

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEMİR KROM AKIŞ PİLLERİ İÇİN ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

MUKADDES CANDAN KARA EYVAZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SAMSUN
2018**

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Mukaddes Candan Karaeyvaz tarafından hazırlanan “Demir Krom Akış Pilleri İçin Elektrotların Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 28/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. Abdurrahman ASAN
Hitit Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi İsa DEĞİRMENCI
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. 28/12/2018

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.



28/12/2018

Mukaddes Candan Karaeyvaz

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEMİR KROM AKIŞ PİLLERİ İÇİN ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Mukaddes Candan Karaevvaz

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Berker FİÇİCİLAR

Enerji ihtiyacının karşılanması için fosil yakıtların kullanılmasından çok güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar oldukça önemlidir. Fakat bu enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin düzenli ve sürekli olmaması bir sorun teşkil etmektedir. Dalgalanmaların ve kesintilerin önüne geçmek için üretilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Özel arazi gereksinimi olmayan, kurulum maliyetinin az olduğu yüksek enerji yoğunluğuna sahip akış pilleri yenilenebilir enerji kaynaklarına entegre olabilecek sistemlerdir. Demir (Fe) ve krom (Cr) elementlerinin aktif bileşen olduğu Fe/Cr akış pilleri ekonomik uygulanabilirlik yönünden iyi bir aday olarak görülmektedir. Fakat bu akış pilinde Cr tarafı kinetiğinin yavaş olması ve şarj aşamasında H_2 gazı oluşumu problemleri söz konusudur.

Grafit keçe elektrotlar düşük maliyeti ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması gibi avantajları ile akış pili elektrotu olarak tercih edilmektedir. Buna karşın bu elektrotların hidrofobik özellikte olması elektrot-elektrolit temasına olanak tanımamaktadır. Keçe yapısına hidrofilik özellik kazandırmak için ise çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Akış pillerinde elektrot modifikasyonuna ek olarak hidrojen çıkışını engellemesi ve indirgenme yükseltgenme reaksiyonu için aktivite göstermesi özelliği ile Bizmut katalizörü tercih edilmektedir. Fakat katalizör yüklemesi genellikle pil çalışırken yapılmaktadır. Pil içinde yapılan yüklemelerde, katalizör, elektrotun akış kanalına bakan yüzeyinde yığınlar oluşturmakta, katalizörün membrandan uzakta kalması gibi sorunlar oluşmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, Fe/Cr akış pilinde kullanılacak grafit keçe elektrotun hidrofilik özellik kazanması ve katalizörün elektrota etkin bir şekilde yüklenebilmesi için iki farklı yol ile grafit keçe elektrota modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu yaklaşımlardan ilki HF ve H_2O_2 ile kimyasal işlem olup, elde edilen elektrota Bizmut katalizörü elektrokimyasal indirgeme ile pil dışında yüklenmiştir. Diğer modifikasyon işleminde ise Bi yüklü mezogözenekli karbon yapı, termal işlem görmüş grafit keçe elektrot üzerine yüklenmiştir. Bi içeren karbon yapıların elde edilmesi için içi boş çekirdek dışı gözenekli kabuk (HCMS) karbon yapıları sentezlendikten sonra, emdirme yöntemi kullanılarak Bizmut katalizörü bu karbon yapı üzerine yüklenmiştir. Elde edilen HCMS karbon ve elektrotlar taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM) görüntüleri ile, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), N_2 adsorpsiyonu, dönüşümlü voltametri (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Kimyasal işlem ile keçe elektrotun hidrofilik özelliği artmış ve katalizör dağılımı daha etkin hale gelmiştir. Küresel yapıdaki HCMS karbon yapısı $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ve 3 nm'nin üzerinde mezogözenek çapına sahiptir. Kimyasal işlem görmüş keçe üzerinde Cr iyonlarının

difüzyon sabiti iki kat artmış olup, keçe yüzeyinde Cr iyonlarının konsantrasyonu daha yüksektir. Kimyasal işlem görmüş elektrot ve Bi/HCMS yapıları üzerinde hidrojen gazı oluşumu azalmıştır. Katalizör pil dışında yüklendiğinde pil performansında artış görülmüş, maksimum güç yoğunluğu değeri 15 mW/cm² kadar artış göstermiştir.

Aralık 2018, 67 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mezogözenekli karbon, HCMS, Grafit keçe, Kimyasal işlem, Akışkan pil, Cr³⁺/Cr²⁺ kinetiği.



ABSTRACT

Master's Thesis

DEVELOPMENT OF ELECTRODES FOR IRON CHROMIUM FLOW BATTERIES

Mukaddes Candan Karaeyvaz

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Dr. Berker FIÇICILAR

The studies related with sustainable energy sources such as solar and wind power are significant instead of fossil fuels to supply energy demand. However, the irregularity and discontinuity of energy produced from these energy sources constitutes problems. Produced energy must be stored to prevent fluctuations. Flow batteries are the systems which may integrate to the renewable energy sources, with the help of their high energy density, low installation cost and no requirement for special land. Fe/Cr flow batteries are seen as a good candidate in terms of economic feasibility. For the Fe/Cr flow batteries, kinetics of the Cr side redox reaction is slow and H₂ evolution occurs.

Graphite felt electrodes are preferred as flow battery electrode due to the low cost and high electrical conductivity. Nevertheless, this electrodes have hydrophobic character and it disallows electrode-electrolyte contact. Several modification methods are applied to electrodes gain hydrophilicity. In addition to modification methods, Bismuth catalyst is used for flow batteries because of its catalytic activity for oxidation/reduction reaction and inhibitive property for hydrogen evolution. Loading of catalysts to the electrodes are doing usually by in-situ method. As a result of this loading method, catalyst clusters occur at the flow field side of the electrode and catalyst stays far from membrane.

In the extent of thesis, modification methods applied to the graphite felt electrode with two different approach to gain hydrophilic character and effective catalyst loading. The first approach is modification of electrodes by HF and H₂O₂ and loading of Bismuth to the modified electrode by electrochemical deposition method. The other approach is loading of Bismuth loaded mesoporous carbon to the thermally treated electrode. For the second approach hollow core mesoporous shell (HCMS) carbon was synthesized and impregnation method was used for Bismuth loading to the HCMS carbon. Obtained HCMS carbon and electrodes were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) images, X-ray photo electron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption, cyclic voltammetry (CV) and linear sweeping voltammetry (LSV) techniques. Graphite felt was gained hydrophilic property and shows uniform catalyst distribution on it as a result of chemical modification. Spherical carbon structures were obtained with the surface area and mesoporous radius up to 1000 m²/g and 3 nm respectively. Cr ion's diffusion coefficient was doubled on the chemically modified electrode and concentration of Cr ions are higher. Chemically treated and Bi/HCMS loaded electrodes prevent hydrogen evolution. Flow battery performance was increased when catalyst was loaded by ex-situ method, maximum power density increased up to 15 mW/cm² increments.

December 2018, 67 pages

Key Words: Mesoporous carbon, HCMS, Graphite felt, Chemical modification, Flow battery, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ kinetics.



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, dünyayı kirleterek yaşamlarını etkilediğimiz tüm bitki ve hayvanlar ile kaliteli yaşama haklarını elinden aldığımız gelecek nesillere armağan edilmiştir.

Yaptığım çalışma sürecince yardım ve bilgisini benden esirgemeyen, her zaman arkadaşça davranıp nazımı çeken sayın hocam Dr. Berker Fıçıncılar'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca yanımda olan Bilal Genez ve Büşranur Duman'a, laboratuvarı bizleri kahvesiz bırakmayan, tez sürecini birlite tamamladığım sevgili arkadaşım Zeynep Yıldız'a,

Desteklerini sürekli ve içten hissettiğim, her konuda birbirimizi tamamlamaya çalıştığımız çok sevdiğim değerli oda arkadaşlarım Buğçe Özoğul ve Handan Akülker'e, çalışmam süresince beni motive eden, çalışma arkadaşlarım Gülce Çakman, Nahide Narin, Agah Yıldız, Gediz Uğuz ve Nihat Karaahmetoğlu'na,

Kendisinden çok şey öğrendiğim, akademik hayatıma sayısız bilgi kazandıran sayın hocam Prof. Dr. Suna Balcı'ya,

Sevgileri ile bana her zaman güç veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, PYO.MUH.1904.16.013 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Aralık 2018, Samsun

Mukaddes Candan Karaevvaz

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRİKSEL ENERJİNİN DEPOLANMASI VE AKIŞ PİLLERİ	4
2.1 Akış Pilleri.....	5
2.1.1 Vanadyum akış pili	6
2.1.2 Çinko/Brom (Zn/Br ₂) akış pili	7
2.1.3 Demir/Krom (Fe/Cr) akış pili	7
2.2 Akış Pili Bileşenleri.....	9
2.2.1 Akış Pillerinde Kullanılan Elektrotlar	10
2.2.2 Membran.....	13
2.2.3 Akış kanalı plakaları	13
2.3. Akış Pillerinde Modifiye Edilmiş Elektrotlar	14
2.4. Akış Pillerinde Mezogözenekli Karbon Katalizör Destekleri	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1 Bizmutun Doğrudan Elektrot Üzerine Yüklenmesi	18
3.2 Bi/HCMS Karbon Yapısının Elektrot Üzerine Yüklenmesi	19
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları	21
3.4 Fe/Cr Akış Pili Kurulumu ve Çalıştırılması	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1 Keçe ve Kimyasal İşlem Görmüş Keçelerin Yapısal Özellikleri	25
4.2 Keçe ve Kimyasal İşlem Görmüş Keçelerin Elektrokimyasal Özellikleri	31
4.3 SCMS Silika ve HCMS Karbon Malzemelerinin Yapısal Özellikleri	39
4.4 HCMS Karbon/Keçe Elektrotlarının Yapısal ve Elektrokimyasal Özellikleri	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR	54
EKLER.....	58
EK 1 BAZI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ÖZELLİKLERİ.....	59
EK 2 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV).....	60
EK 3 DEMİR/KROM AKIŞ PİLİ ŞEMATİK GÖSTERİMİ	61
EK 4 PARLAK YÜZEY İÇİN SEM GÖRÜNTÜLERİ	62
EK 5 XPS VERİLERİ LİTERATÜR TABLOSU	63
EK 6 FARKLI TARAMA HIZLARINDA ALINMIŞ VOLTAMOGRAMLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

A	: Elektrot alanı
Å	: Uzunluk, Angstrom
C	: Konsantrasyon
°C	: Sıcaklık, Santigrat
D	: Difüzyon katsayısı
n	: Transfer olan elektron sayısı
nm	: Uzunluk, nanometre
θ	: Tarama hızı

KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmett, Teller
BJH	: Barrett, Joyner, Halenda
CMK	: Kristal yapıdaki mezogözenekli karbon
CV	: Dönüşümlü voltametri
EDX	: Enerji yayımlı X-ışını
GF	: Grafit keçe
HCMS	: İçi boş çekirdek mezogözenekli kabuk karbon
HF-GF	: Kimyasal işlem görmüş keçe
HK	: Horvath-Kawazoe
LSV	: Doğrusal taramalı voltametri
MEA	: Membran elektrot birleşimi
SCMS	: Katı çekirdek mezogözenekli kabuk silika
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektriksel enerji depolama yöntemleri	5
Şekil 2.2. Akış pili sisteminin şematik gösterimi (Kim vd. 2015).....	6
Şekil 2.3. Akış pillerinde hücre bileşenleri (Wei vd. 2016).....	10
Şekil 3.1. HCMS karbon sentezinin şematik gösterimi	20
Şekil 3.2. CV ve LSV düzeneğinde elektrotlar ve çalışma elektrotunun sisteme takılması	23
Şekil 3.3. Fe/Cr Akış pili sistemi	24
Şekil 4.1. Aseton ile ön işlem görmüş GF (a, b) ve HF-GF elektrotlarının (c, d) SEM görüntüleri	26
Şekil 4.2. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklenmiş GF elektrotu (Bi/GF@450C) için SEM görüntüleri ve C, Bi ve O elementleri için haritalama	27
Şekil 4.3. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklenmiş HF-GF elektrotu (Bi/HF-GF@450C) için SEM görüntüleri ve C, Bi ve O elementleri için haritalama	28
Şekil 4.4. GF ve HF-GF Elektrotları için genel tarama XPS spektrumu	29
Şekil 4.5. GF elektrotu için (a) C1s, (b) O1s ve HF-GF elektrotu için (c) C1s (d) O1s XPS spektrumları.....	30
Şekil 4.6. GF ve HF-GF elektrotlarının 1 M HCl içerisinde, (+1,0) - (-0,2) V voltaj aralığında, 100 mV/s tarama hızında alınmış voltamogramları	31
Şekil 4.7. GF elektrodu için 100 mV/s tarama hızındaki voltamogramlar (a) +1,0 - (-1,2) V voltaj aralığında, (b) +1,0 - (-0,3) V voltaj aralığında	32
Şekil 4.8. HF-GF elektrodu ile 100 mV/s tarama hızında (a) +1,0 - (-1,2) V voltaj aralığında, (b) +1,0 - (-0,3) V voltaj aralığında alınmış voltamogramlar	33
Şekil 4.9. GF ve Bi/GF@450C elektrotu ile 100 mV/s tarama hızında, farklı elektrolit çözeltileri içinde alınmış voltamogramlar.....	34
Şekil 4.10. HF-GF ve Bi/HF-GF@450C elektrotu ile 100 mV/s tarama hızında, farklı elektrolit çözeltileri içinde alınmış voltamogramlar	35
Şekil 4.11. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklü GF ve HF-GF elektrotlarının 1M HCl içinde 50 mV/s tarama hızında alınmış doğrusal taramalı voltamogramları.....	37
Şekil 4.12. Bizmutun in-situ yöntemle yüklenmesi durumu ve elektrokimyasal yöntemle pil dışında yükleme yapılan elektrotlar için (a) şarj/deşarj eğrileri, (b) performans eğrileri	38

Şekil 4.13. SCMS6 malzemesi için kalsinasyon öncesi termogram	39
Şekil 4.14. Karbonizasyon öncesinde HCMS6 malzemesinin termogramı	40
Şekil 4.15. SCMS silika ve HCMS karbon malzemeleri için SEM görüntüleri (a) SCMS1, (b) SCMS6, (c) SCMS10, (d) HCMS1, (e) HCMS6, (f) HCMS10	41
Şekil 4.16. HCMS1 karbonu için TEM görüntüleri	42
Şekil 4.17. HCMS6 karbonu için TEM görüntüleri	42
Şekil 4.18. HCMS10 karbonu için TEM görüntüleri	43
Şekil 4.19. Karbon malzemeleri için N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	44
Şekil 4.20. Karbon malzemeleri için mikro ve mezo gözenek-çap dağılımları	45
Şekil 4.21. Bi/HCMS6-GF Elektrotu için SEM görüntüleri	46
Şekil 4.22. Bi/HCMS-GF Elektrotları için 100 mV/s tarama hızında 0,5 M CrCl ₃ + 1 M HCl çözeltisi içerisindeki voltamogramlar	47
Şekil 4.23. Bi/HCMS-GF Elektrotları için 50 mV/s tarama hızında 1 M HCl içerisinde alınmış doğrusal taramalı voltamogramlar	48
Şekil 4.24. Bizmutun in-situ yüklendiği durumda çalıştırılan pil ve Bi/HCMS6-GF elektrotu kullanılarak çalıştırılan pil için (a) şarj/deşarj eğrileri, (b) performans eğrileri	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Elektrotların kimyasal kompozisyonları	25
Çizelge 4.2. XPS verilerinden elde edilen elementel karbon ve oksijen yüzdeleri ...	30
Çizelge 4.3. HCMS1, HCMS6, HCMS10 Karbonları için yapısal özellikler.....	45



1. GİRİŞ

Dünyadaki artan enerji talebi ile birlikte sera etkisine neden olabilecek gazların salınımı da artış göstermektedir. Fosil yakıt tüketiminin çevresel etkilerinin yanı sıra bu kaynakların sürekli azalmakta olması ve gelecekte tükeneceği göz önüne alındığında, talep edilen enerjinin yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanması önem arz etmektedir. Rüzgar, güneş gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen enerjinin doğa koşullarına bağlı olarak dalgalanma göstermesi sonucunda bu kaynaklardan üretilen elektrik enerjisinin depolanması dünya çapında önemli bir araştırma konusu olmuştur. Enerji talebini dengeleyebilmek için üretilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Elektrik enerjisini kimyasal enerjiye çevirerek depolayabilen redoks akış pilleri, gerektiğinde elektrik üretebilen yenilikçi enerji depolama sistemleridir. Tank boyutu veya aktif bileşen konsantrasyonuna bağlı olan, enerji kapasitesi ve aktif hücre alanı veya sayısına bağlı olan, güç kapasitesinin birbirinden bağımsız olduğu akış pilleri, tasarım esnekliğine olanak vermektedir (Baker 2008, Dennison vd. 2016). 1970'lerin başlarında L. H. Thaller (NASA) tarafından keşfedilen rejeneratif yakıt pilleri (akış pilleri) ekonomik uygulanabilirlik yönünden ilgi çekmektedir. Bu tip bataryaları daha büyük ölçeklere ulaştırma çalışmaları sürdürülmektedir. Hücre boyutunun küçülmesi ve maliyetinin azaltılması yüksek performanslı akış hücrelerinin elde edilmesi ile mümkündür (Le et al 2017). Demir (Fe) ve krom (Cr) çiftinin aktif bileşen olarak kullanıldığı Fe/Cr akış pilleri, aktif bileşenlerin oldukça düşük maliyetli olması ve yüksek kapasiteli çalışmalarda daha ekonomik olması sebebi ile önemli bir akış pilidir (Zeng vd. 2015).

Fe/Cr akış pillerinde $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redoks çifti elektrot kinetiğinin yavaş olması ve şarj esnasında Cr tarafında H_2 gazı çıkışı sebepleri ile performans kaybı problemi vardır. Bu sebeple $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ yarı tepkimesi kinetiğini artırmak ve hidrojen gazı çıkışını azaltmak için elektrotlar geliştirilmekte ve katalizörler kullanılmaktadır. Karbon elektrotlar arasında maliyeti daha düşük olan grafit keçe, elektrokimyasal aktif özelliği, kimyasal kararlı ve üç boyutlu yapısı ile tercih edilmektedir (Leung et al. 2012; Le et al 2017). Keçe elektrotlar elektroaktif yapıya sahip olsalar dahi hidrofobik yapıları ve düşük yüzey alanı bu elektrotların kullanımına sınırlamalar getirmektedir. Keçeye hidrofilik özellik kazandırmak ve yüzeyde aktif bölgeler oluşturmak amacı ile termal işlem (Sun ve Skyllas-Kazacos, 1992; Mazur vd. 2018), kimyasallar ile yüzey

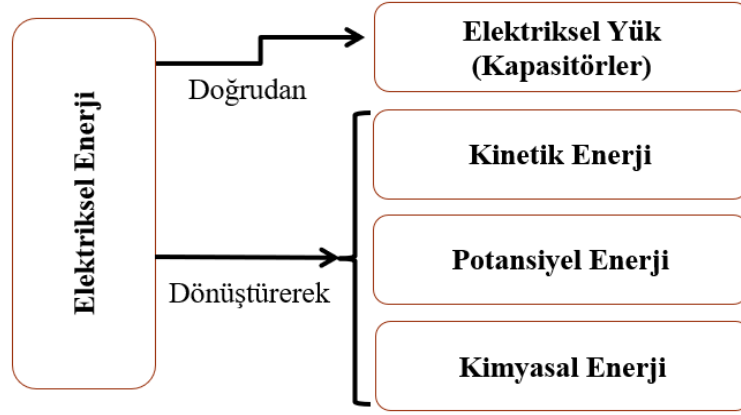
işlemi (Sun ve Skyllas-Kazacos, 1992a; Li vd. 2007a; Yue vd. 2010; Gao vd. 2010; He vd. 2017), elektrokimyasal oksidasyon (Li vd. 2007) gibi birçok modifikasyon işlemi yapılmaktadır. Bu modifikasyon işlemleri sayesinde elektrolitin elektrot ile teması artmakta, yüzeye yerleşen fonksiyonel gruplar $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redox reaksiyonuna olumlu etki etmektedir (Hollax ve Cheng 1985; Zeng vd. 2016; Zeng vd 2016a). Redoks reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için gözenekli, yüksek yüzey alanlı karbon elektrotların keçe gibi elektrotlar üzerine yüklenmesi de keçeye uygulanan bir diğer modifikasyon işlemidir. Literatürde, yüksek elektriksel iletkenliğe, yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip karbon yapılar, elektrotlar üzerine yüklenmiş ve akış pillerinde performans artışı sağlanmıştır (Li vd. 2012; Wei vd. 2012; Wei vd. 2016; Gonzalez vd. 2017). Modifikasyon işleminden beklenen, yüzey pürüzlülüğünün veya yüzey alanının artırılmasının yanı sıra, katalitik aktivitenin de artırılmasıdır (Weber vd. 2011). Bir diğer deyişle modifikasyon işlemlerine ek olarak reaksiyon kinetiğini artırmak için katalizör kullanımına da akış pillerinde rastlanmaktadır. Katalizör yüklemesi eş zamanlı olarak sistem çalışırken (Liv d. 2013) veya sisteme yerleştirilmeden, pil dışında, (Gonzalez vd. 2011; Suarez vd. 2014; Yang vd. 2017) yapılabilir. Bizmut (Bi) hem redoks reaksiyonunu katalizleyebilme hem de hidrojen çıkışını önleyebilme özelliği ile akış pilleri için iyi bir katalizör olarak görülmektedir (Gonzalez vd. 2011; Li vd. 2013; Suarez vd. 2014; Yang vd. 2017). Bizmut katalizörün $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redox çifti için de aktivite gösterdiği bilinmektedir (Wu vd. 1986; Zeng vd 2016; Zhang vd. 2017). Akış pili çalışmalarında kolay bir yöntem olması sebebi ile katalizörün pil çalışırken, elektrot üzerine yüklenmesi tercih edilmektedir (Li vd. 2013; Zeng vd. 2015; Zeng vd. 2016; Zeng vd. 2016a; Zhang vd. 2017). Buna karşın pilin çalışması ile eş zamanlı yapılan yüklemelerde, katalizör çoğunlukla elektrotun akış kanallarına bakan yüzeyinde kalmakta, yığınlar oluşturmakta ve buna bağlı olarak elektroaktif bölge sayısını düşürmektedir. Katalizörün destek üzerine yüklenmesi durumunda etkin dağılımının sağlanabilmesi, reaksiyonun bu aktif bölgelerde gerçekleşebilmesi ve etkin kütle transferinin mümkün olabilmesi için, elektrotlarda yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ katot yarı tepkimesi için elektrot geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Keçe doğrudan elektrot olarak kullanıldığında hidrofobik özelliği ve düşük yüzey alanı ($0,4 \text{ m}^2/\text{g}$) ile yeterli aktivite gösterememektedir. Bu sebeple, tez çalışması kapsamında keçe elektrot üzerinde modifikasyon işlemleri uygulanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında keçede hidrofilik özelliğin sağlanması, yüzeydeki fonksiyonel grupların sayısının ve yüzey alanının artırılması amacı ile hidroflorik asit (HF) ile aşındırma yapılmış, oksijen gruplarının sayısını artırmak için asit ile aşındırılan keçeye hidrojen peroksit (H_2O_2) ile kimyasal işlem yapılmıştır. Bizmut katalizörü pilin dışında, katalizör yüklenmesinin kolay ve katalizör dağılımının etkin olduğu elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen elektrotta yüklenmektedir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise yüzey alanı ve gözenekliliği sırasıyla yaklaşık 1600 m²/g ve 8 nm (mezo), 0,6 nm (mikro) değerlerinde olan mezogözenekli içi boş dışı mezogözenekli kabuk (HCMS) karbon, bizmut için katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Elde edilen Bi/HCMS yapısı emdirme yöntemi ile keçe elektrot y zerine yüklenmiştir. Çalışma kapsamında modifikasyon işlemi uygulanmış elektrotların yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirmeli elektron mikroskopu (TEM), N₂ adsorpsiyonu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi teknikleri ile; elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü ve doğrusal taramalı voltametri teknikleri ile incelemiştir. Elde edilen elektrotlar Fe/Cr akış pili sisteminde denenmiştir.

