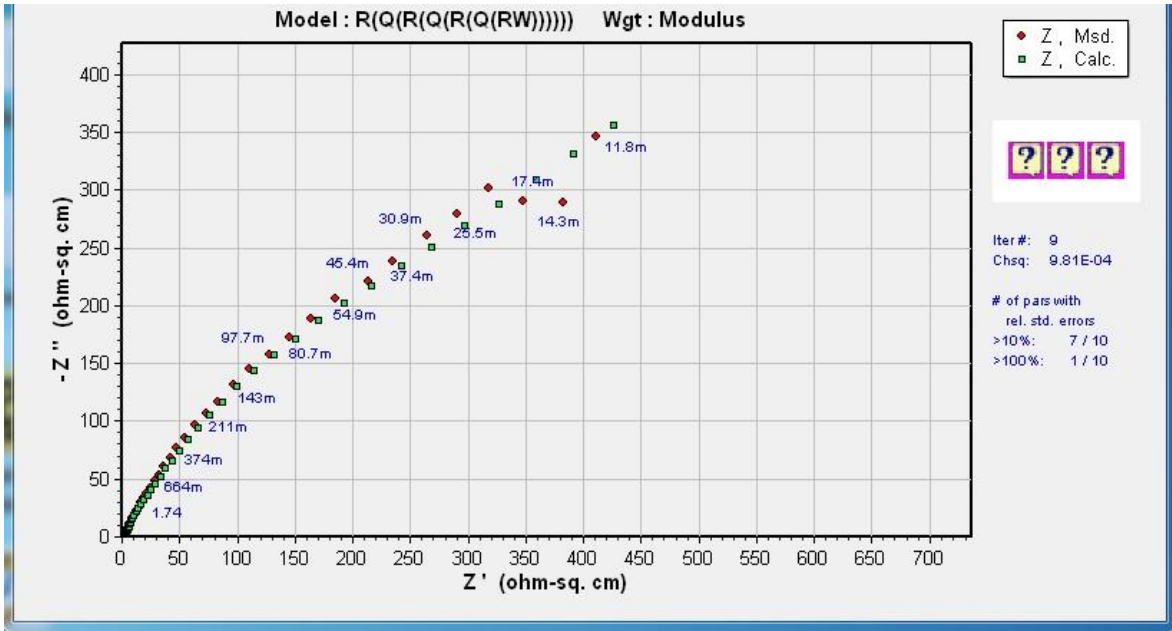
Ek.2. 0.1 M $\text{LiCH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %50 su/asetonitril içerisinde 20 dakika kaplanan PbO_2 'nin açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrisinin eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrisi (Yeşil) ile karşılaştırılması



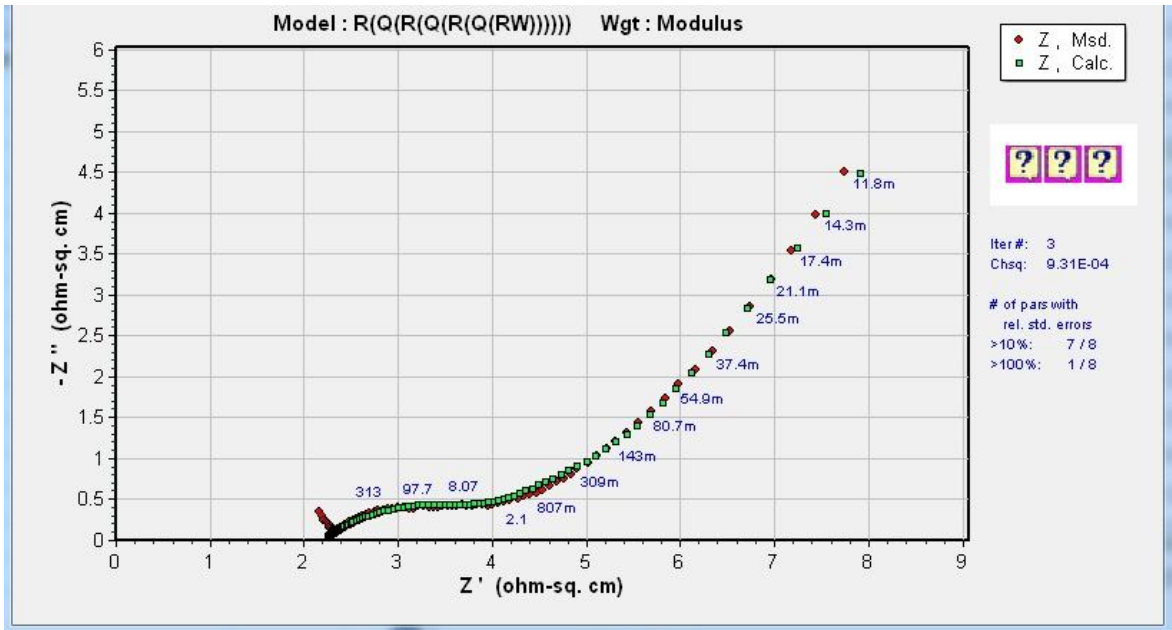
Ek.3. 0.1 M $\text{LiCH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %50 su/asetonitril içerisinde 30 dakika kaplanan PbO_2 'nin açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrisinin eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrisi (Yeşil) ile karşılaştırılması



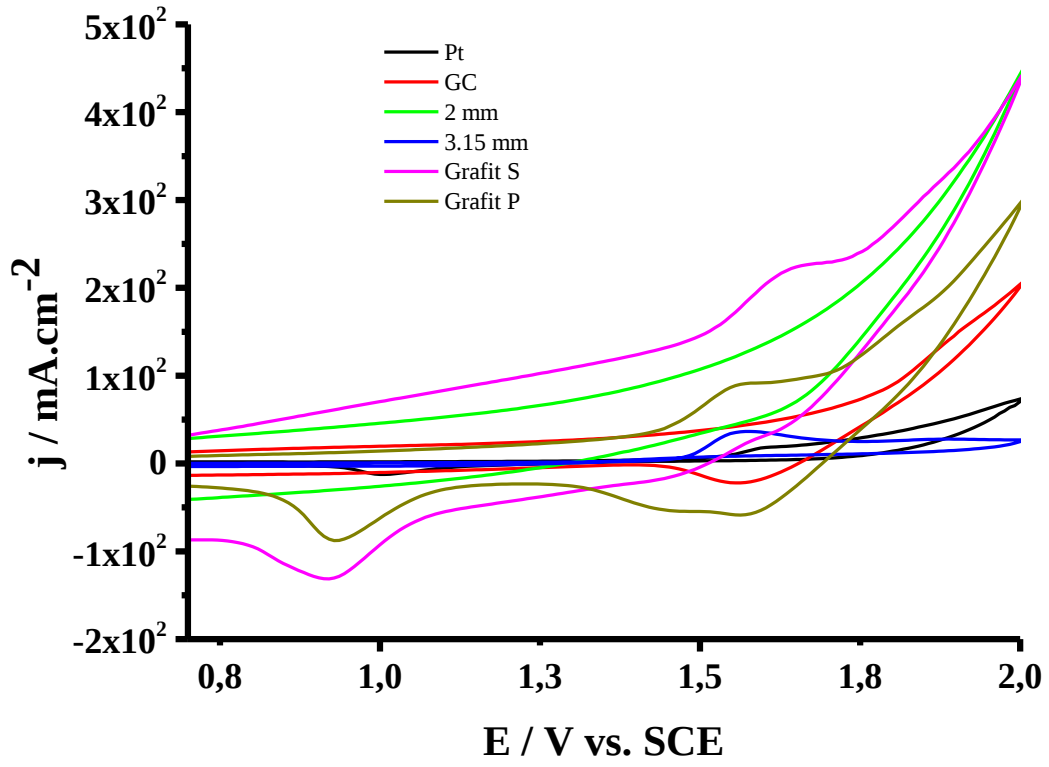
Ek.4. 0.1 M $\text{LiCH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ %100 sulu çözelti içerisinde 10 dakika kaplanan PbO_2 'nin açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrisinin eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrisi (Yeşil) ile karşılaştırılması