2. ELEKTRİKSEL ENERJİNİN DEPOLANMASI VE AKIŞ PİLLERİ

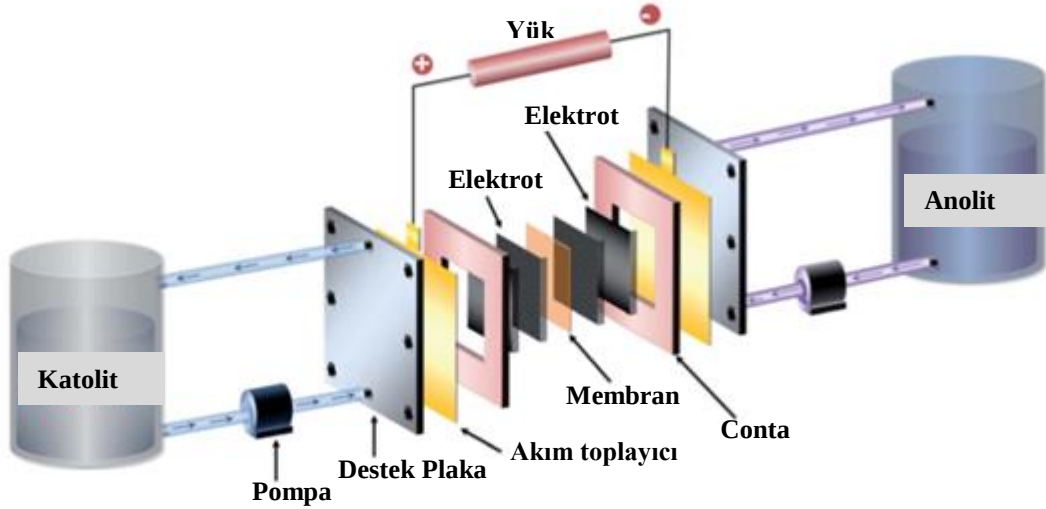
Endüstrinin gelişmesi ile birlikte enerji ihtiyacı artmakta, fosil yakıt rezervleri ise azalmaktadır. Yüz milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar oluşum sürelerine kıyasla oldukça kısa bir sürede harcanmakta ve bu durum büyük çevresel etki yaratmaktadır. Üretiminin nükleer santraller, hidroelektrik santraller ve çoğunlukla fosil yakıtlardan sağlandığı elektriğe olan ihtiyaç dünya çapında sürekli artış göstermektedir. Enerjiye karşı artan talep, kaynakların azalması ve çevresel etkiler göz önüne alındığında yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanacak enerji önem arz etmektedir. Diğer enerji üretim yöntemlerinin aksine rüzgar, güneş gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerji zamana ve iklimsel olanaklara bağlı olarak sürekli değildir. Dalgalanmaların ve kesintilerin önüne geçmek için üretilen enerjinin depolanmasıyla ilgili çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Bilindiği gibi elektrik enerjisi doğrudan veya farklı bir enerji formuna dönüştürülerek depolanabilmektedir. Başlıca elektriksel enerji depolama teknolojileri elektrokimyasal depolama (batarya, akış hücreleri), kinetik enerji şeklinde depolama (volan), potansiyel enerji şeklinde depolama sistemleridir (Şekil 2.1) (Baker 2008, Yang vd. 2011). Volan veya süperkapasitörler düşük enerji yoğunluğuna, yüksek güç yoğunluğuna sahip sistemler olup daha çok güç yönetiminde kullanılmaktadır. Bu teknolojiler malzeme sınırlamaları sebebi ile iletim uygulamalarında tercih edilmemektedir. Sıkıştırılmış hava, pompalanmış su gibi jeolojik depolama sistemleri yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip büyük ölçekli sistemlerdir. Fakat bu sistemlerin kurulumu için özel arazi gerekmektedir. Ayrıca kurulum ve bakım onarım maliyetleri yüksektir. Kurşun-asit, lityum iyon, redoks akış pilleri gibi batarya teknolojileri ise kesikli enerji üretimine karşı bir tampon görevi yapan büyük ölçekli sistemlerdir. 10 kW – 10 MW aralığında büyük ölçekli depolama yapmak için maliyet, tasarım esnekliği, deşarj derinliği, hızlı tepki ve güvenli proses olma özellikleri ile redoks akış pilleri sodyum sülfür, lityum iyon gibi bataryalara göre tercih edilmektedir (Leung vd. 2012). EK 1’de bazı enerji depolama sistemlerinin özelliklerinin bulunduğu bir tablo verilmiştir. Gelecek yıllarda yenilenebilir enerji üretim tesislerine entegre olacak bu sistemlerin yaygınlaşması beklenmektedir ve gelecek vadede bu alandaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler için finansman sağlanmaktadır (Alotto vd. 2014).



Şekil 2.1. Elektriksel enerji depolama yöntemleri

2.1 Akış Pilleri

Elektrokimyasal akış hücreleri bir diğer adıyla redoks akış pilleri, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye iki elektrolit arasındaki tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığı ile dönüştürmektedir (Baker 2008). Akış pilleri polimer elektrolit membran yakıt pillerinin bir çeşidi olarak görülse de şarj edilebilme özellikleri ile ayrılmaktadır (Alotto vd. 2014). Temel olarak elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği metal iyonlarını içeren iki sıvı elektrolitin akış pili hücresine pompalanması ile çalışmaktadırlar. Akışkan pil sistemi; elektrotlar ve membrandan oluşan hücre, elektrolit tankları, akış kanalları ve akışkanları hücreye besleyen pompalardan oluşmaktadır (Şekil 2.2). Bataryaların aksine bu sistemler enerjiyi elektrolit çözeltilerinde depolarlar. İkincil bataryalardan farklı olarak akış hücresinde güç ve enerji kapasitesi birbirinden bağımsızdır. Akışkan pillerde enerji kapasitesi tank boyutuna ve çözeltideki aktif bileşenlerin konsantrasyonuna bağlı iken, güç kapasitesi ise hücre alanına ve hücre sayısına bağlıdır. Bu durum akışkan pillerde tasarım kolaylığına olanak sağlamaktadır (Baker 2008; Dennison vd. 2016). Bu teknolojinin en ilgi çekici özellikleri boyutlandırabilme, esneklik, güç ve enerji boyutlandırma bağımsızlık, şarj deşarj verimliliği, yüksek deşarj derinliği, uzun süre dayanıklılık, hızlı tepki ve azaltılmış çevresel etkidir. Bu özellikler göz önüne alındığında yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriğin depolanması için bu sistemler ideal görünmektedir (Alotto vd. 2014).

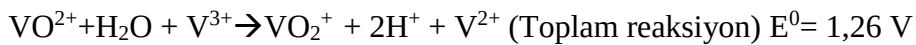
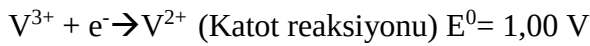
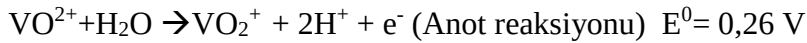


Şekil 2.2. Akış pili sisteminin şematik gösterimi (Kim vd. 2015)

Redox akış pili teknolojisi reaktant olarak birçok metal iyon çiftini kullanabilmektedir. Redoks akış hücresi teknolojisini daha etkin ve daha ucuz hale getirebilmek için çalışmalar devam etmekte ve devam eden çalışmalar sayesinde, bu teknoloji yerleşik şebekeye entegre uygulamalarda etkin bir sistem olacaktır (Alotto vd. 2014). Japonya ve Kuzey Amerika’da Vanadyum, Fe/Cr, Zn/Br₂ akış pillerinin kurulmuş tesisleri vardır (Baker 2008).

2.1.1 Vanadyum akış pili

Vanadyum akış pillerinde anolit ve katolit çözeltileri aynı elementi barındırmaktadır. Anot tarafında V^{2+}/V^{3+} , katot tarafında ise V^{5+}/V^{4+} redoks çifti bulunmakta, destek elektrolit çözelti olarak H_2SO_4 kullanılmaktadır. Standart açık devre potansiyeli 1,26 V kadardır. Anot ve katot reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

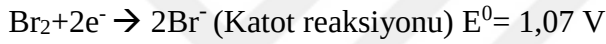


Vanadyum akış pillerinde anot ve katot tarafında aynı elementin kullanılması membrandan difüzyonla iyon geçişini makul hale getirmekte, kapasite düşüşü minimize edilmektedir (Alotto vd. 2014). Her iki yarı hücre reaksiyonunun da reaksiyon kinetiği hızlıdır ve katalizör kullanımı gerektirmemektedir. Kinetiğin iyi olması yüksek şarj ve voltaj verimliliğine olanak sağlamaktadır. Vanadyumun destek elektrolit içindeki çözünürlüğü sistem sıcaklığının belirlenmesinde rol oynamaktadır.

Sistem genellikle 10-40°C sıcaklık aralığında çalışmaktadır. Sistemin enerji yoğunluğu vanadyum konsantrasyonuna bağlı olduğundan bu akış pillerinin enerji yoğunluğu düşüktür (25-30 Wh/kg) (Soloveichik 2015). Bununla birlikte V^{5+} iyonu oldukça yükseltgen bir bileşen olup sistemde kullanılan membranın ömrünü azaltmaktadır. Kullanılan elektrolitin ve sistem bileşenlerinin yüksek maliyetli olması bu akış pillerinin ticari olarak uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır (Leung vd. 2012).

2.1.2 Çinko/Brom (Zn/Br₂) akış pili

İlk araştırılmaya başlanan akış pillerinden biri olan Zn/Br₂ akış pilleri aşağıda verilen yarı hücre reaksiyonlarından oluşmaktadır ve standart açık devre potansiyeli 1,83 V'dur.

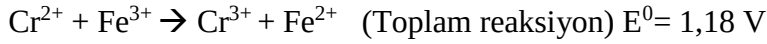
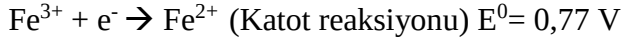
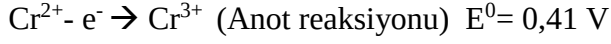


1970'lerden bu yana sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu (65-75 Wh/kg), kolay bulunabilen ucuz elektrolitlerden oluşması ve yüksek enerji verimliliğiyle (%80) Zn/Br₂ akış pilleri en çok gelişim gösteren ve ticari uygulamaları bulunan akış pilidir. Tüm bu avantajlarının yanı sıra sistemde Br⁻ iyonlarının göçünün yaşanması membran maliyetini artırmaktadır. Sistemin kendi kendine deşarj olma hızı yüksektir. Bununla birlikte bromu depolayabilmek ve kontrol altında tutabilmek için kompleksleştirme ajanı kullanımı gerekmektedir. Zn/Zn²⁺ redoks çifti Br₂/Br⁻ redoks çiftinden daha hızlı yürümektedir. Polarizasyonu önlemek için yüksek yüzey alanına sahip karbon elektrot kullanılmakta fakat aktif yüzey alan zamanla azalmakta ve performans düşmektedir. Bunlara ek olarak yüksek maliyetli elektrot kullanımı, malzeme korozyonunun fazla olması, çevrim ömrünün düşük olması ve bromun oldukça toksik olması gibi özellikler bu tip akış pillerinin dezavantajları arasındadır (Leung vd. 2012; Soloveichik, 2015).

2.1.3 Demir/Krom (Fe/Cr) akış pili

Fe/Cr Akış pilleri, ilk olarak NASA tarafından 1970'lerin başlarında asidik bir ortamda Fe³⁺/Fe²⁺ ve Cr³⁺/Cr²⁺ redoks çifti ile çalışan bir elektrokimyasal depolama sistemi

olarak ortaya çıkmıştır. Deşarj durumunda anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibidir ve hücrede gerçekleşen toplam reaksiyonun standart potansiyeli 1,18 V'dur. Fe/Cr akış pillerinin uygulanmasını kısıtlayan iki temel faktör sistemin düşük enerji yoğunluğu ve katalizör olarak değerli metal kullanımının getirdiği maliyettir (Thaller, 1976; Leung vd. 2012).



Fe/Cr akış pili sisteminde elektrot olarak genellikle karbon fiber, karbon keçe veya grafit keçe kullanılmaktadır. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ katot indirgenme tepkimesi karbon temelli elektrotlar üzerinde oldukça yüksek tersinirlik göstermektedir ve reaksiyon kinetiği hızlıdır. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çiftinin aksine $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ anot oksidasyon tepkimesi karbon temelli elektrotlar üzerinde oldukça yavaş bir reaksiyon kinetiğine sahiptir. Bu sebeple $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redoks çiftinde reaksiyon kinetiğini iyileştirmek için katalizörler geliştirilmiştir. Tasarlanan katalizörlerde $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redoks reaksiyonunu hızlandırmanın yanı sıra şarj esnasında hidrojen çıkışını azaltıcı etki yapması da istenmektedir. Termodinamik olarak bakıldığında şarj esnasında Cr^{3+} iyonu indirgenmeden hidrojen çıkışı başlamaktadır. Bu sebeple hidrojen gazı oluşumunu önleyecek katalizör kullanımı gerekmektedir (Johnson ve Reid 1985).

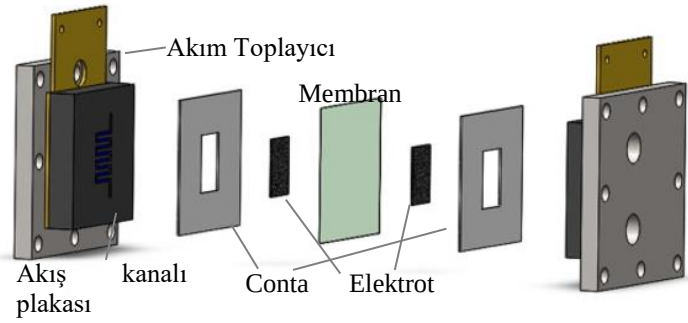
Fe/Cr akışkan pil sistemi katyonik ya da anyonik membranlar ile çalışabilir. Yük dengesinin sağlanabilmesi için H^+ ve Cl^- iyonları membran vasıtası ile taşınmaktadır. Fakat membrandan sadece bu iyonlar değil aktif bileşenler de geçiş yapmakta ve Cr, Fe aktif bileşenleri zamanla birbiri ile karışmaktadır. Membrandan aktif bileşenlerin geçmesi, kısa süreli operasyonlarda dahi ciddi kapasite kayıplarına neden olmaktadır. Bu dezavantajın ortadan kaldırılması için araştırmacılar Fe/Cr akış pilini karışmış reaktan modunda da çalıştırmaktadır. Bu şekilde çalışan bir sistemde membran maliyeti düşmekte, osmotik basınçtan kaynaklanan çözelti hacmi değişimi azalmakta, krom ve demir bileşenlerinin birbirinden ayrılması gerekmediğinden elektrolit çözeltisi hazırlama maliyeti düşmektedir. Bu avantajların aksine karışmış reaktant sisteminde kolombik verimliliğin düşük olması, açık devre potansiyelinin düşük olması ve fazla miktarda çözeltiye ihtiyaç duyulması gibi dezavantajlar söz konusudur (Gahn vd. 1983; Yang vd. 2011).

Daha önce değinildiği gibi, Fe/Cr akış pillerinde zamanla sistem kapasitesinde azalma görülmektedir. Bu durum anot ve katot sıvıları arasındaki dengesizlikten kaynaklanmaktadır. Bu dengesizliğin oluşma sebepleri; şarj aşamasında eş zamanlı olarak H_2 gazının çıkışı, kuvvetli bir indirgeme ajanı olan Cr^{2+} iyonunun suyu indirgemesi bunun sonucunda Cr^{2+} iyonunun erken tükenmesidir. Bu sebeplere ek olarak anot ve katot akışkanına hava girmesi sonucunda Cr^{2+} ve Fe^{2+} iyonunun hava ile yükseltgenmesi söz konusu olmaktadır. Bu dengesizlikleri minimize etmek için büyük ölçekteki Fe/Cr akış pili sistemlerine entegre edilmiş dengeleme hücrelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Thaller, 1979; Hagedorn, 1984).

Fe/Cr akış pillerinde ortam sıcaklığında çalışmaktan ziyade yüksek sıcaklıkta çalışılmaktadır. Fe/Cr akış pili genellikle $65^{\circ}C$ civarında çalıştırılmaktadır (Yang vd. 2011). Sistemin yüksek sıcaklıkta çalıştırılması iki sebeple istenmektedir. Bunlardan birincisi modül halinde çalışan sistemlerin elektrokimyasal verimsizlik ve çevrimler esnasında dirençler sebebi ile çevreye ısı verilmesidir. Bu ısı sistemi sıcak tutabilmektedir. İkinci neden ise krom çözeltisi kimyasının yüksek sıcaklıkta değişmesi ile şarj performansının artmasıdır. Oda sıcaklığındaki asidik krom çözeltisinde elektro aktif ($Cr(H_2O)_5Cl^{+2}$) ve inaktif ($Cr(H_2O)_6^{+3}$) bileşenler denge halindedir. Yüksek sıcaklıkta ise denge hali inaktif bileşen tarafından aktif bileşen tarafına kaymaktadır. Denge durumundaki bu değişim ile şarj verimliliği %50'den %90'a çıkmaktadır. Sistemin yüksek sıcaklıkta çalışması ile sistem performansı artsa da yüksek sıcaklıkta membranın iyon seçiciliğini azaltmaktadır ve zamanla sistem performansında düşüş gözlenmektedir (Gahn vd. 1983).

2.2 Akış Pili Bileşenleri

Akış pillerinde kullanılan bir hücre kanalsız veya akış kanallı olabilmektedir. Akış kanallı bir akış pili hücresinde hücrenin diğer elemanları ve bu elemanların hücrede nasıl konumlandığı Şekil 2.3'de görülmektedir. Hücrenin en önemli bileşenleri elektrotlar ve membrandır. Elektrotlar çoğu zaman üzerinde katalizör barındırmaktadır. Kimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrotlar yük dengesine ve iyon geçişine olanak sağlayan bir membran yardımıyla ayrılmaktadır. Elektrotlar ve membran dışında reaksiyon sonucu oluşan elektronları toplayacak akım toplayıcı plakalar, elektrolit akışını sağlayacak akış kanallarını barındıran grafit plakalar, ısıtıcılar ile sızdırmazlığı ve yalıtımı sağlayacak contalar yer almaktadır.



Şekil 2.3. Akış pillerinde hücre bileşenleri (Wei vd. 2016)

2.2.1 Akış Pillerinde Kullanılan Elektrotlar

Akış pili hücresinde elektrotlar reaktan dağılımını sağlayan, üzerinde barındırdığı aktif gruplar veya katalizör ile reaksiyonun gerçekleşmesine olanak veren elektriksel iletkenliği yüksek malzemelerdir. Elektrot tasarımı akış pili performansını etkileyen önemli bir konudur. Elektrotlar sistem polarizasyonunu yalnızca omik polarizasyon ile değil aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu ile de etkilemektedir. Akış pillerinde ideal bir elektrot; aktivasyon kayıplarının azaltılması için yüksek yüzey aktivitesi ve yüzey alanına, konsantrasyon kayıpları ve pompa işinin azaltılması için yüksek hidrolik geçirgenliğe ve omik kayıpların azaltılması için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır (Weber vd. 2003). Yüksek elektriksel iletkenlik, hidrolik geçirgenlik, kimyasallara karşı inert olma gibi özellikleri ile karbon keçe, karbon kağıdı, grafit keçe gibi malzemeler elektrot olarak akış pillerinde tercih edilmektedir (Kim vd. 2015). Keçe tipindeki elektrotların üç boyutlu yapısı sayesinde elektrolitin elektrot lifleri arasında dolaşması mümkün olmaktadır ve keçe tipindeki elektrotların maliyeti de daha düşüktür. Grafit keçe elektrotların elektriksel iletkenliği ise karbon keçe elektrotlara göre daha yüksektir (Le vd. 2017). Bu avantajların aksine, elektrotların yüzey alanının ve aktivitesinin düşük olması gibi özellikleri pil performansını olumsuz etkilemektedir. Redoks reaksiyonlarına karşı katalitik yüzey aktivitesinin artırılması için bazı teknikler uygulanabilir. Bu yöntemlerden biri aktif grupların artırılması için yüzeye fonksiyonel grupların eklenmesi ve buna bağlı olarak yüzeyin hidrofilikliğin artırılmasıdır. Asit veya termal işlem ile yapıya yerleştirilen oksijen içeren gruplar redoks reaksiyonunu katalizlemektedir (Hollax ve Cheng 1985; Sun ve Kazacos 1992; Sun ve Kazacos 1992a; Yue vd. 2010). Bu gruplar arasında özellikle karboksil ve karbonil gruplarının katalitik özellik gösterdiği literatürde rapor

edilmektedir (Li vd. 2007a; Wei vd. 2012). Fakat bu işlemlerle elde edilen yapılarda hidrojen çıkışına karşı hassasiyet problemi devam etmektedir. Bu yöntemler ile karbon fiber temelli elektrotların katalitik aktivitesinin artırılması için bir takım gelişme sağlansa da bu malzemelerin sahip oldukları düşük yüzey alanı halen pil performansını olumsuz etkilemektedir. Bilindik karbon fiber temelli malzemelerde gözenek çapı 10-100 mikrometre aralığında değişmektedir ve bu gözeneklilik genelde fiberler arasındaki boşluktan oluşmaktadır. Bu mikron boyutundaki gözenekler elektrolit için taşınım yolu oluşturmakta, dolayısıyla hidrolik geçirgenlik artmakta bunun sonucunda ise pompa işi ve konsantrasyon kayıpları azalmaktadır. Fakat karbon fiber temelli bu malzemelerin sahip olduğu geniş gözeneklere bağlı olarak yüzey alanları 0,1 – 3 m²/g civarındadır. Akış pili hücrelerinde de gözenekli elektrotun sahip olduğu yüzey alanı pil performansında kritik bir rol oynamaktadır. Optimal yüzey alanı gözeneklilik ve reaktan geçirgenliği gibi özellikler ile doğrudan bağlantılı olup, sistemdeki mevcut taşınım olaylarını etkilemektedir. Elektrokimyasal reaksiyon açısından yüksek yüzey alanı istenmekte iken, meydana gelecek basınç düşüşü ile pompalama maliyetinin artması da söz konusu olabilmektedir. Bu sebeple optimal yüzey alanının bulunması önem arz etmektedir (Weber vd. 2011).

Küçük çapa sahip fiberlerin elektrot yapısında kullanılması, fiberler arası boşlukları azaltmak ve yüzey alanını büyütmek adına yapılan oldukça kolay bir yaklaşımdır. Fakat bu metot hidrolik geçirgenlikte kayda değer bir düşüşe neden olmakta bunun sonucunda pompa işi ve konsantrasyon kaybı artmaktadır. Bu sebeple yüzey alanını artırırken geçirgenlikten fazla ödün vermemek için yapılan en yaygın yöntem karbon siyahı, karbon nanotüp, grafen gibi yüksek yüzey alanına sahip bir malzeme ile elektrotu kaplamaktır (Zhou vd. 2016).

Fe/Cr Akış Pili Katalizörleri

Fe/Cr akış pillerinde Cr²⁺/Cr³⁺ indirgenme yükseltgenme reaksiyonunun hızının düşük olması ve şarj esnasında hidrojen gazı çıkışı problemi krom yarı hücre tarafında katalizör kullanımı gereksinimi oluşmaktadır. Fe/Cr akış pilleri için literatürde şimdiye kadar Altın (Au), Kurşun (Pb), Civa (Hg) ve Bizmut (Bi) katalizörleri üzerinde çalışılmıştır. Au gibi oldukça değerli metal kullanımı sistem maliyetini artırmaktadır. Pb, Hg gibi metaller ise oldukça toksik olup, kullanımlarında sistemde korozyona neden olmaları ve çevreye etkisi kaçınılmazdır (Yin vd. 2000). Bizmut yarı

metali ise maliyetinin düşük olması, aynı zamanda çevreye toksik etkisi olmaması sebebiyle tercih edilen bir katalizördür. Son yıllarda özellikle vanadyum akış pillerinde çok kullanılan Bizmut ise hem reaksiyon hızını artırmakta hem de hidrojen oluşumunu baskılayarak çift fonksiyonlu özellik göstermektedir. Bizmut katalizörü, pil çalışırken (Li vd. 2013; Zeng vd. 2016a; Zeng vd. 2016b) veya pil dışında (Gonzalez vd. 2011; Yang vd. 2017) elektrotta yüklenebilmektedir. Pil çalışırken yapılan yüklemeler katalizör hazırlık süreci gerektirmeyen pratik uygulamalar olsa da elektrot yüzeyinde katalizörün birikmesi, katalizörün akış kanalına bakan tarafta kalması istenilen bir durum değildir. Bizmut katalizörünün elektrotta pil dışında yüklendiği çalışmaların özeti aşağıda verilmektedir.

Katalizör Yüklemeinin Yapıldığı Elektrotlar

Suarez ve arkadaşları (2014) Vanadyum redox akış pillerinde kullanılmak üzere Bi katalizörü elektrokimyasal yöntem ile keçe elektrot üzerine yüklemişlerdir. Yükleme 0,005 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ – 1 M HNO_3 çözeltisi içerisinde 1 dk boyunca -0,2 V potansiyel uygulanarak yapılmıştır. Elde edilen keçe 30 dakika süresince hava atmosferinde 450°C 'de tutulmuştur. Yükleme sonrasında alınan SEM ve EDX sonuçlarından Bizmut varlığında karbon yüzeyinin oksidasyonu sonucunda daha pürüzlü bir yapının elde edildiği görülmüştür. Yükleme sonrasında oksijen oranının %6'dan %17'ye çıktığı rapor edilmiştir. Termal işlem yolu ile oksijen içeriği artırılmış olan keçelerde zamanla bu grupların indirgenmesi sonucu aktivitenin düştüğü belirtilmiş, ortamda Bi bulunmasının oksijen içeren grupların kaybını önlediği söylenmiştir. Bizmut yüklü kecenin hidrojen oluşumuna karşı aşırı gerilimi daha yüksektir. Yapıdaki Bizmutun protonlarla reaksiyonu girerek BiH_x ara ürününü oluşturduğu söylenmekte, böylelikle hidrojen oluşumunun önlediği belirtilmektedir.

Yang ve arkadaşları (2017) Bizmut katalizörü karbon keçe üzerine BiCl_3 çözeltisi kullanarak emdirme yöntemi ile yüklemiştir. Daha sonra H_2/N_2 gaz karışımı altında 600°C 'de 2 saat termal işlem uygulanmıştır. Vanadyum akış pilinin pozitif elektrodu için çevrim öncesi ve sonrası alınan SEM görüntülerinde Bizmut metalinin yükseltgenerek yapıyı terk ettiği görülmüştür. Pozitif elektrotun Bizmut varlığında CV grafiklerinde yokluğuna kıyasla bir değişim görülmemektedir. Negatif elektrot için CV grafiklerinde Hidrojen oluşumu sebebi ile katodik pik ayırt edilememektedir. Bizmut katalizörü varlığında anodik pik akım yoğunluğunun en yüksek değere ulaştığı

ve pik konumunun daha negatif değere kaydığı, elektrokimyasal tersinirliğin geliştirildiği belirtilmiştir. Pil testlerinde Bizmut katalizörü voltaj verimliliği üzerinde olumlu etki yapmış, çevrim testlerinden Bizmut yüklü elektrotun kararlı olduğu rapor edilmiştir.

Gonzalez ve arkadaşları (2011) 0,01 M HCl içinde doymuş Bi₂O₃ çözeltisine keçeyi daldırmış, daha sonra hava atmosferinde 450°C’de 3 saat termal işlem uygulamıştır. XPS sonuçlarından Bizmutun yapıda elementel formda olduğunu tespit etmişlerdir. Bi yüklü keçede pürüzlülüğün artmış olduğu görülmüş, termal işlem sırasında Bizmutun oksidasyon için bir katalizör görevi gördüğü söylenmiştir.

2.2.2 Membran

Membran hücrede elektrotları birbirinden ayrı tutan, elektronların geçişine izin vermeksizin iyon geçişine olanak sağlayan, hücrede yük dengesinin korunmasını mümkün kılan yapıdır. İyon değişim membranları H⁺, Na⁺ gibi pozitif veya Cl⁻, SO₄²⁻ gibi negatif iyonların geçişine olanak verecek şekilde tasarlanmaktadır (Leung vd. 2012). İyon değişim membranları genel olarak bir polimer iskeletine asit ya da baz zincirlerinin yerleştirildiği yapılardır (Noack vd. 2015). Kullanılan membranın yüksek iyon geçirgenliği ve seçiciliğine sahip olması, kimyasal kararlılığa sahip olması, mekanik dayanımının iyi olması ve maliyetinin düşük olması beklenmektedir (Ravikumar vd. 2016). Yüksek iyonik iletkenlik ve kimyasal kararlı olma özellikleriyle yapılarında flor barındıran membranlar (Nafion, Flemion, Aciplex vb.) ticari olarak yaygın tercih edilen membranlardır.

2.2.3 Akış kanalı plakaları

Akış kanalları elektrolit çözeltisini elektrotlara taşıyan yapılardır. Akış kanalları sayesinde elektrolit sıvısındaki aktif bileşenin elektro yüzeyine etkin dağılımı sağlanmakta, etkin kütle transferi mümkün kılınmaktadır (Leung vd. 2012). Akış kanallarının bulunduğu plakaların elektriksel iletkenliğinin yüksek olması, hücreyi sıkıştırmaya izin verecek kadar mekanik dayanıma sahip olması ve kimyasal olarak kararlı olması gerekmektedir. Metal plaka ya da grafit plakalar üzerlerine akış kanalları açılarak kullanılmaktadır. Platin, altın gibi değerli metallerin kullanımı söz konusu olduğunda maliyet artmakta, değerli olmayan metallerin kullanımında ise korozyon

problemi oluşmaktadır. Bu sebeple grafit plakalar akışkan pil uygulamalarında tercih edilmektedir (Ravikumar vd. 2016). Akış kanalları serpantin, iç içe geçmiş gibi farklı geometrilerde olabilmektedir.

2.3. Akış Pillerinde Modifiye Edilmiş Elektrotlar

Hollax ve Cheng 1985 yılında grafit elektroda termal işlem uygulamış ve uyguladıkları işlem sonucunda yapıda asidik yüzey oksitlerin varlığı sayesinde su ile temas açısının azaltıldığını vurgulamışlardır. Yapının hidrofilik özellik kazanması, hidroksil grubundaki asidik hidrojen ile su molekülündeki oksijenin hidrojen bağı yapması ile açıklanmaktadır. Araştırmacılar yüzey modifikasyon işlemleri ile yüzey alanının arttığını ve buna bağlı olarak yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu da vurgulamıştır. Bu sayede kullanılan katalizör ya da reaktanların indirgenme sırasına göre yüzeye adsorpsiyonunun kolaylaşacağı vurgulanmaktadır. Cr reaksiyonu hidrojen gazı çıkışı potansiyeline yakın gerçekleşmekte olduğundan bu bölgede yüzey oksitlerinin indirgenme sonucunda yok olduğu da belirtilmiştir.

Li ve arkadaşları (2007) vanadyum akış pillerinde kullanılmak üzere grafit keçeyle sülfürik asit içerisinde elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulamıştır. Modifikasyon işlemi sonucunda C-O gruplarının azaldığı, OH ve COOH gruplarının arttığı FT-IR ve XPS sonuçları ile bulunmuştur. Elektrokimyasal aktivitenin artması OH ve COOH gruplarının artması ile ilişkilendirilmiştir. COOH gruplarının aktif bir bölge gibi davranarak vanadyumu katalizlediği düşünülmektedir.

Li ve arkadaşlarının (2007a) yaptığı bir diğer çalışmada grafit keçe sülfürik asit içerisinde bekletilmiş daha sonra 450°C'de termal işleme tabi tutulmuştur. İşlemler sonucunda VO^{2+}/VO_2^+ redoks çifti için yapıda sayısı artan COOH gruplarının katalizör görevi gördüğü belirtilmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarında anodik ve katodik pik arasındaki potansiyel farkın azalması ve akımın artması elektrotun elektrokimyasal aktivitesinin arttığını kanıtlamaktadır. VO^{2+} için difüzyon katsayısı hesaplanmış ve camsı karbon elektroda göre difüzyon katsayısının yaklaşık 30 kat arttığı belirtilmiştir.

Yue ve arkadaşları (2010) H_2SO_4/HNO_3 çözeltisi ile karbon kağıt elektroda modifikasyon işlemi uygulamıştır. HNO_3 oksitleyici ajan olarak, H_2SO_4 ise oksidasyon işlemini hızlandıran ajan olarak kullanılmıştır. Hidroksil gruplarının miktarının arttığı FT-IR ve XPS ile saptanmış, Yapıda oksijen içeriği, yapının hidrofilik özelliği

artmıştır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre VO^{2+}/VO_2^+ redoks çifti için artan -OH grupları ile doğru orantılı bir şekilde indirgenme ve yükseltgenme piklerinin akımı artış göstermiş, birbirine oranı bire yakın çıkmış ve aralarındaki potansiyel fark azalmıştır. Pik akım değerlerinin fazla olması, yüzeyde vanadyum iyonu konsantrasyonunun fazla olmasıyla ilişkilendirilmektedir ve bu durum -OH gruplarının sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Pil testi sonuçlarından 10 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji verimliliğinin en yüksek değere (%76,1) ulaştığını göstermiştir.

Gao ve arkadaşları (2013) Fenton reaktifi kullanarak grafit keçeyle modifikasyon işlemi uygulamışlar, Fenton reaktifi içinde bulunan H₂O₂ içeriğinin etkisini incelemişlerdir. H₂O₂ miktarının artmasıyla birlikte yüzeyin daha fazla aşındığı SEM görüntüleri yardımıyla gözlemlenmiştir. Modifikasyon işlemi sonucunda yapıda bulunan hidroksil gruplarının arttığı FT-IR ve XPS ile bulunmuştur. Elde edilen elektrot vanadyum akış pillerinde kullanılmış, elektrokimyasal aktivitenin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

He ve arkadaşları (2017) HF ve H₂O₂ kullanarak vanadyum akışkan pilinde kullanılmak üzere grafit keçeyle modifikasyon işlemi uygulamıştır. HF yapıyı aşındırmak amacı ile H₂O₂ ise oksidasyonu sağlamak amacıyla kullanılmıştır. HF ve H₂O₂ ile işlem sonucunda SEM görüntülerinde yüzeyde nanoparçacıkların olduğu görülmüştür ve XPS sonuçlarına göre keçenin oksijen içeriği 2 kat kadar artmıştır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre pik akım değerleri artış göstermiştir. Pikler arasındaki potansiyel fark değeri azalmış, modifiye edilmiş elektrot üzerinde VO^{2+}/VO_2^+ redoks çiftinin elektrokimyasal tersinir olduğu belirtilmiştir. İşlem görmüş keçenin şarj eğrisinin işlem görmemiş keçenin şarj eğrisine göre 99 mV altta, deşarj eğrisinin ise 102 mV kadar üstte olduğu görülmüş olup, bu durum redoks reaksiyonu için elektrokimyasal polarizasyonun azaldığını göstermektedir.

Yapılan çalışmalar özetlendiğinde modifikasyon işlemleri sonucunda yüzeyde oksijen içeren grupların sayısı artmış, keçe elektrotlar hidrofilik karakter kazanmıştır. Bu modifikasyon işlemleri arasında asit ile aşındırma ve yükseltgen bir ajan ile oksijen gruplarının yüzeye yerleştirilmesi keçeyle birden çok fonksiyon kazandırmaktadır. Yüzeye yerleşen oksijen içerikli gruplar sayesinde ıslanabilirlik artarken, asit ile aşındırma sayesinde yüzey alanı ve gözeneklilik artmaktadır. Katalizörün etkin dağılabilmesi için ıslanabilirlik, yüzey alanı ve gözeneklilik oldukça önemlidir.

2.4. Akış Pillerinde Mezogözenekli Karbon Katalizör Destekleri

Gözenekli katılar derinliği genişliğinden daha büyük boşluk ya da kanallara sahip katı olarak tanımlanabilmektedir. Gözenekler küçük, dar angstrom boyutundaki moleküler boyutlardan, büyük mikron boyutundaki hatta daha büyük gözeneklere kadar uzanabilmektedir. Gözenekli katılarda yapısal çeşitlilik ise oldukça fazladır. Oksitler, silikatlar, metaller, seramik malzemeler, karbon, polimer gibi birçok malzeme gözenekli malzeme grubunda yer alabilir.

Gözenekli malzemeler sahip oldukları gözenek boyutu aralığına bağlı olarak kendi aralarında sınıflandırılmaktadırlar. Gözenek boyutu olarak ifade edilen gözenek genişliğidir ve katıdaki karşılıklı iki duvar arasındaki mesafe olarak tanımlanabilir. IUPAC sınıflandırmasına göre gözenekli katılar üçe ayrılmaktadır. Gözenek çapı 2 nm'den küçük olan yapılara mikrogözenekli, 2 ile 50 nm arasında olan yapılara mezogözenekli, 50 nm'den büyük olan yapılara ise makrogözenekli yapı denmektedir. Gözenekli yapılar doğal veya sentetik olabilmektedir (Lu ve Zhao 2004; Klabunde vd. 2009) Sentetik olan yapılarda gözenek boyutunu ayarlayabilmek mümkündür. İstenilen gözenekliliğe sahip bir katının sentezini yapmak için birçok metot vardır. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı gözenek açıcı (porojen) bir maddenin sentez ortamına eklenmesidir (Klabunde vd. 2009). İstenilen gözenek büyüklüğü ve geometride karbon sentezinde ise gözenekli bir şablon kullanılmakta ve karbon kaynağı yardımıyla şablon üzerinde karbonizasyon yapılmakta ve sonrasında şablon yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Bu şekilde hazırlanan ve yakıt pili, akışkan pil uygulamalarında kullanılan gözenekli karbonlara CMK, HCMS yapıları örnek olarak verilebilir. Bu tez çalışmasında katalizör desteği olarak HCMS karbon kullanılmıştır. Bu karbonun yapısı ve özellikleri aşağıda anlatılmıştır.