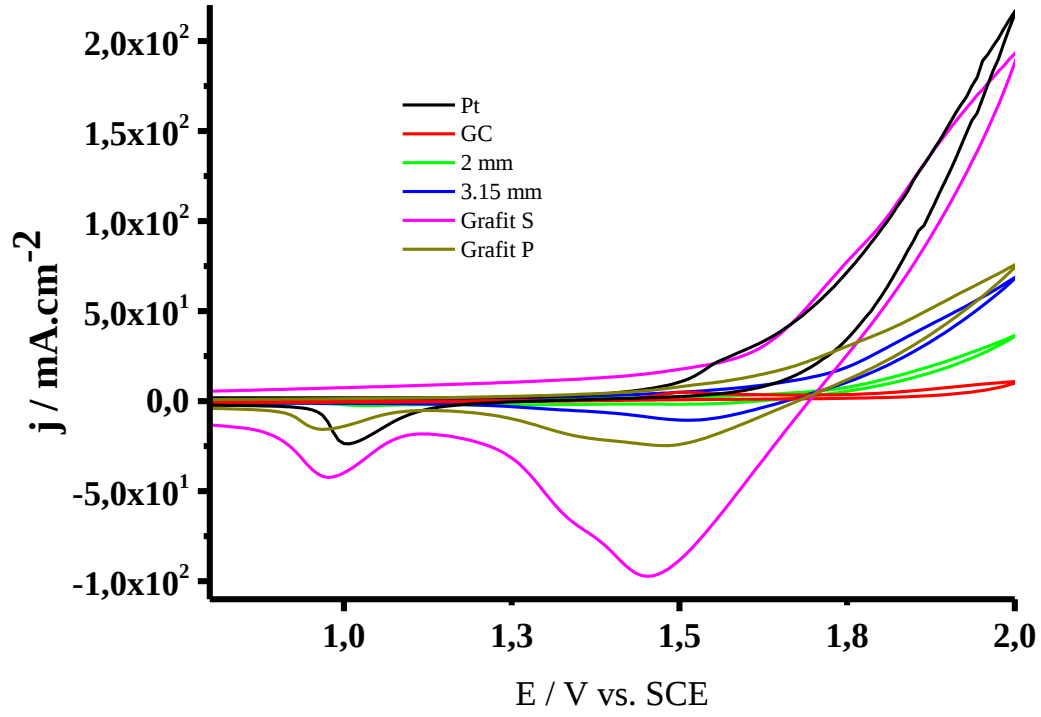
Ek.5. 0.1 M LiCH₃SO₃H, 0.1 M Pb(CH₃SO₃)₂ %100 sulu çözelti içerisinde 20 dakika kaplanan PbO₂'nin açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrisinin eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrisi (Yeşil) ile karşılaştırılması



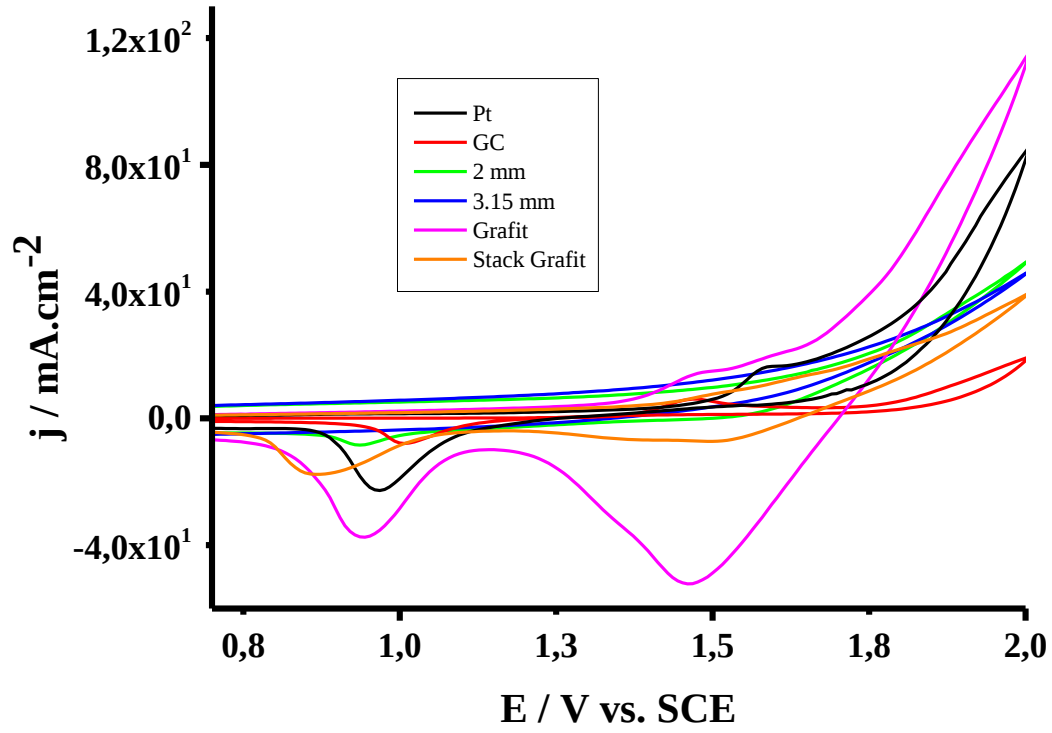
Ek.6. 0.1 M LiCH₃SO₃H, 0.1 M Pb(CH₃SO₃)₂ %100 sulu çözelti içerisinde 30 dakika kaplanan PbO₂'nin açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrisinin eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrisi (Yeşil) ile karşılaştırılması