İçi Boş Çekirdek Mezogözenekli Kabuk Karbon (HCMS Karbon)

Akışkan pil performansını geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda elektrot tasarımı önemli bir rol almaktadır. Yüksek yüzey alanına ve iyi kristal yapıya sahip bir karbon elektrot gerek aktif metal dağılımının etkin olmasına gerekse elektron transferine olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla elektrot tasarımıyla pil performansı artırılabilir. Bilinen geleneksel karbon tiplerinin aksine (karbon siyahı gibi) mikro ve makro boyutlarda ayarlanabilir yapıya sahip karbon sentezi yapılmasıyla

arzu edilen özelliklere sahip elektrotlar tasarlanabilmektedir (Antolini 2009). Şablon olarak nano boyutlarda, farklı çeşitlerde silika malzeme kullanımıyla ayarlanabilir gözenek boyutu ve şekline sahip nanogözenekli karbon sentezi yapılabilmektedir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanına, büyük gözenek hacmine ve mezogözenekliliğe sahiptirler. Bu önemli özellikler sayesinde yakıt hücresi, pil gibi alanlarda elektrot malzemesi olarak kullanımları söz konusudur (Lee vd. 2006). Çift dağılımlı nanogözenekliliğe sahip, içi boş çekirdek mezogözenekli kabuk (HCMS) karbon malzemeler dış yüzeyden, içerdeki makrogözenekli boş çekirdek kısma geçişe olanak sağlayan mezogözenekli kabuktan oluşmaktadır. Bu özellikleriyle ürün ve reaktanların etkin kütle transferine olanak sağlamak ve yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına sahip olabilmektedirler (Fang vd. 2008). HCMS karbon kullanılarak yakıt hücreleri ile ilgili sürdürülen çalışmalarda ticari karbon elektrot malzemelerine (Vulcan vs.) kıyasla daha iyi sonuçlar alındığı bilinmektedir (Kim vd. 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, grafit keçeye uygulanan modifikasyon işlemlerine, içi boş mezogözenekli kabuk (HCMS) karbon sentezine, Bizmut'un elektrotlar üzerine yükleme yöntemlerine ve elde edilen malzemelerin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarına yer verilmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan GFD 2.5 EA kodlu grafit keçe SGL firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan HF, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu, AlCl_3 tuzu, NaBH_4 Merck; HCl , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu, NaOH , Oktadesiltrimetoksisilan (C18TMS), Tetra-etil ortosilikat (TEOS), NH_3 çözeltisi, Fenol, Paraformaldehit Sigma Aldrich; Aseton, H_2O_2 ve Bi_2O_3 sırasıyla Tekkim ve Alfa Aesar markasıdır.

Temin edilen keçe kullanılmadan önce ultrasonik banyoda 1 saat aseton içerisinde ve 1 saat deiyonize su içerisinde bekletilmiş, ön temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Temizlenen keçeler etüvde önce 80°C 'de kurutulmuş sonra 150°C 'de 2 saat bekletilmiştir (Zhou vd. 2013; Zhou vd. 2014). HCMS karbon yüklemesinin yapıldığı ve pil testlerinde kullanılan keçelere hidrofilik özellik kazandırmak amacıyla hava atmosferindeki kül fırınında 450°C 'de 5 saat termal işlem uygulanmıştır.

Tez kapsamında yapılan sentez çalışmaları, Bizmutun doğrudan keçe üzerine yüklenmesi ve HCMS karbon ile desteklenen Bizmutun keçe üzerine yüklenmesi şeklinde iki ayrı kısımda verilmektedir.

3.1 Bizmutun Doğrudan Elektrot Üzerine Yüklenmesi

Bizmutun doğrudan keçe üzerine yüklenmesi bölümü, keçeye HF ve H_2O_2 ile uygulanan modifikasyon işlemi ve modifikasyon işlemine uğramış keçe üzerine Bizmutun elektrokimyasal indirgenme ile yüklenmesi basamaklarından oluşmaktadır. Karşılaştırma yapmak için kimyasal işlem uygulanmamış keçe üzerine de yükleme yapılmıştır.

Kimyasal Modifikasyon İşlemi

Aseton ile ön temizliği yapılan keçeler, teflon bir beherde 36 saat kütlece %12'lik HF içinde bekletilmiştir. Bu süre sonunda deiyonize suyun pH'ına kadar deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde 80°C 'de kurutulmuştur. Kütlece %5'lik H_2O_2 ve asit ile işlem

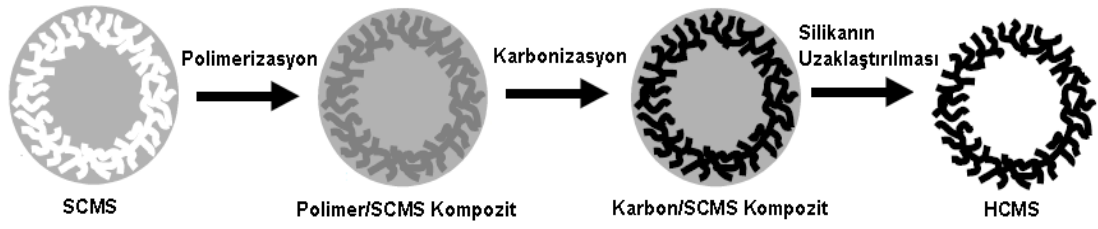
görmüş keçe, içerisinde teflon kap bulunan paslanmaz çelik bir reaktöre koyularak etüvde 180°C’de 10 saat bekletilmiştir. Bu işlemden sonra keçe deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen elektrot HF-GF olarak isimlendirilmiştir.

Bizmut Katalizörünün Modifiye Edilmiş Elektrotta Yüklenmesi

Kullanılacak Bizmut miktarı 0,005 g Bi/cm² elektrot olacak şekilde belirlenmiştir (Zeng vd. 2016a). Yükleme -0,5 V voltaj uygulanarak yapılmıştır. Yükleme süresi Faraday’ın elektroliz yasası kullanılarak bulunmuştur. Yükleme tamamlandıktan sonra keçeler 450°C’de hava atmosferinde yarım saat bekletilmiştir. Yükleme sonrasında elde edilen elektrotlar, Bizmut termal işlem görmüş keçe üzerine yüklenmiş ise Bi/GF@450C, kimyasal işlem görmüş keçe üzerine yüklenmiş ise Bi/HG-GF@450C olarak isimlendirilmiştir.

3.2 Bi/HCMS Karbon Yapısının Elektrot Üzerine Yüklenmesi

Bu bölüm içi boş mezogözenekli kabuk (HCMS) karbon sentezi, Bi/HCMS yapısının oluşturulması ve Bi/HCMS yapısının termal işlem görmüş keçe üzerine yükleme basamaklarından oluşmaktadır. HCMS karbon üretiminin ilk basamağı katı çekirdek mezogözenekli kabuk silika (Solid core mesoporous shell, SCMS) üretimidir. SCMS üretiminde silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Silika oluşumu reaksiyonunda çözücü olarak alkol ve su, katalizör olarak amonyak kullanılmıştır. Gözenek açıcı olarak kullanılan ajan ise oktadesiltrimetoksisilandır (C18TMS). Şablon olarak kullanılacak gözenekli silikanın üretiminden sonra silika/polimer kompozitinin elde edilmesi, karbonizasyon ve şablon silikanın ortamdan uzaklaştırılması işlemleri ile HCMS karbon elde edilmektedir (Şekil 3.1). Polimerizasyon öncesinde asit bölgelerinin elde edilmesi için AlCl₃ tuzu, polimerizasyon işlemi için Fenol/Paraformaldehit kullanılmaktadır. SCMS silika ve HCMS karbon sentezi için sırasıyla Yoon ve arkadaşlarının (2002) izlediği yöntemden yararlanılmıştır.



Şekil 3.1. HCMS karbon sentezinin şematik gösterimi

SCMS Silika Sentezi

Silika sentezinde 74 ml etanol ve 10 ml deiyonize su içeren çözeltiye 3,14 ml sulu amonyak çözeltisi (kütlece %32'lik) ilave edilmiştir. Sıcaklık reaksiyon sıcaklığına (30°C) geldiğinde 6 ml TEOS hızlı bir şekilde balona eklenmiş ve 1 saat etkin karıştırılmıştır. 5 ml TEOS ve 2 ml C18TMS içeren karışım hazırlanan kolloidal çözeltiye damla damla eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra pH nötr oluncaya kadar deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmış ve ürün 80°C'de 15 saat kurutulmuştur. Ortasında membran bulunan, çapı 3 cm olan quartz bir tüp tüplü fırına yerleştirilerek kuru hava akışında 600°C'de 5 saat kalsine edilmiştir.

HCMS Karbon Sentezi

SCMS silika üzerine Al emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. 0,27 g $AlCl_3$ tuzu ve 0,3 ml su içeren çözeltiye 1 g SCMS eklenmiş, 30 dk karıştırılmış ve elde edilen katı 80°C'de kurutulmuştur. Al emdirilmiş SCMS silika 550°C'de hava ortamında 5 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen SCMS-Al, 0,374 g fenol/g SCMS-Al olacak şekilde statik vakum altında 100°C'de 12 saat bekletilmiştir. Fenol emdirilmiş alümina silikat 0,238 g paraformaldehit ile 130°C'de 24 saat bekletildikten sonra azot gazı akışı altında 1°C/dk ısıtma hızında 160°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilmiştir. Daha sonra 5°C/dk ısıtma hızında 830°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 8 saat karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra HF ile silika ortamdan uzaklaştırılmış ve pH değeri düşünceye kadar deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

Bu çalışmada farklı çaplarda karbon üretmek için silika sentezinin ilk aşamasında eklenen TEOS miktarı değiştirilmiştir. TEOS miktarı 1 mL, 6 mL ve 10 mL hacimlerinde eklenerek sentez gerçekleştirilmiş ve elde edilen karbonlar sırasıyla HCMS1, HCMS6 ve HCMS10 olarak isimlendirilmiştir.

Bi Katalizörünün HCMS Karbona Yüklenmesi

Bi katalizörü karbon yapısına emdirme yöntemi kullanılarak yüklenmiştir. 0,01 g karbon / 1 ml deiyonize su oranındaki karbon su karışımı 90 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. HCMS miktarının ağırlıkça 12 katı kadar Bi olacak şekilde (0,005 g Bi /cm² keçe oranını sağlamak için) Bi₂O₃ katısı tartılmış ve 1M HCl içinde çözülmüştür. Karbon karışımının üzerine Bi çözeltisi eklenmiş ve 1 gece karıştırılmıştır. Elde edilen katı santrifüjlenmiştir. Ortama NaOH pelletleri eklenerek pH yükseltilmiştir. pH değeri ayarlanan katı üzerine 4,4 M NaBH₄ çözeltisi (14 M NaOH çözeltisi içinde hazırlanmış çözelti) eklenmiştir ve 30 dk daha karıştırılmıştır. NaBH₄ indirgeme ajanının indirgenecek metale oranı 10 olarak belirlenmiştir (Hu ve ark. 2010). Katı nötral pH'a kadar yıkanmış, santrifüjle ayrılmış ve 100°C'de kurutulmuştur. Elde edilen katalizörler HCMS türüne göre Bi/HCMS1, Bi/HCMS6, Bi/HCMS10 olarak isimlendirilmiştir.

Bi/HCMS Yapısının Elektroda Yüklenmesi

Keçe ağırlığının %25'i kadar Bi/HCMS tartılmış ve kütlece %0,1 nafyon çözeltisi eklenerek bir bulamaç elde edilmiştir. Karbon miktarının nafyon çözeltisine oranı 2,5 mg/ml olarak seçilmiştir. Karbon bulamacı 30 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir (Wei vd. 2012). Ultrasonik banyodan alınan karbon bulamacı damla damla keçe üzerine eklenmiştir. Karbon yükleme işlemine sürekli kurutup tartarak istenilen karbon yüklemesi elde edilene dek devam edilmiştir. Yükleme yapılan keçe 100°C'de 6 saat kurutulmuştur.

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Taramalı elektron mikroskopu (SEM): SEM görüntüleri Karadeniz ileri teknoloji araştırma merkezinde (KİTAM) bulunan JEOL marka JSM-7001F model cihaz ile alınmıştır. Keçe elektrotların, SCMS silika ve HCMS karbon yapılarının morfolojik özellikleri SEM görüntüleri ile elde edilmiştir. Kütlece kimyasal bileşimi bulmak için malzemelere enerji yayımlı X-ışını (EDX) analizi yapılmıştır. C, O ve Bi elementleri için haritalama yapılmıştır. Elektriksel iletkenliği olmayan SCMS silika yapısının görüntülerinin alınabilmesi için malzemeye Au-Pd kaplaması yapılmıştır.

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM): Yüksek kontrastlı TEM görüntüleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında FEI marka 120 kV CTEM cihazı ile alınmıştır. Toz örnekler ependorf içinde süspansiyona alınmış ve homojen bir şekilde dağılana kadar ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra mikropipet ya da şırınga yardımıyla ızgara üzerine 5-10 µL damlatılıp kurutulmuştur.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS): Keçe elektrotların yüzey kimyasının belirlenmesi için ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan PHI Versaprobe 5000 model XPS cihazı ile derinlik profili alınmadan genel tarama yapılmıştır. Genel taramada yüzeyden 6 nm derinliğe kadar sinyal alınmaktadır. Karbon bağlarının bulunduğu 284,5 eV bağlanma enerjisi referans olarak alınmıştır. C1s ve O1s spektrumları için XPSPEAK 4.1 programı ile pik ayrımı yapılmıştır.

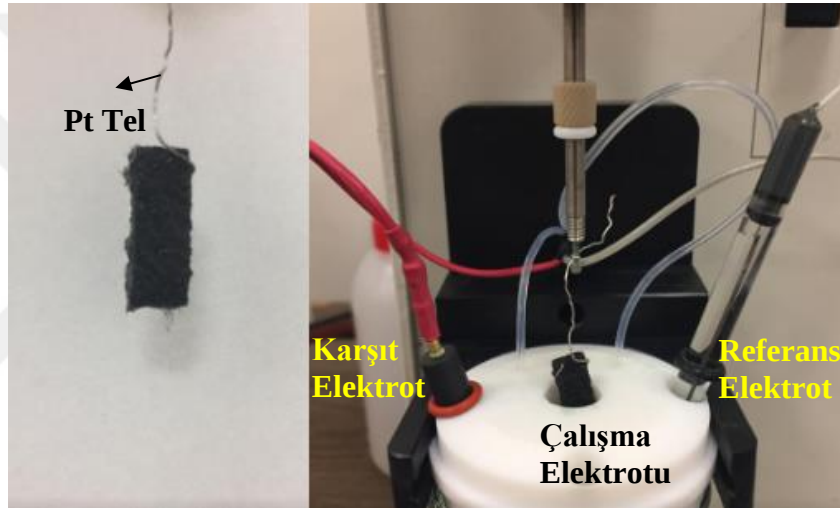
Termo gravimetrik analiz (TGA): SCMS silika ve HCMS karbonun sentez aşamasında kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla KİTAM'da bulunan TA instruments marka DMAQ800 model TGA analiz cihazı ile analiz yapılmıştır. Isıtma hızı 5°C/dk olup SCMS silika için oksijen, HCMS karbon için azot atmosferinde alümina hücre kullanılarak analiz yapılmıştır.

N₂ Adsorpsiyonu/desorpsiyonu: Sentezlenen SCMS ve HCMS malzemelerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerlerinin bulunması amacı ile N₂ adsorpsiyonu/desorpsiyonu tekniği kullanılmıştır. Analiz Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan Quantachrome marka Autosorb IQ2 model cihaz ile yapılmıştır. SCMS silika ve HCMS karbon için degaz sıcaklıkları ve süresi sırasıyla 400°C 10 saattir. Yüzey alanı değeri P/P₀ değerinin 0,3 olduğu kısmı basınçta adsorplanan azot miktarı yardımıyla BET izotermi ile bulunmuştur. Toplam gözenek hacmi kısmi basınç değerinin 0,99 olduğu noktadan hesaplanmıştır. Malzemelerin mikrogözenek hacmi ve çapı HK yöntemi ile; mezogözenek hacmi ve çapı desorpsiyon verileri kullanılarak BJH yöntemi ile bulunmuştur.

Dönüşümlü voltametri (CV): Elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinden yararlanılmıştır. Testler, Basi marka RDE-2 model stant ile Iviumstat marka potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Referans, karşıt ve çalışma elektrotu olarak sırasıyla Ag/AgCl (3 M NaCl), Pt tel ve tez çalışmasında hazırlanan keçeler kullanılmıştır. Deney öncesinde kecenin tam ıslanmasını sağlamak amacı ile elektrotlar sırasıyla 1 saat etanol ve 1 saat destek elektrolit (1 M HCl) içinde

bekletilmiştir (Smith vd. 2015). Çalışma elektrodu ile bağlantı yapmak için platin tel kullanılmış, tel keçeye balık kancası gibi tutturulmuştur (Şekil 3.2). CV testlerinde elektrolit çözelti olarak 1 M HCl + 0,5 M CrCl₃ kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri ile ilgili detaylı bilgi EK 2’de verilmektedir.

Doğrusal taramalı voltametri (LSV): Çalışma elektrodu üzerinde hidrojen oluşumunun gözlemlenmesi için doğrusal taramalı voltametri kullanılmıştır. Deney 1 M HCl içerisinde 0 -1,2 V gerilim aralığında gerçekleştirilmiştir. Testler, Basi marka RDE-2 model stant ile Iviumstat marka potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Referans, karşıt ve çalışma elektrotu olarak sırasıyla Ag/AgCl (3 M NaCl), Pt tel ve tez çalışmasında hazırlanan keçeler kullanılmıştır.

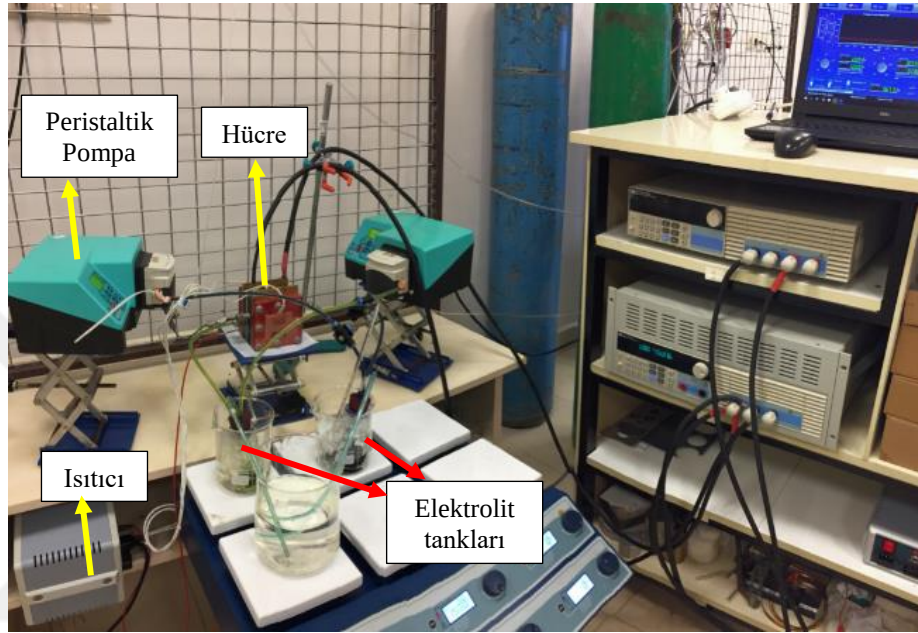


Şekil 3.2. CV ve LSV düzeneğinde elektrotlar ve çalışma elektrotunun sisteme takılması

3.4 Fe/Cr Akış Pili Kurulumu ve Çalıştırılması

Kullanılan hücre en dıştan içeriye doğru ısıtıcı plakalar, elektriksek yalıtım malzemesi, akım toplayıcı plakalar, grafit plakalar, contalar ve membran-elektrot birleşiminden oluşmaktadır. Grafit plakalar üzerinde yer alan akış kanalları birbirine geçmiş (interdigitated) akış kanalı tipindedir. Membran olarak Nafion 212 kullanılmıştır. Membran elektrot birleşimi (MEA) oluşturulmadan membranlar 1 M H₂SO₄ içinde bekletilmiş ve kullanım öncesinde deiyonize su ile yıkanmıştır. MEA 130°C’de 2 bar basınç altında 2 dk bekletilerek yapılmıştır. Hücre bileşenleri 4 N/m torkta bir araya getirilmektedir, elektrotlar %25 oranında sıkıştırılmıştır. Bu oranı sağlamak için her iki tarafta 1,6 mm kalınlığında teflon conta kullanılmıştır. Tez çalışmasında kurulan

Fe/Cr akış pili sistemi Şekil 3.3 ve EK 3’de gösterilmektedir. Akışkanlar peristaltik pompalar ile taşınmıştır. Çözeltiler hücreden geçtikten sonra aynı tanka geri döndürülmüştür. Vanalar hariç paslanmaz çelik bağlantı elemanları ve teflon hortum kullanılmıştır. Çözelti tankları oksijen girişinin önlenmesi için tıpalar ile kapatılmıştır. Hücre ve tanklar ayrı ayrı ısıtılmıştır. Tankların ve hücrenin deney öncesinde azot gazı ile temizlenmesi için T bağlantı elemanları ile azot tüpüne bağlantısı yapılmıştır.



Şekil 3.3. Fe/Cr Akış pili sistemi

Deney öncesinde sistemden 5 dk azot gazı geçirilmiştir. Anot ve katot elektrolit çözeltileri eş hacimlerde sırasıyla 1 M CrCl_3 + 3 M HCl ve 1 M FeCl_2 + 3 M HCl’den oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı 65°C ’dir. Şarj ve deşarj testleri 50 ml/dk akış hızında, 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 1,2 V – 0,8 V aralığında yapılmıştır. Şarj ve deşarj işlemleri için sırasıyla Maynuo marka M8871 model güç kaynağı ve Maynou marka M9714 model elektronik yük cihazı kullanılmıştır. Performans eğrisi alınırken sistemin şarj durumunu korumak için çözeltiler her bir veri için 1 dk deşarj edilmiş, bir sonraki potansiyel değerine geçmeden 1 A’de 1 dk şarj edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez çalışması kapsamında incelenen grafit keçe (GF), kimyasal işlem görmüş grafit keçe (HF-GF), Bizmutun elektrokimyasal yöntemle yüklendiği grafit keçe elektrotlar (Bi/GF@450C, Bi/HF-GF@450C), SCMS silika, HCMS karbon ve bizmutun HCMS karbon üzerinde grafit keçeye yüklendiği elektrotların (Bi/HCMS-GF) yapısal ve elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.