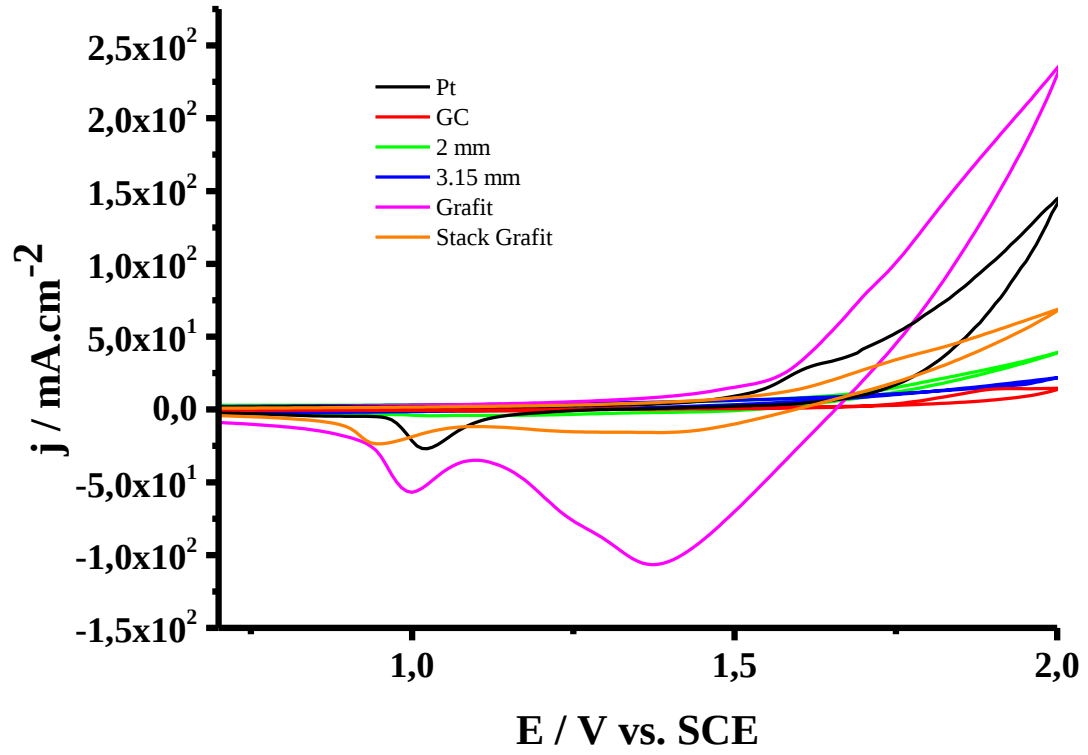
Ek.7. 0,1 M LiBF_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ + 100 mM HBF_4 'ın % 50 su/asetonitril çözeltisinde **a)** Pt, **b)** camısı karbon, **c)** 2 mm kalem ucu, **d)** 3,15 mm kalem ucu, **e)** spektroskopik grafit, **f)** stack grafit elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV tarama hızı).



Ek.8. 0,1 M LiBF_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ + 100 mM HBF_4 'ın sulu çözeltisinde **a)** Pt, **b)** camısı karbon, **c)** 2 mm kalem ucu, **d)** 3,15 mm kalem ucu, **e)** spektroskopik grafit, **f)** stack grafit elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV tarama hızı)



Ek.9. 0,1 M LiClO_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 'in %50 su/asetonitril çözeltisinde **a)** Pt, **b)** camısı karbon, **c)** 2 mm kalem ucu, **d)** 3,15 mm kalem ucu, **e)** spektroskopik grafit, **f)** stack grafit elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV tarama hızı)



Ek.10. 0,1 M LiClO_4 + 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ + 100 mM HClO_4 'in sulu çözeltisinde a) Pt, b) camısı karbon, c) 2 mm kalem ucu, d) 3,15 mm kalem ucu, e) spektroskopik grafit, f) stack grafit elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları (50 mV tarama hızı)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ahmet ALTINAY
Doğum Yeri : Gemlik
Medeni Hali : Bekar
E-posta : aaltinay@hacettepe.edu.tr

Eğitim:

Lise : 1996 - 1999 Rauf Denktaş Lisesi / Ankara
Lisans : 1999 - 2006 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi

İş Deneyimi

Kimyager , Kasım 2007 – Ağustos 2012 OSKO Alüminyum

Kimyager , Mart 2013 - Teknologis Teknoloji Yönetimi ve
Danışmanlık Ltd. Şti.

Deneyim Alanları

Büyük ölçekte enerji depolama, Metal kaplama

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Posterler