4.1 Keçe ve Kimyasal İşlem Görmüş Keçelerin Yapısal Özellikleri

Elektrotların morfolojik yapısını ve elementel bileşimini tespit edebilmek amacı ile taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizinden yararlanılmaktadır. Keçe ve kimyasal işlem görmüş keçe için EDX verileri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Keçenin iki yüzeyinin görüntüsü farklı olduğu için veriler keçenin her iki yüzeyinden de alınmıştır. Tez çalışması kapsamında bu yüzeylere mat ve parlak isimleri verilmiştir. GF elektrodu için karbon ve oksijen oranı sırasıyla ortalama %97,37 ve %2,63 iken HF/GF elektrodunda karbon ve oksijen oranları sırasıyla %97,42 ve %2,58 değerlerindedir. EDX verilerine göre kimyasal işlem sonucunda keçede oksijen yüzdesinin artmadığı görülmüştür. Buna karşın keçe ve işlem görmüş keçe üzerine su damlatıldığında işlem görmüş keçede yüzey ıslanabilirliğinin sağlandığı bulgulanmıştır. EDX sonuçlarında oksijen yüzdesi artmamış görünse de HF-GF keçesinin daha hidrofilik yapıda olduğu açıktır.

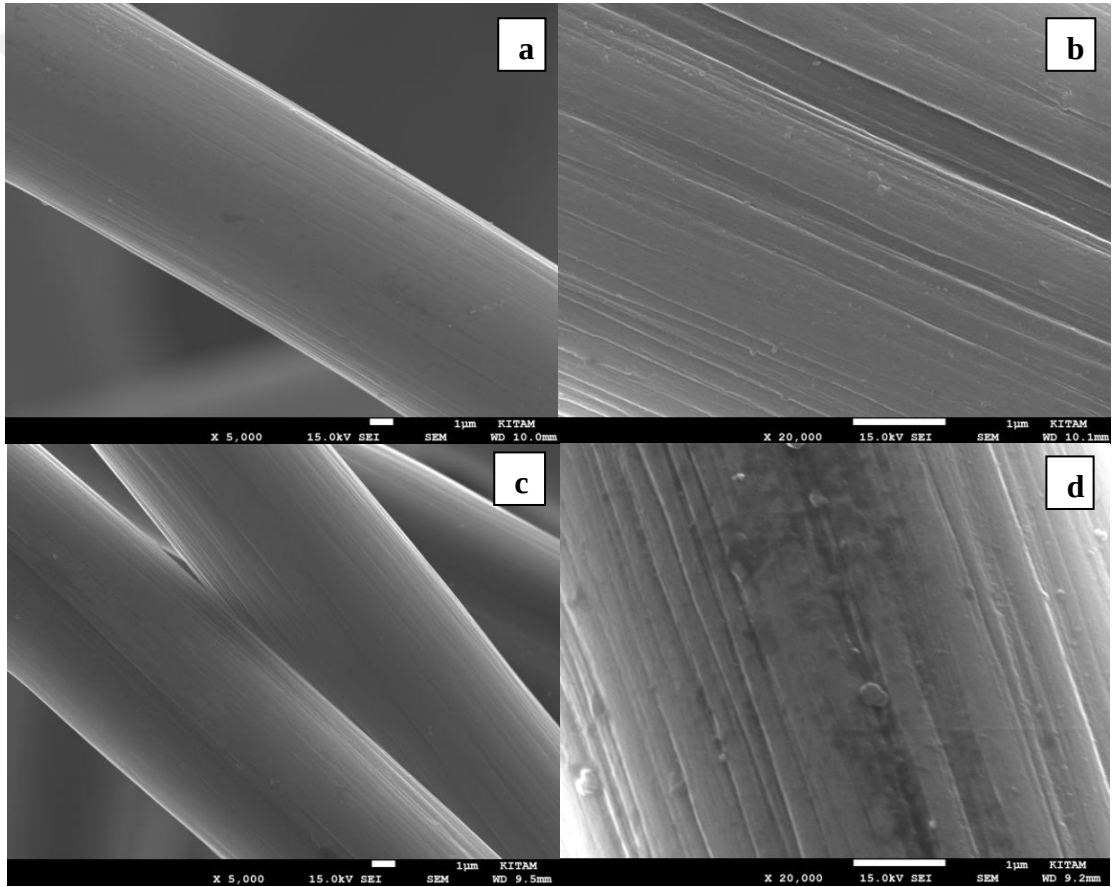
Çizelge 4.1. Elektrotların kimyasal kompozisyonları*

	GF		HF-GF		Bi/GF@450C		Bi/HF-GF@450C	
	Parlak	Mat	Parlak	Mat	Parlak	Mat	Parlak	Mat
C	97,56	97,18	97,38	97,46	93,38	91,24	100	95,21
O	2,44	2,82	2,62	2,54	5,49	4,11	Veri yok	2,76
Bi					1,13	5,65	Veri yok	2,04

*Kimyasal kompozisyon EDX verilerinden elde edilmiştir.

SEM görüntüleri keçelerin ön ve arka olmak üzere iki yüzeyinden alınmıştır. Şekil 4.1’de işlem görmemiş ve kimyasal işlem görmüş keçelerin mat yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Parlak yüzeyler için SEM görüntüleri EK 4’de

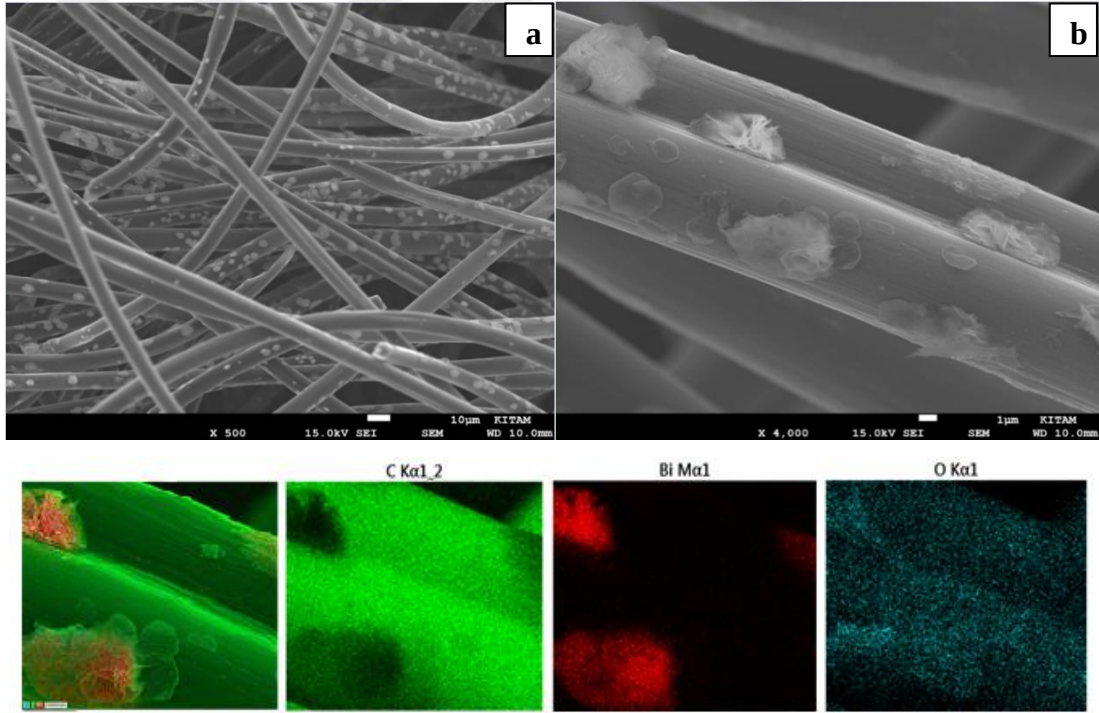
verilmektedir. Kimyasal işlem sonrasında liflerin boyutunun bir miktar azaldığı görülmüştür (Şekil 4.1a ve Şekil 4.1c). HF ve H₂O₂ ile işlem sonucunda yüzeyde keçeden kopan karbon nanoparçacıklar oluşmuştur (Şekil 4.1'd). Elektrot yüzeyinde bu tip parçacıkların oluşması, asit ile aşındırma sonucunda yüzeyde girinti çıkıntılarının oluşmasıyla yüzey alanının artması beklenmektedir. Kuvvetli bir aşındırma ajanı olan HF ile işlem sonrasında yüzeyde bu tip parçacıkların oluşması durumu literatürde daha önce de gözlenmiştir (He vd. 2017). Elektrotun yüzey alanının ve gözenekliliğin artması bununla birlikte aşınmış yüzeye H₂O₂ ile oksijen içeren grupların bağlanması bu grupların keçeye ıslanabilirlik ve reaksiyon için katalitik aktif bölge özelliği sağlaması nedeniyle istenen bir durumdur (Kim vd. 2015).



Şekil 4.1.Aseton ile ön işlem görmüş GF (a, b) ve HF-GF elektrotlarının (c, d) SEM görüntüleri

Elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile Bi yüklenmiş elektrotların SEM görüntülerinde Bi metalinin yüzeye tutunmuş olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). SEM görüntüleri Bi yüklemesi yapılan keçenin ön ve arka olmak üzere iki yüzeyinden alınmıştır. Şekil 4.2’de mat tarafa ait görüntülere yer verilmiştir. Yükleme çok az

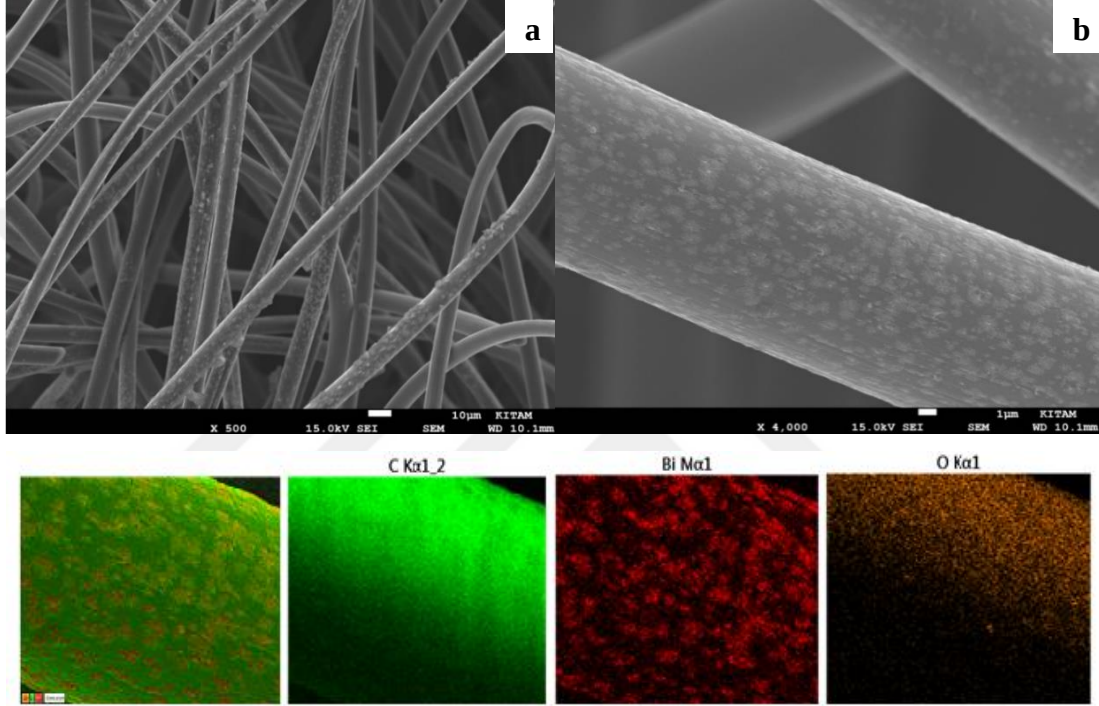
olduğu parlak tarafa ait SEM görüntüleri EK 4’de verilmektedir. Bizmut dağılımının keçe elektrotunun bir yüzeyinde daha fazla olması, elektrot yüzeyinde anizotropinin görülmesi, istenilen bir durumdur. Membran elektrot birleşimi yapısı hazırlanırken yüklemenin fazla olduğu yüzey membran tarafına konumlandırılabilir. Bu sayede elektron iletim hızı ve proton iletim hızı birbirine yakınlaşmış olacaktır. Küçük ölçekte alınan SEM görüntülerinde Bi parçacıkları yoğun bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.2a). Büyük ölçekte alınmış SEM görüntülerinde ise GF elektrotuna yüklenen Bi parçacıklarının yüzeyde yığınlar halinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2b). Çizelge 4.1’de yer alan veriler keçenin mat yüzeyine daha fazla Bizmutun yüklendiğini göstermektedir. Bizmutun yanı sıra Bi/GF@450C elektrotunda oksijen içeriğinin de arttığı görülmüştür. Oksijen içeriğinin artması elektrokimyasal indirgeme sırasında fonksiyonel grupların oluşmuş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklenmiş GF elektrotu (Bi/GF@450C) için SEM görüntüleri ve C, Bi ve O elementleri için haritalama

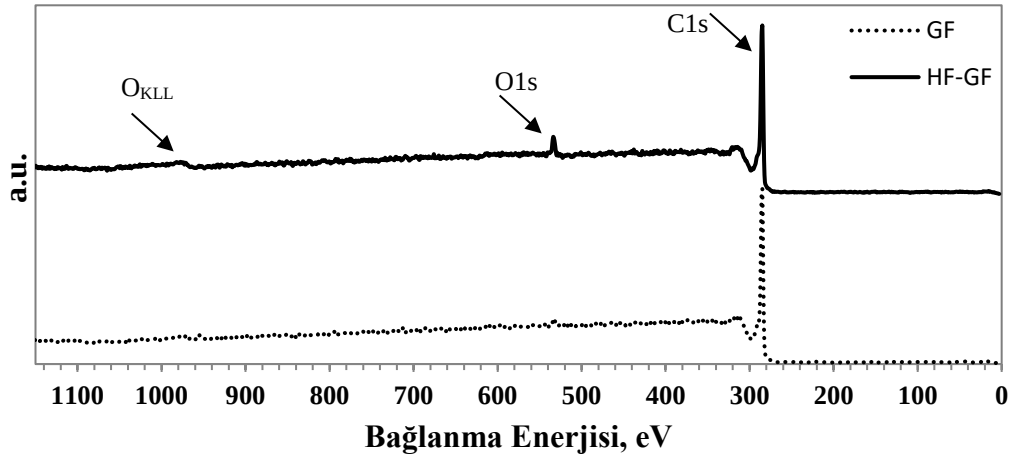
Asit ile işlem görmüş keçe üzerine Bi yüklemesinin yapıldığı Bi/HF-GF@450C elektrotunun mat yüzeyinden alınmış görüntüler Şekil 4.3’de verilmektedir. Parlak yüzeye ait sonuçlar EK 4’de verilmiştir. Bi/GF@450C elektrotunda olduğu gibi mat yüzeyde yükleme daha fazladır. Bi/GF@450C elektrotuna kıyasla Bizmut parçacıkları daha küçüktür ve Bizmut parçacıklarının lifler üzerini neredeyse kaplayacak şekilde

homojen dağıldığını söylemek mümkündür (Şekil 4.3b). HF-GF elektrotu üzerindeki karbon nanoparçacıklar Bizmutun yüzeyde etkin dağılımına olanak sağlamıştır. Çizelge 4.1'deki verilerde Bi miktarı Bi/HF-GF@450C elektrotunda daha az bulunmuştur. Fakat sadece EDX sonuçları ile HF-GF keçesi üzerine hedeflenenden daha az yüklemenin yapıldığı sonucuna ulaşamaz. HF keçesi üzerinde yığınlar halinde yükleme olduğu için belli bir alandan alınan EDX sonuçları yanıltıcı olabilmektedir.



Şekil 4.3. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklenmiş HF-GF elektrotu (Bi/HF-GF@450C) için SEM görüntüleri ve C, Bi ve O elementleri için haritalama

Grafit keçe (GF) ve modifikasyona uğramış keçenin (HF-GF) yüzey kimyası ve fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için XPS spektrumu alınmıştır. 0-1300 eV bağlanma enerjisi aralığında genel spektrum Şekil 4.4'de verilmektedir. C1s tepe noktası 284,6 eV bağlanma enerjisinde görülmektedir. Spektrum incelendiğinde asit ile aşındırılmış ve H₂O₂ ile işlem görmüş HF-GF elektrotunda O1s pikinin şiddetinin daha yüksek olması yapıya oksijen gruplarının yerleştirildiğini işaret etmektedir.



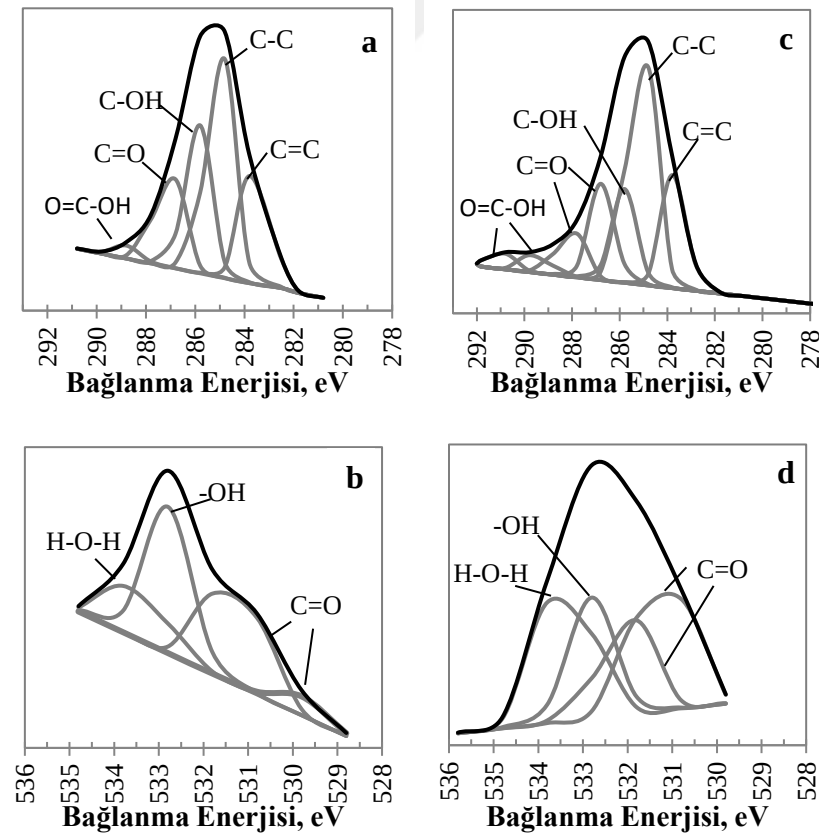
Şekil 4.4. GF ve HF-GF Elektrotları için genel tarama XPS spektrumu

Çizelge 4.2’de XPS verilerinden elde edilen elementel karbon ve oksijen yüzdeleri verilmektedir. Modifikasyon işlemi sonrasında oksijen içeriği iki kat artış göstermiştir. He ve arkadaşlarının (He vd. 2017) grafit keçeye asit ve peroksit ile işlem uygulamasından sonra da benzer şekilde iki kat artış görülmüştür. Genel XPS spektrumunda görülen C1s ve O1s pikleri için pik ayrıştırması yapılmıştır. Pik ayrımı sonrasında elde edilen C1s spektrumları GF ve HF-GF elektrotları için sırasıyla Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b’de, O1s spektrumları ise GF ve HF-GF elektrotları için sırasıyla Şekil 4.5c ve Şekil 4.5d’de verilmektedir. Yapıda bulunan gruplar ve bulundukları bağlanma enerjileri şu şekildedir: C=C (284,0, 283,75 eV), C-C (284,7, 284,9 eV), C-OH (286,0, 285,75, 285,9 eV), C=O (287,0, 288,0, 529,9, 531,1, 531,3, 531,8 eV), karboksil grubu (288,8, 289,75, 291,0 eV), -OH grubu (532,8 eV) ve su (533,75, 533,6 eV). C1s ve O1s spektrumlarına yapılan pik ayrımı sonrasında elde edilen fonksiyonel grupların yapıdaki yüzdeleri sırasıyla Çizelge 4.2’de verilmektedir. Literatürde bu gruplar için raporlanan bağlanma enerjilerinin tablosu EK 5’de verilmiştir. Asit ve peroksit ile işlem görmüş keçede (HF-GF) C-C yüzdesi belirgin bir artış göstermiştir. Yapıya oksijen içeren grupların bağlanması sonucunda karbon çift bağ yapısının tek bağa indiği böylelikle C-C yüzdesinin daha yüksek olabileceği düşünülmektedir. Yapıdaki oksijen miktarı artmasına rağmen C-OH ve C=O yüzdesi HF-GF için azalmıştır (Çizelge 4.2). Karboksil gruplarının yüzdesi ise artış göstermiştir. Bu durum C-OH ve C=O formlarının karboksil gruplarına dönüşmüş olabileceğini düşündürmektedir. O1s spektrumu ile yapılan pik ayrımı sonuçlarına göre C=O ve yüzeydeki su yüzdesi HF-GF örneğinde artış göstermektedir (Çizelge 4.2). Yapıda

yüzeye tutunmuş su miktarının da artmış olması yapının hidrofilik özellik kazanmasının bir sonucu olarak görülmektedir. Yapıda oksijen içeren asidik karaktere sahip grupların bulunması yapının hidrofilik karakterini artırmakta, böylelikle elektrolitin aktif bölgelere erişimi kolaylaşmaktadır (Hollax ve Cheng 1985; Yue vd. 2010; He vd. 2017). Bununla birlikte, yapıda -OH gruplarının varlığının elektron transferini kolaylaştırdığı bilinmektedir. (Sun ve Kazacos 1992; Sun ve Kazacos1992a).

Çizelge 4.2. XPS verilerinden elde edilen elementel karbon ve oksijen yüzdeleri

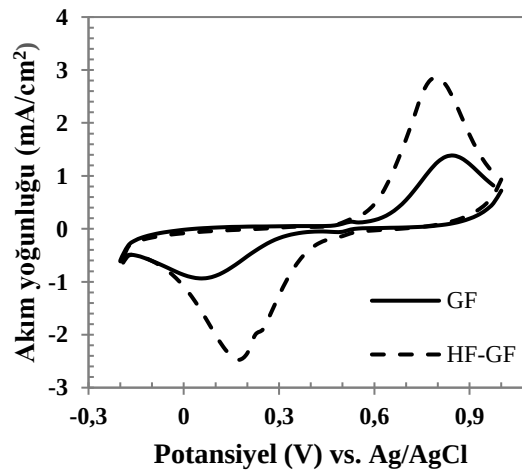
	C1s (%)					O1s (%)		
GF	97,4					2,6		
HF-GF	93,7					6,3		
	C1s					O1s		
	C=C	C-C	C-OH	C=O	O=C-OH	C=O	-OH	H-O-H
GF	15,26	32,94	29,91	19,39	2,5	43,71	28,79	27,50
HF-GF	16,29	43,05	26,16	8,32	6,18	50,56	18,45	30,99



Şekil 4.5. GF elektrotu için (a) C1s, (b) O1s ve HF-GF elektrotu için (c) C1s (d) O1sXPS spektrumları

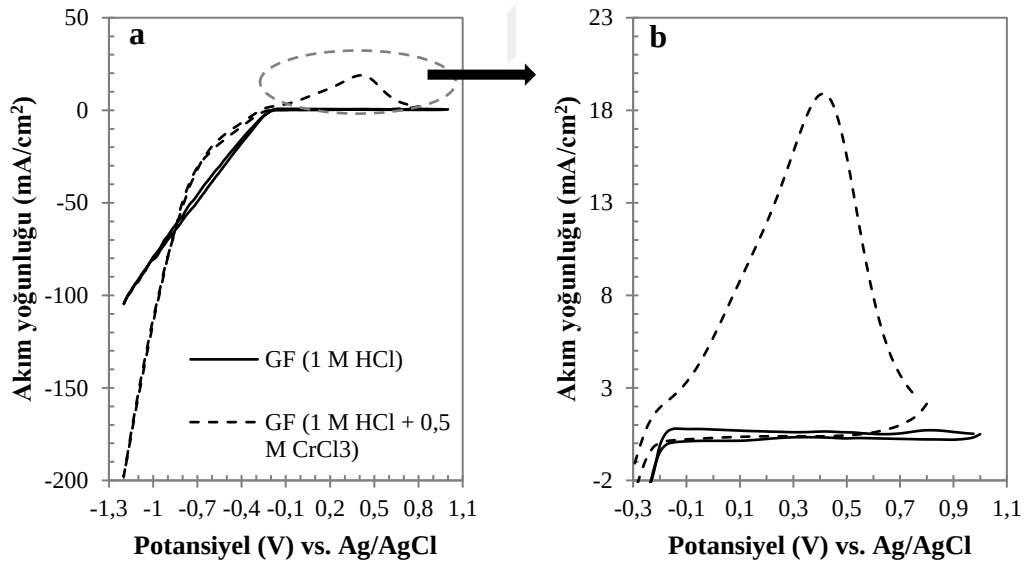
4.2 Keçe ve Kimyasal İşlem Görmüş Keçelerin Elektrokimyasal Özellikleri

Elektrot yüzeyinde proton adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun, Krom iyonlarının ve Bizmut iyonlarının indirgenme yükseltgenme davranışının incelenmesi için dönüşümlü voltametri grafiklerinden yararlanılmıştır. Deneylerde çalışma elektrotu olarak grafit keçe, referans ve karşıt elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl (3 M NaCl) ve Pt tel kullanılmıştır. 1 M HCl içerisinde işlem görmemiş keçe (GF) ve kimyasal işlem görmüş keçe (HF-GF) elektrotları ile alınan voltamogram Şekil 4.6'da verilmektedir. Potansiyel taraması, 100 mV/s tarama hızında pozitif potansiyelden negatif potansiyele doğru yüzeydeki proton adsorpsiyonu ve desorpsiyonunu gözlemlemek amacıyla 1,0 V ve -0,2 V arasında yapılmıştır. GF elektrodu için 0,075 V ve 0,875 V civarında, HF-GF elektrodu için ise 0,175 V ve 0,825 V civarında görülen pikler sırasıyla proton adsorpsiyonu ve desorpsiyonunu göstermektedir (Yin vd. 2000). HF-GF elektrotunda gözlenen piklerin birbirine yakınlığı, pikler arasındaki potansiyel fark (ΔE_p) değerinin GF elektrotuna göre 0,15 V azaldığı görülmektedir. Bu durum yüzeyde tutunma olayının HF-GF keçesinde daha tersinir bir hale geldiğini göstermektedir. Pik akım yoğunluğu değerlerinin HF-GF elektrotunda artması daha hidrofilik hale gelen HF-GF keçesi yüzeyinde protonların konsantrasyonunun daha fazla olması ile ilgilidir (Yue vd. 2010). Her iki elektrotta da adsorpsiyon pik akım yoğunluğu (I_{p_c}) değerinin, desorpsiyon pik akım yoğunluğu (I_{p_a}) değerine oranı yaklaşık 1 olarak bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyon/desorpsiyon olayının tersinir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. GF ve HF-GF elektrotlarının 1 M HCl içerisinde, (+1,0) - (-0,2) V voltaj aralığında, 100 mV/s tarama hızında alınmış voltamogramları

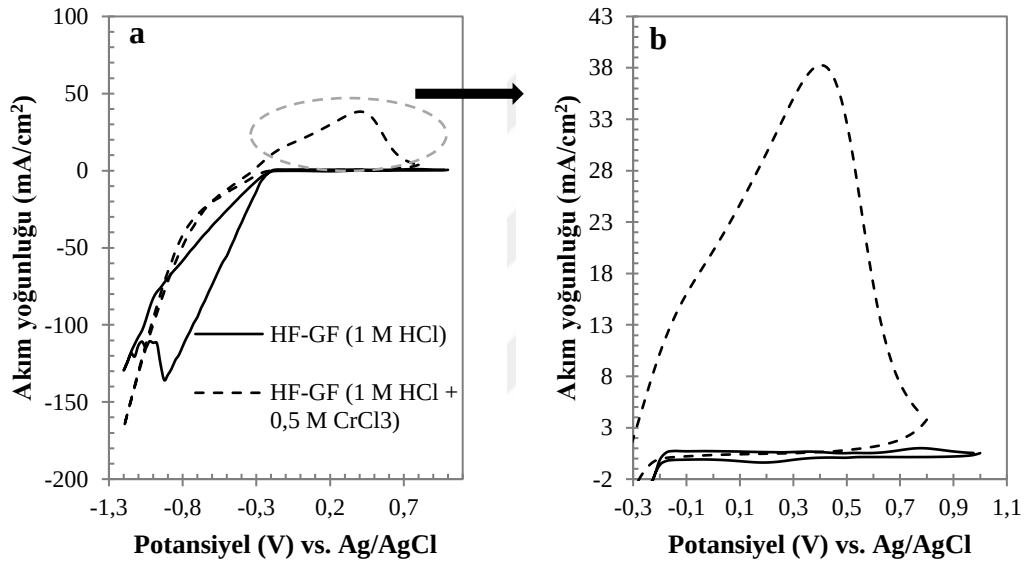
GF elektrotu üzerinde Kromun yükseltgenme indirgenme davranışının incelenmesi amacıyla 1,0 V, -1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında sadece destek elektrolit (1 M HCl) ile ve 0,5 M Cr içeren çözelti ile alınmış voltamogramlar Şekil 4.7a'da verilmektedir. Hidrojen gazı Ag/AgCl referans elektrotuna göre -0,2 V'da çıkış göstermeye başlamaktadır. Fe/Cr akış pilinin şarj potansiyeli olan -1,2 V'a kadar yapılan taramada hidrojen oluşumu sebebi ile her iki elektrot için de negatif bölgede yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Krom içeren çözelti için alınan voltamogramda -1,2 V'a kadar ulaşılan akım yoğunluğu değeri, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ indirgenme reaksiyonunun da bu bölgede olması sebebi ile daha yüksek değerlere ulaşmıştır. $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ çifti için indirgenme piki hidrojen oluşumu sebebi ile gözlemlenememiştir (Yang 1982; Yang vd. 2017). Voltamogramda 1,0 V, -0,3 V aralığına yakından bakıldığında ise 0,1 V ve 0,8 V civarında sırasıyla proton adsorpsiyonu desorpsiyonu pikleri görülebilmektedir (Şekil 4.7b). Destek elektrolit (1 M HCl) ve 0,5 M CrCl_3 içeren çözeltiler ile alınan voltamogramlar karşılaştırıldığında ise Cr^{3+} içeren çözelti içerisinde 0,5 V civarında $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ yükseltgenme reaksiyonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.7. GF elektrodu için 100 mV/s tarama hızındaki voltamogramlar (a) +1,0 - (-1,2) V voltaj aralığında, (b) +1,0 - (-0,3) V voltaj aralığında

HF-GF elektrodu kullanılarak, destek elektrolit (1 M HCl) ve 0,5 M CrCl_3 içeren çözeltisi ile 1,0 V - (-1,2) V aralığında alınmış voltamogramlara bakıldığında 1 M HCl çözeltisi içerisinde -0,9 V civarında bir pik görülmektedir (Şekil 4.8a). Bu pik HF-GF keçesindeki fonksiyonel grupların oluşan hidrojen etkilenmesi sonucunda

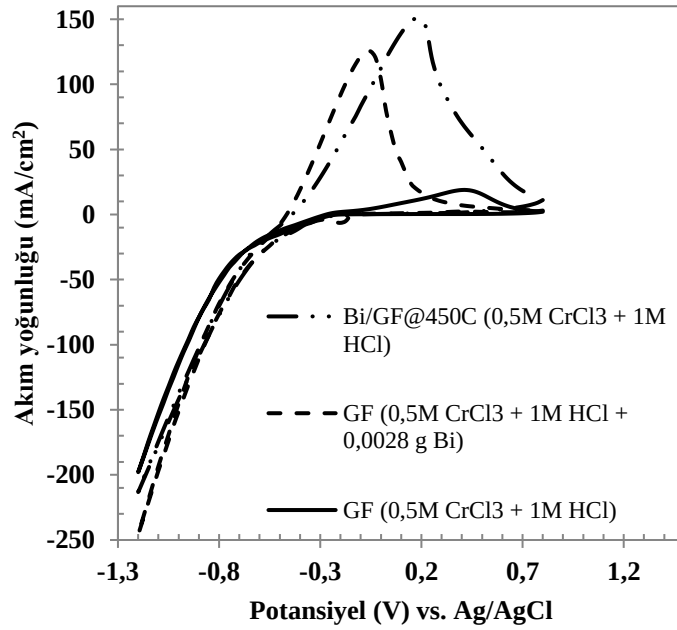
meydana gelmektedir (Hollax ve Cheng 1985). 1 M HCl + 0,5 M Cr³⁺ çözeltisi içerisinde alınan voltamogramda ise GF elektrotunda olduğu gibi 0,5 V civarındaki Cr yükseltgenme piki net bir şekilde görülebilmektedir. Bu pikin akım yoğunluğu değerleri GF elektrotu ile elde edilen değerlerin neredeyse iki katı kadardır. Bu durum HF-GF elektrodu yüzeyinde Cr³⁺ iyonlarının konsantrasyonunun çok daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Yue vd. 2010). 1,1 V, -0,3 V aralığına yakından bakıldığında -0,15 V ve 0,525 V'daki pikler belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.8b). Bu piklerin dışında 0,8 V ve 0,1 V civarındaki yükseltgenme ve indirgenme pikleri de varlığını korumaktadır.



Şekil 4.8. HF-GF elektrodu ile 100 mV/s tarama hızında (a) +1,0 - (-1,2) V voltaj aralığında, (b) +1,0 - (-0,3) V voltaj aralığında alınmış voltamogramlar

Şekil 4.9'da farklı elektrolit çözeltileri içerisinde grafit keçe (GF) çalışma elektrodu kullanılarak elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Çözeltide ve keçe üzerinde Bizmut katalizörü bulundurulmayan şartlarda elde edilen voltamogramda 0,5 V civarında Cr²⁺/Cr³⁺ anodik piki görülmektedir. Voltamogramda Cr³⁺/Cr²⁺ katodik piki gözlemlenememekte, katodik pik hidrojen oluşumu nedeniyle ayırt edilememektedir. Çözeltiye Bizmut eklendiği durumda -0,2 V civarında küçük bir katodik pik ve -0,1V civarında anodik pik görülmektedir Yang ve arkadaşlarının (2017) doymuş kalomel elektrot ile yaptığı çalışmada Bi³⁺ indirgenme pikinin -0,2 V, Bizmut oksidasyon pikinin ise 0 V civarında olduğu rapor edilmiştir. (Ag/AgCl referans elektrota göre bu değerler sırasıyla -0,12 V ve +0,08 V'a karşılık

gelmektedir). Elektrokimyasal olarak Bizmut yüklenmiş keçe (Bi/GF@450) çalışma elektrotu olarak kullanıldığında 0,2 V civarında Bizmut anodik piki şiddetli bir şekilde görülebilmektedir. Bizmutun çözeltide ve grafit keçeye yüklü olduğu durumların her ikisi için de anodik pik katodik pikin yaklaşık 10 katı kadardır. Bu durum Bi^{3+} iyonlarının yüzeyde çok yoğun olmasından dolayı görülmektedir. Cr anodik piki ise Bizmut pikinin yanında gözlemlenememiştir. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklü olan elektrotta Bizmutun çözeltide olduğu durumdan farklı olarak Bizmut piki Cr anodik pikinin görüldüğü 0,5 V değerini kapsamaktadır.

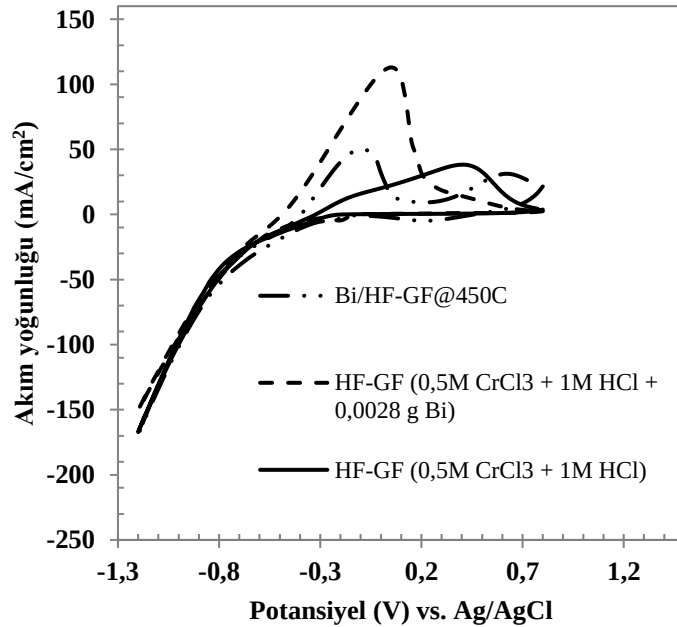


Şekil 4.9. GF ve Bi/GF@450C elektrotu ile 100 mV/s tarama hızında, farklı elektrolit çözeltileri içinde alınmış voltamogramlar

Şekil 4.10'da asit ile işlem görmüş keçenin farklı elektrolitler içinde alınmış voltamogramları verilmektedir. Bizmut içermeyen koşullarda elde edilen voltamogramda 0,5 V civarında $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ anodik piki görülmektedir. Bu pikin akım yoğunluğu değeri işlem görmemiş keçeye kıyasla 20 mA/cm^2 kadar artış göstermiştir. Buna ek olarak -0,8 V civarında nispeten bir histerisis açıklığı görülmektedir. Bu bölgede görülen histerisisin HF-GF elektrotu üzerindeki asidik grupların hidrojen ile olan etkileşiminden ya da Cr^{3+} indirgenme reaksiyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bizmut katalizörünün çözeltide olduğu durumda ise -0,2 V civarında Bizmut katodik piki ve GF elektrotu kıyasla 0,1 V kadar sağa kayan Bizmut anodik piki (0,05 V) görülmektedir. Anodik pikin sağ tarafa kaymış olması tersinirliği

azaltıyor olsa da Bizmutun yükseltgenmesi istenilen bir durum olmadığından bu durum bir problem olarak görülmemektedir.

Bizmut yüklemesinin yapıldığı Bi/HF-GF@450C elektrodu ile alınan voltamogram Bi/GF@450C elektrotuna göre farklı bir davranış sergilemektedir. Kimyasal işlem görmüş keçe üzerinde Bizmut ve Cr pikleri ayrı ayrı görülmektedir. Şiddeti çok düşük olan Bizmut katodik piki -0,2 V civarında görülürken, anodik pik ise 50 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşarak -0,1 V civarında görülmektedir. Bizmut anodik pikinden ayrılan Cr anodik piki ise +0,6 V civarında görülmektedir. Cr anodik piki daha pozitif değere kaymıştır ve bu durum Cr redoks reaksiyonu için tersinirliğin azalmasını göstermektedir. Piklerin ayrı ayrı gözlemlenebilmesi ve Bizmut anodik pikinin akım yoğunluğunun daha küçük olması, HF-GF elektrot üzerinde Bizmutun yığın halde olmaması ile açıklanmaktadır. GF elektrotunun yüzeyinde yığın halinde olan Bizmut parçacıkları (Şekil 4.2) sebebiyle elektrot yüzeyinde Bizmut konsantrasyonu Kroma göre oldukça fazla olup pik ayırımına olanak tanımamıştır. Bi/GF@450C elektrotunda Cr piki net bir şekilde ayırt edilemese de 0,5 V civarında görülen akım yoğunluğu değeri (Şekil 4.9) Bi/HF-GF@450C elektrotu ile elde edilen akım yoğunluğu değerinden fazladır.



Şekil 4.10. HF-GF ve Bi/HF-GF@450C elektrotu ile 100 mV/s tarama hızında, farklı elektrolit çözeltileri içinde alınmış voltamogramlar

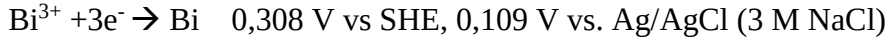
Randles-Sevcik denkleminde göre (Denklem 4.1) farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarda pik akıma karşı tarama hızı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden difüzyon katsayısına ulaşılabilir (Yang vd. 1982; Li vd. 2007a). Bu denklemde A elektrot alanı, D difüzyon katsayısı, n transfer olan elektron sayısı, ν tarama hızı ve C konsantrasyondur.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} C \quad (4.1)$$

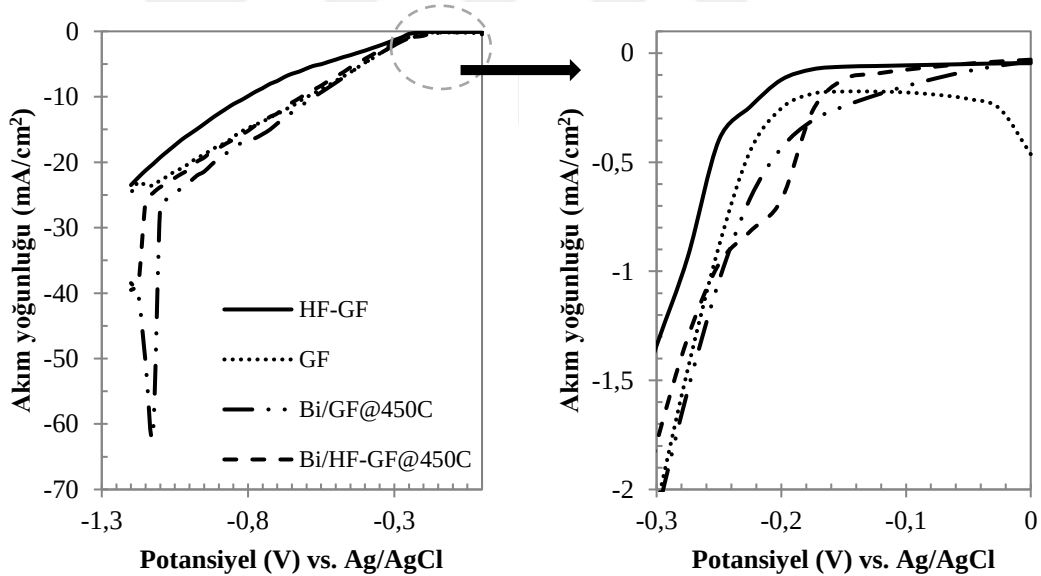
GF, ve HF-GF elektrotlarının 0,5 M CrCl₃ + 1 M HCl çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında alınmış voltamogramları EK 6'da verilmiştir. Farklı tarama hızlarında da HF-GF elektrotu üzerinde Cr²⁺ anodik pikinin şiddetinin yüksek olması polarizasyonun daha düşük olduğunu göstermektedir. Doğruların lineer olması GF ve HF-GF elektrotlarının her ikisi üzerinde de reaksiyonun yük transferi kontrollü olduğunu göstermektedir (Gao vd. 2013). Tarama hızına karşı pik akım yoğunluğu grafiklerinde doğrunun eğimi HF-GF elektrotunda daha yüksektir. HF-GF elektrotu üzerinde difüzyon katsayısı GF elektrotu üzerindeki iki katı kadardır. GF ve HF-GF elektrotları için Bizmut içerikli 0,5 M CrCl₃ + 1 M HCl çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarda GF elektrotu üzerinde Cr piki ayırt edilememekte dolayısıyla grafik çizilememiştir. GF elektrotu üzerinde Cr²⁺ iyonlarının taşınımının etkin olmaması nedeniyle Cr pikinin görülemediği düşünülmektedir. HF-GF elektrotunda ise Cr piki için akım yoğunluğu değeri daha yüksek olduğundan grafik çizilmiştir. Bu grafikteki doğrunun eğiminin Bi içermeyen duruma göre düştüğü görülmektedir. Difüzyon sabiti HF-GF elektrotuna göre yaklaşık dört kat azalmıştır. Bu durum HF-GF elektrotu üzerinde ve ortamda Bizmut varlığında yük transferi olayının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir (Gao vd. 2013).

GF, HF-GF, Bi/GF@450C ve Bi/HF-GF@450C elektrotları üzerinde hidrojen oluşumunu takip edebilmek için alınan lineer süpermeli voltametri grafikleri hidrojen oluşumunun en fazla HF-GF elektrodu üzerinde baskılandığını göstermektedir (Şekil 4.11). Bu durum HF-GF elektrodu üzerinde oluşan oksijen içeren gruplarla doğrudan ilişkilidir. Protonlar oksijen grupları ile bağ yaparak hidrojen oluşumunu engellemektedir. HF-GF elektrotunun yüzeyinde proton konsantrasyonunun daha fazla olduğuna daha önce değinilmiştir (Şekil 4.6).

Metalik formdaki Bizmut protonlar ile BiH₃ katısını oluşturmaktadır. Aşağıda BiH₃ katısı oluşum reaksiyonu verilmiştir. Bizmut protonlar ile BiH₃ katısı oluşturarak hidrojen gazı oluşumunu engellemektedir (Suarez vd. 2014; Yang vd. 2017; Zhang vd. 2017).



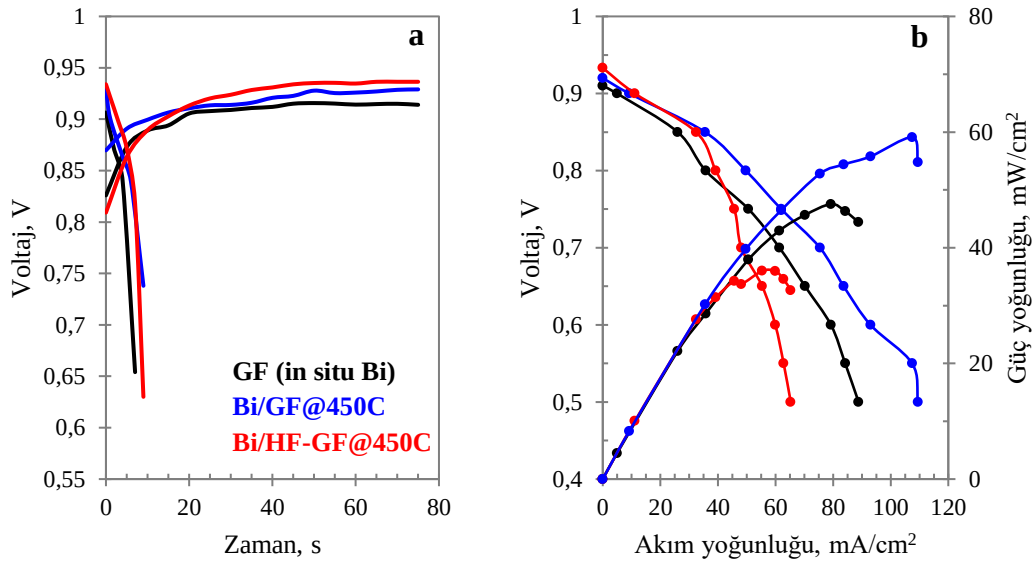
Hidrojen oluşumu reaksiyonunu baskılama özelliği ile bilinen Bizmut katalizörü elektrotlara yüklendiği durumda beklenilenin aksine daha kötü sonuç alınmıştır. Bi/HF-GF@450C elektrotu Bi/GF@450C elektrotuna göre hidrojen oluşumuna karşı daha iyi performans gösterse de Bizmut içermeyen elektrotlara göre daha kötü durumdadır. Fakat -1,0 V civarında ani değişim BiH₃ katısından kaynaklanabilir ve uzun dönem çalışmalarda Bi yüklü elektrotların H₂ gazı oluşumunun önlenmesi açısından daha etkin olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Elektrokimyasal yöntemle Bizmut yüklü GF ve HF-GF elektrotlarının 1M HCl içinde 50 mV/s tarama hızında alınmış doğrusal taramalı voltamogramları

Şekil 4.12’de Fe/Cr akışkan pil sistemi ile alınan şarj deşarj eğrileri ve performans eğrileri verilmektedir. Katalizörün elektrotta pil çalışırken yüklendiği durum için şarj ve deşarj davranışının diğer elektrotlara göre daha kötü durumda olduğu söylenebilir. Katalizör yüklemesinin elektrokimyasal olarak yapıldığı elektrotlarda ise Bi/HF-GF@450C elektrotu ile şarj yapılırken daha kısa sürede daha

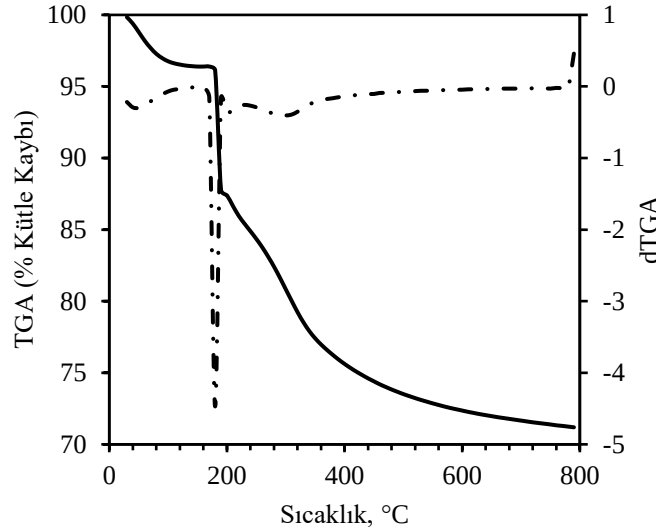
yüksek açık devre voltajı değerlerine ulaşılmaktadır. Hidrojen oluşum reaksiyonunun Bi/GF@450C elektrotuna göre daha fazla baskılanması ve katalizörün bu elektrot üzerinde daha etkin dağılması sonucunda pil daha hızlı şarj ve deşarj edilebilmiştir. Bi/HF-GF@450C elektrotunun performans eğrisinin ilk bölgesinin diğerlerinden daha üstte olması katalitik açıdan diğer elektrotlara göre daha üstün olduğunu göstermektedir. Fakat 40 mA/cm² akım yoğunluğu değerinden sonra Bi/HF-GF@450C elektrotu için hızlı bir düşüş meydana gelmektedir ve bu bölgede voltaj değerindeki düşüş elektriksel kayıplardan kaynaklanmaktadır. Performans eğrisinin son kısmının eğimine bakıldığında en şiddetli düşüşün diğer elektrotlara kıyasla Bi/HF-GF@450C elektrotunda olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere HF ile aşındırma sonucunda HF-GF elektrotu üzerinde karbon nanoparçacıkların oluştuğu bilinmektedir. Katalizör dağılımı bu elektrot için her ne kadar iyi olsa da aşındırma sonucunda oluşan düzensiz yapıların grafit keçenin elektriksel iletkenliğinin azalmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, keçeden kopan nanoparçacıkların ve bu parçacıklar üzerine dağılan katalizörün etkin kütle transferine olanak vermediği de performans eğrilerinden görülmektedir. Pik güç yoğunluğu değeri, GF elektrotuna pil dışında yükleme yapılmış elektrot (Bi/GF@450C) için yaklaşık 60 mW/cm² ile diğer elektrotlar arasında en yüksek değeri almıştır.



Şekil 4.12. Bizmutun in-situ yöntemle yüklenmesi durumu ve elektrokimyasal yöntemle pil dışında yükleme yapılan elektrotlar için (a) şarj/deşarj eğrileri, (b) performans eğrileri

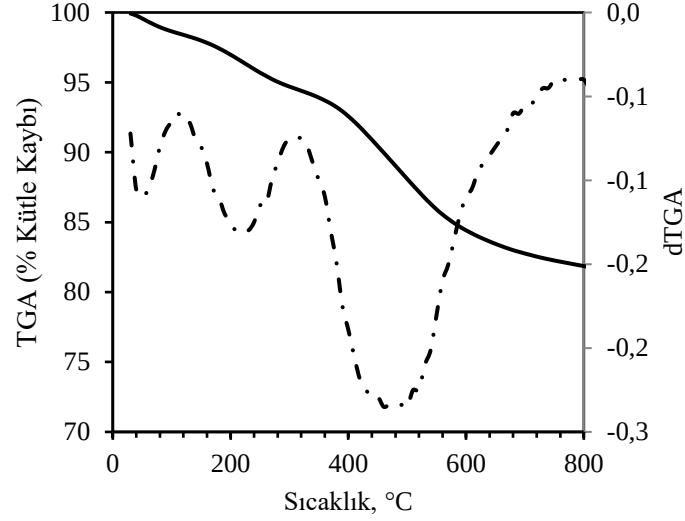
4.3 SCMS Silika ve HCMS Karbon Malzemelerinin Yapısal Özellikleri

SCMS6 ve HCMS6 malzemelerinin kalsinasyon aşaması öncesinde elde edilen termogravimetrik analiz sonuçları sırası ile Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmektedir. Şekil 4.13’de verilen TGA eğrisine bakıldığında 100°C’ye kadar %4 civarındaki kütle kaybı yapıya adsorbe olmuş nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 180°C civarında görülen ani kütle kaybı porojen C18TMS’nin bozunmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Literatürde benzer özellikler gösteren porojen maddelerin yapıdan uzaklaşması ile aynı davranış görülmüştür (Yang vd. 2008). 600°C’ye kadar %28 civarında kütle kaybı meydana gelmiştir. 600 - 800°C aralığında meydana gelen kütle kaybı yüzdesi oldukça az olduğundan, silika oluşumunda porojen malzemenin silikadan uzaklaşması için gereken termal işlem sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir.



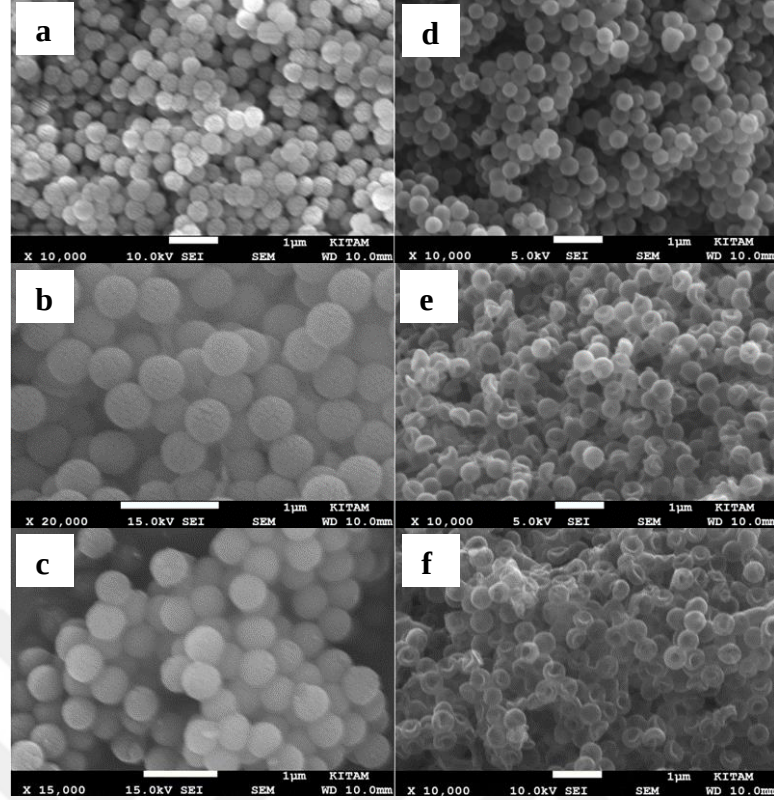
Şekil 4.13. SCMS6 malzemesi için kalsinasyon öncesi termogram

Şekil 4.14’de HCMS6 karbonu için karbonizasyon öncesinde alınan TGA sonuçları verilmektedir. Karbonizasyon işlemi için fenol/paraformaldehit-silika kompoziti yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaktadır. Polimer-silika kompozitinin dTGA grafiği incelendiğinde temel olarak üç basamakta kütle kaybı olduğu görülmektedir. Bu sebeple karbonizasyon işlemi 250°C ve 500°C’de 1 saat, 950°C’de 4 saat bekletilerek yapılmıştır.



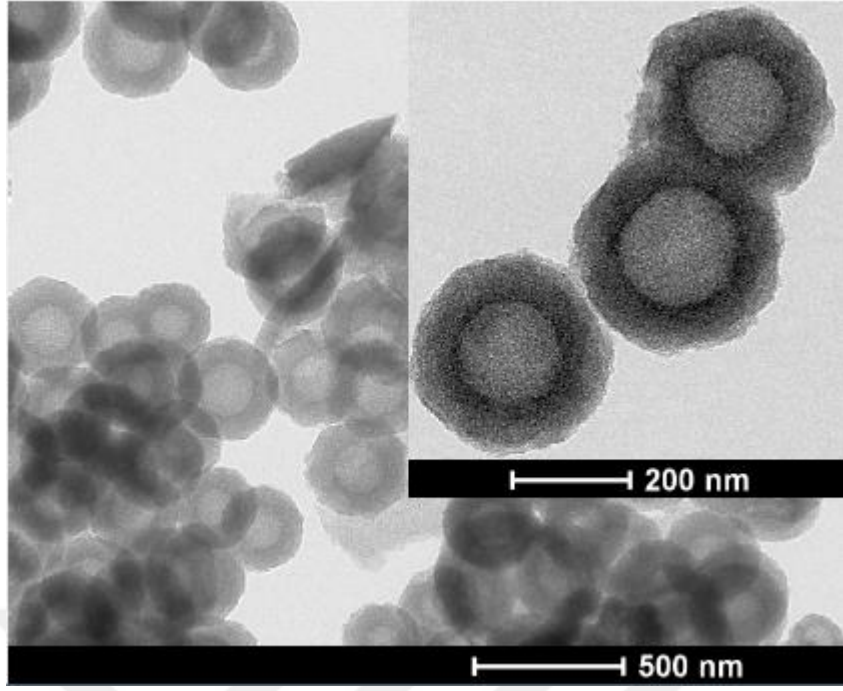
Şekil 4.14. Karbonizasyon öncesinde HCMS6 malzemesinin termogramı

Şekil 4.15a, Şekil 4.15b ve Şekil 4.15c’de sırasıyla SCMS1, SCMS6 ve SCMS10 silikaları ile Şekil 4.15d, Şekil 4.15e ve Şekil 4.15f’de HCMS1, HCMS6 ve HCMS10 karbonları için SEM görüntüleri verilmektedir. Silika malzemelerin tümünde küresel geometride yapı elde edildiği görülmektedir. Silika sentezinde çekirdek oluşum basamağında eklenen silika kaynağı (TEOS) miktarına bağlı olarak beklendiği şekilde farklı boyutlarda SCMS silika malzemeleri elde edilmiştir. Silika malzemelerin parçacık boyutları eklenen TEOS miktarı küçükten büyüğe olacak şekilde sırasıyla 440 nm, 470 nm ve 520 nm olarak ölçülmüştür. SCMS1 silikası kullanılarak hazırlanan HCMS1 karbonunun morfolojisinin HCMS6 ve HCMS10 karbonlarına göre daha küresel yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.15d). HCMS6 ve HCMS10 karbonlarının küresel yapılarında çökmeler meydana gelmiştir ve özellikle HCMS10 karbonunda çökme meydana gelmiş karbonun daha fazla olduğu söylenebilir (Şekil 4.15f). Bu durum kabuk kısmını oluşturan, ikinci basamakta porojen madde ile eklenen TEOS miktarının aynı tutulması sonucunda büyük çapa sahip olan silika üzerinde daha ince bir kabuk oluşmasından kaynaklanabilmektedir. Benzer şekilde literatürde de ince kalınlıkta kabuğa sahip malzemelerde kırılmalar, çökmeler yaşanmaktadır (Guo vd. 2011).

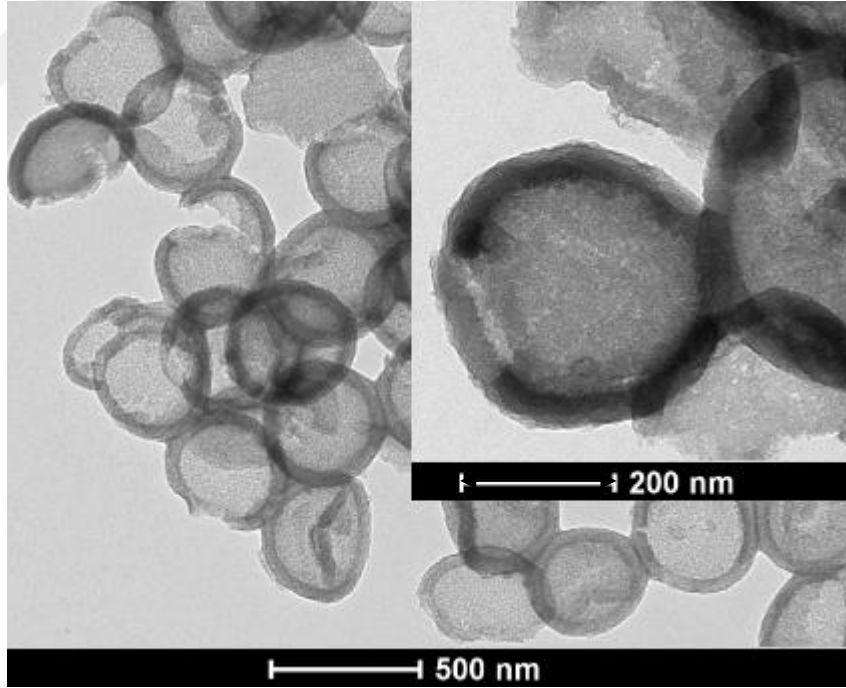


Şekil 4.15. SCMS silika ve HCMS karbon malzemeleri için SEM görüntüleri (a) SCMS1, (b) SCMS6, (c) SCMS10, (d) HCMS1, (e) HCMS6, (f) HCMS10

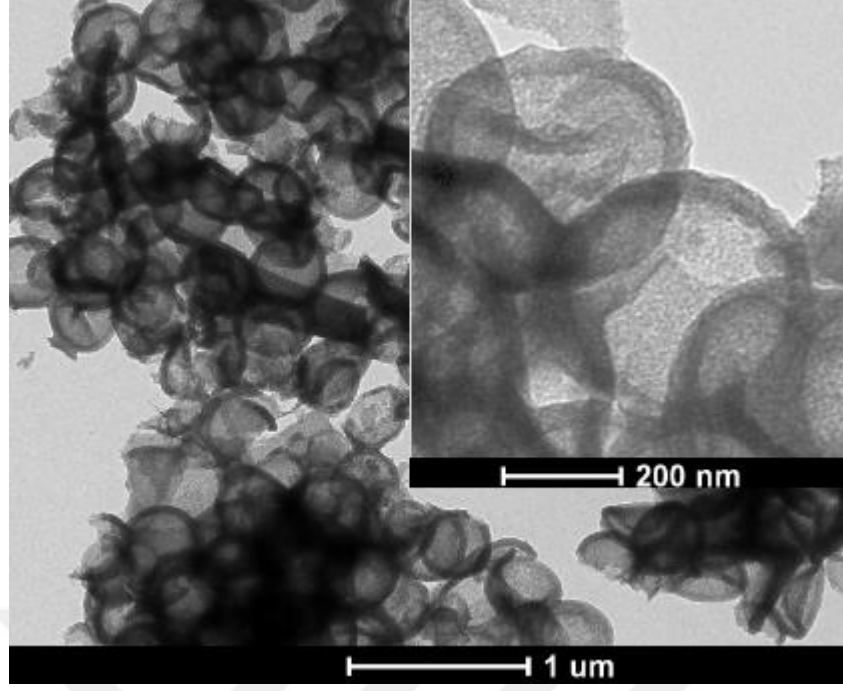
Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de HCMS1, HCMS6, HCMS10 karbonları için geçirimli elektron mikroskopu (TEM) görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinden şablon silikanın yapıdan uzaklaştırılarak çekirdek kısmında boşluk elde edildiği görülmektedir. HCMS1, HCMS6 ve HCMS10 karbonlarının boş çekirdek kısmı için çap değerleri sırasıyla 181 nm, 271 nm, 309 nm olarak bulunmuştur. Silika şablonları kullanılarak hazırlanan HCMS karbonlar arasında en düzgün küresel yapıya sahip olan karbonun HCMS1 karbonu olduğu görülmektedir. HCMS6 ve HCMS10 karbonlarında küresel geometrideki parçacıkların yanı sıra yarı kesik küre biçimindeki yapıların da var olduğu gerek SEM gerekse TEM görüntülerinden görülmektedir. HCMS1, HCMS6 ve HCMS10 karbonlarının kabuk kısmı için kalınlık 74 nm, 60 nm ve 50 nm olarak TEM görüntülerinden bulunmuştur.



Şekil 4.16. HCMS1 karbonu için TEM görüntüleri

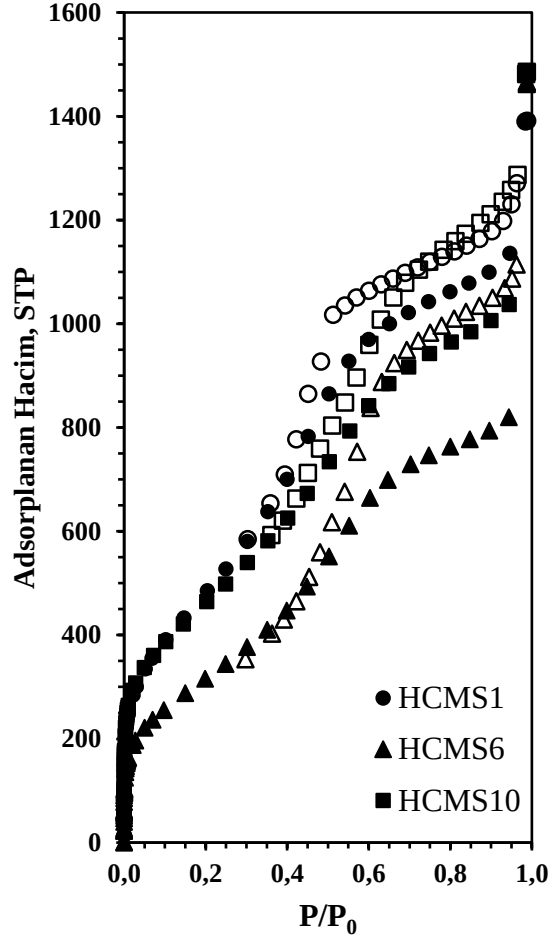


Şekil 4.17. HCMS6 karbonu için TEM görüntüleri



Şekil 4.18. HCMS10 karbonu için TEM görüntüleri

Şekil 4.19’da HCMS1, HCMS6, HCMS10 Karbonlarının N_2 adsorpsiyonu/desorpsiyonu izotermi verilmektedir. İzotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi olduğu görülmektedir ve böyle bir izoterm davranışı karbon yapılarının mikro-mezo gözenekli olduğunu göstermektedir (Rouquerol vd. 2013). P/P_0 kısmi basınç değerinin sıfıra yakın olan bölgesindeki adsorpsiyon, mikro gözenekler üzerinde olmaktadır. Yapıda görülen histerisis mezo gözenekliliğin var olduğunu kanıtlar niteliktedir. Histerisis açıklığı en fazla HCMS6 karbonunda, daha sonra ise HCMS10 karbonunda görülmektedir. Dolayısıyla HCMS6 karbonunda diğer karbon örneklerine kıyasla daha yüksek mezo gözenek çapı beklenmektedir. P/P_0 ’ın 0,3 olduğu değerdeki adsorplanan hacim değerlerine bakıldığında en düşük değer HCMS6 malzemesinde görülmüştür ve HCMS6 malzemesinin yüzey alanı değerinin diğerlerinden düşük olması beklenmektedir.



Şekil 4.19. Karbon malzemeleri için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

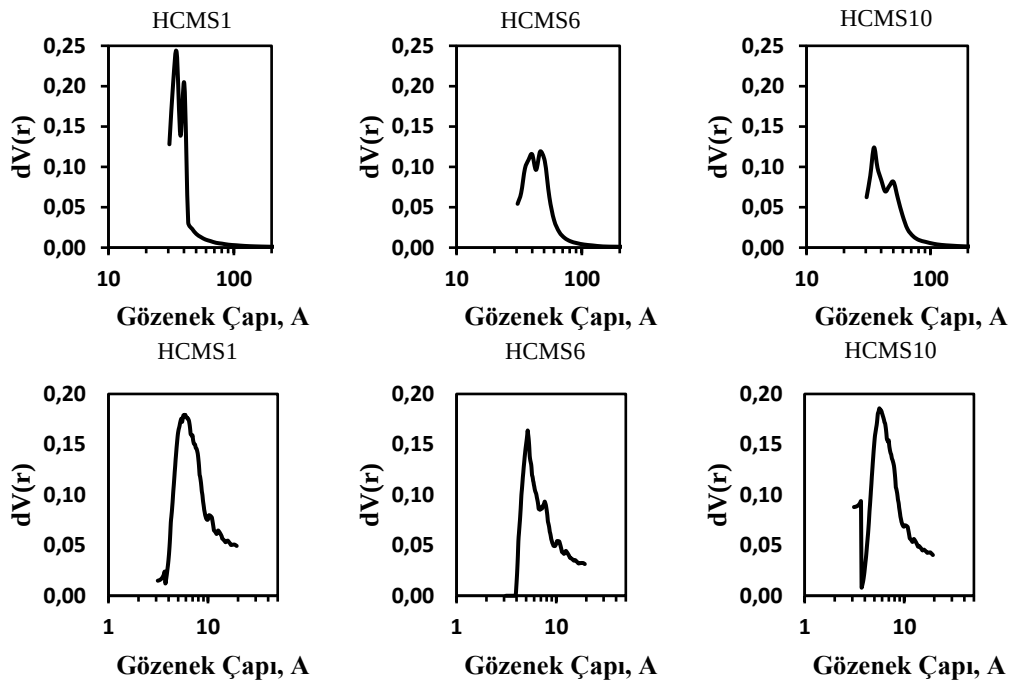
BET teorisinden hesaplanan yüzey alanı ve BJH yöntemi ile bulunan mezo gözenek hacmi ve çapı ile HK yöntemi ile bulunan mikro gözenek hacmi ve çapı Çizelge 4.3’de verilmektedir. Elde edilen veriler literatür ile uyumluluk göstermektedir (Kim vd. 2009; Kim vd. 2009a). Toplam yüzey alanı en fazla olan karbon parçacık çapı en küçük olan HCMS1’dir. Diğer yandan parçacık çapı en büyük olan HCMS10 malzemesinin yüzey alanının HCMS6’ya göre daha fazla olduğu görülmektedir. Yüzey alanının sadece parçacığın boyutu ile değil aynı zamanda gözeneklilik ile de ilgili olduğu bilinmektedir. HCMS10 malzemesinin toplam gözenek hacminin (V_{top}) daha büyük olması bu durumun bir göstergesidir. HCMS karbonların kabuk kısmında porojen maddenin açtığı mezo gözeneklerin boyutu 3,5 nm ile 9 nm arasında değişmektedir. HCMS karbonlar arasında mezogözenek çapı ve hacmi en yüksek değerde olan karbon HCMS6’dır.

Çizelge 4.3. HCMS1, HCMS6, HCMS10 Karbonları için yapısal özellikler

	S_{SP} , m^2/g	S_{MP} , m^2/g	V_{Top} , cc/g	V_{mezo} , BJH, cc/g	V_{mikro} , HK, cc/g	D_{mezo} , BJH, Å	D_{mikro} , HK, Å
HCMS1	1762	1832	2,15	1,65	0,68	35-74	5,82
HCMS6	1146	1211	2,27	1,77	0,45	47-90	5,18
HCMS10	1639	1686	2,30	1,70	0,66	35-80	5,62

SP: Tek nokta ($P/P_0=0,3$) MP: Çok nokta

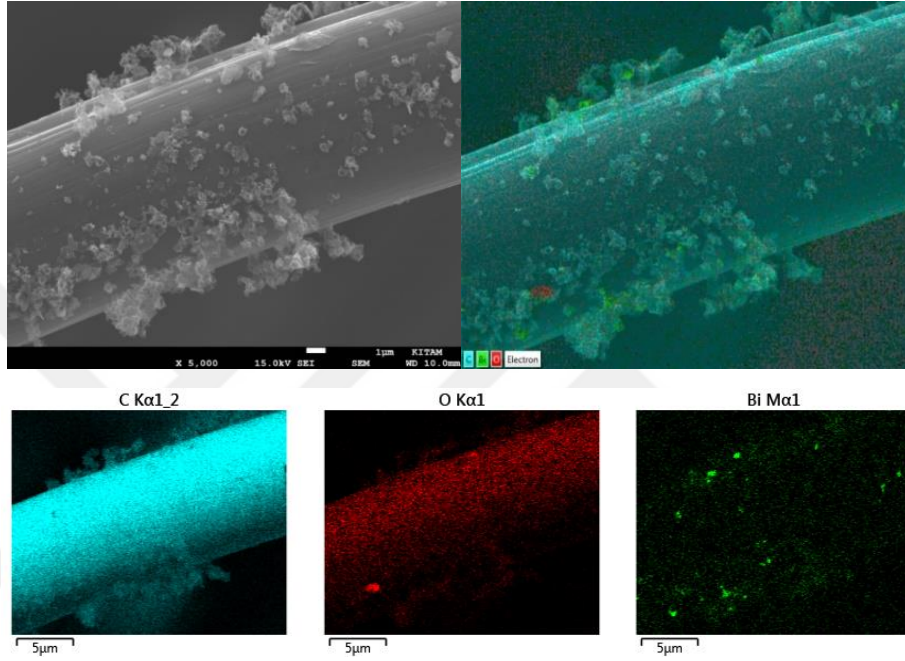
Şekil 4.20’de verilen gözenek çap dağılımı grafiklerine bakıldığında mikrogözenek dağılım eğrilerindeki y ekseninde verilen çapa bağlı hacim değerleri neredeyse aynıdır, mikrogözenek çap dağılımı için tüm karbonlarda benzer özellikler görülmektedir. Mezo gözenek bölgesindeki gözenek çap dağılımı grafiklerine bakıldığında karbon yapılarının tümünde çift dağılımlı gözenekliliğin olduğu görülmektedir. HCMS6 için elde edilen mezogözenek çap boyutu diğer karbonlara göre daha yüksektir. Gözenek çap dağılımı grafiklerine bakıldığında HCMS1 karbonunda daha düzgün dağılım (keskin pikler) görülmüştür. HCMS1 karbonunda görülen farklı gözenek boyutları arasında en fazla 3,5-7,4 nm boyutlarında gözenek vardır.



Şekil 4.20. Karbon malzemeleri için mikro ve mezo gözenek-çap dağılımları

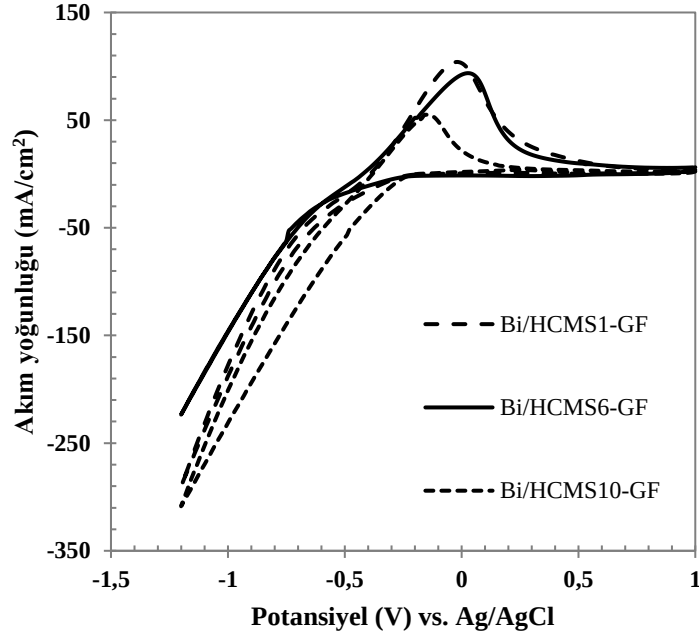
4.4 HCMS Karbon/Keçe Elektrotlarının Yapısal ve Elektrokimyasal Özellikleri

Bi/HCMS6 yapısı termal işlem görmüş keçe üzerine yüklendikten sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 4.21’de verilmektedir. HCMS karbon yapısının keçe liflerine tutulduğu görülmektedir. Elementel haritalama yapıldığında keçe yüzeyi üzerinde oksijen bulunduğu ve Bizmutun HCMS6 karbonunun olduğu yerlerde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. Bi/HCMS6-GF Elektrotu için SEM görüntüleri

Bi/HCMS-GF elektrotlarının 100 mV/s tarama hızında alınmış voltamogramlarına bakıldığında 0,5 V civarında görülmesi beklenen Cr piki anodik Bizmut pikinin yanında görülememektedir (Şekil 4.22). Cr pikinin net bir şekilde görülememesi elektrot yüzeyinde Cr konsantrasyonunun fazla olmadığını göstermektedir. Bi/HCMS1 ve Bi/HCMS6 yüklü elektrotlarda Bizmut pikinin şiddeti Bi/HCMS10 yüklü elektrotta göre fazladır. Bu durum HCMS1 ve HCMS6 karbon destekleri üzerine daha fazla Bizmutun yüklenmiş olmasından kaynaklanabilir.

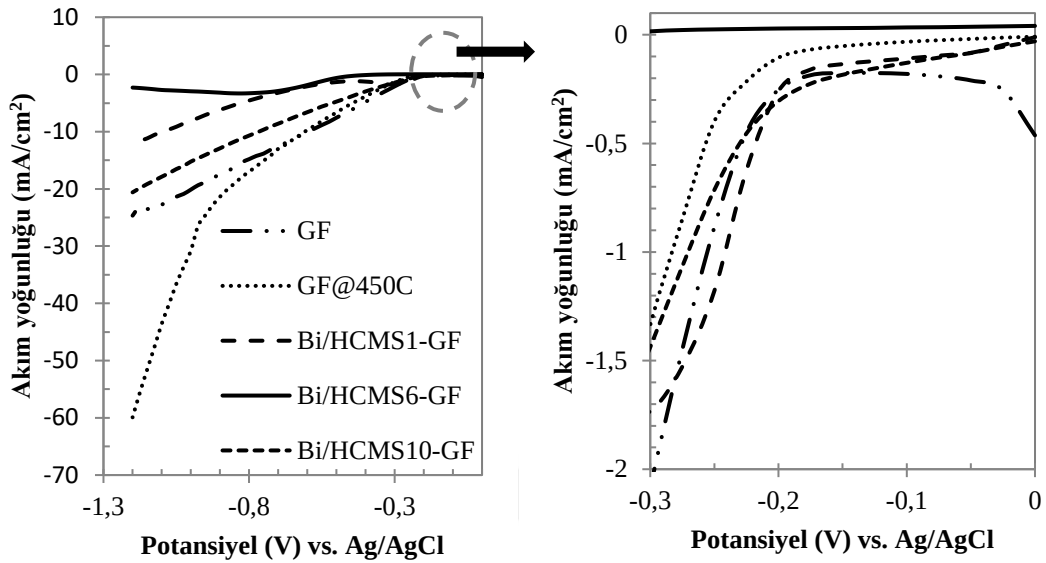


Şekil 4.22. Bi/HCMS-GF Elektrotları için 100 mV/s tarama hızında 0,5 M CrCl_3 + 1 M HCl çözeltisi içerisindeki voltamogramlar

Bi/HCMS-GF elektrotlarının farklı tarama hızlarında alınmış voltamogramları Ek 6'da verilmektedir. Fakat bu elektrotlar üzerinde Cr anodik piki net bir şekilde görülemediğinden pik akım yoğunluğu değeri tespit edilememiş, dolayısıyla akım yoğunluğuna karşı tarama hızı grafiklerine ulaşılamamıştır. Grafiklerin çizilememiş olması, bu elektrotlar üzerinde gerçekleşen reaksiyonun daha çok difüzyon kontrollü olduğunu düşündürmektedir.

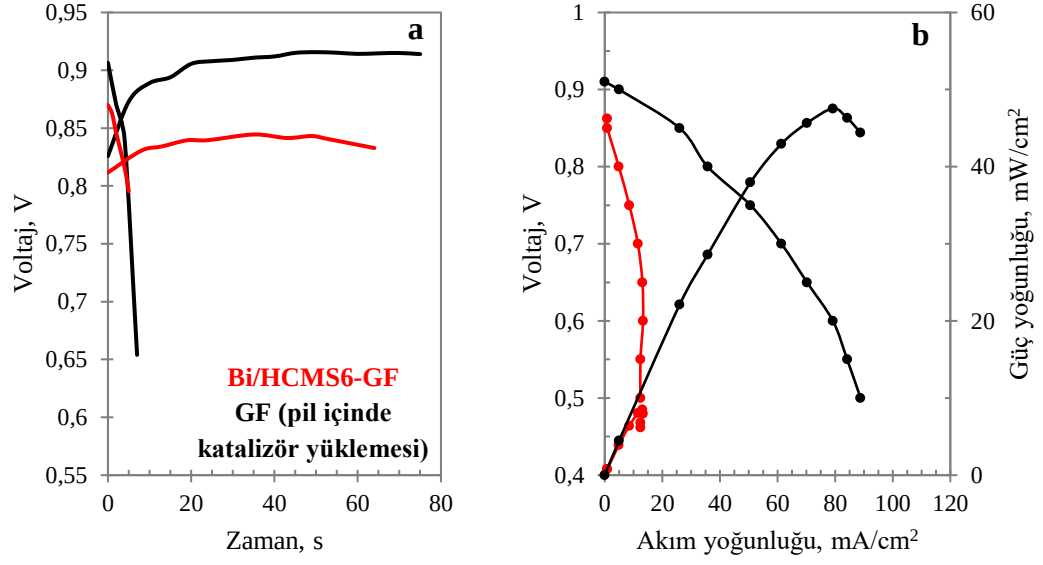
Elektrotlar üzerinde hidrojen oluşum reaksiyonunu izlemek amacıyla 1M HCl çözeltisi içerisinde alınan doğrusal taramalı voltamogramlar Şekil 4.23'de verilmektedir. Bi/HCMS-GF elektrotlarının tümünde işlem görmemiş GF ve termal işlem görmüş GF elektrotlarına göre hidrojen oluşumunu baskılayıcı özellik daha fazladır. Bi/HCMS6-GF elektrotunun diğer elektrotlara kıyasla hidrojen oluşumu reaksiyonunu daha fazla baskıladığı görülmektedir. HCMS6 karbonunun mezogözenek hacmi ve çapının diğer elektrotlardan fazla olması sonucunda böyle bir iyileşmenin söz konusu olduğu düşünülmektedir (tersinir proton adsorpsiyonu/desorpsiyonu). CV sonuçlarına göre Bi/HCMS1-GF ve Bi/HCMS6-GF elektrotlarının Bi anodik pikinin akım yoğunluğu değeri birbirine yakın çıkmasına rağmen Bi/HCMS1-GF elektrotunun hidrojen oluşum reaksiyonuna karşı hassasiyeti Bi/HCMS6-GF elektrotu kadar iyi değildir. 0, -0,3 V potansiyel aralığında termal işlem görmüş keçenin hidrojen oluşumunu baskılayıcı özelliği fazla olsa da Fe/Cr akış

pilinın şarj potansiyeline kadar inildiğinde bu özellik diğer elektrotların altına inmektedir.



şekil 4.23. Bi/HCMS-GF Elektrotları için 50 mV/s tarama hızında 1 M HCl içerisinde alınmış doğrusal taramalı voltamogramlar

Bi/HCMS6-GF elektrotu kullanılarak çalıştırılan pil için şarj/deşarj eğrilerinden 0,85 V potansiyelinin üzerine çıkılamadığı görülmüştür. Buna rağmen deşarja geçildiğinde potansiyel aniden artış göstermiştir. Bu durum pilin yatışkın hale gelememesinden kaynaklanmaktadır. HCMS'nin yaklaşık 3 nm çapındaki gözeneklerinde taşınımın yavaşlaması sonucunda böyle bir durumla karşılaşıldığı düşünülmektedir. Performans eğrilerinde ise katalitik, omik ve transfer bölgelerinin tümünde in-situ yöntem ile alınan verilerin çok altında kalınmıştır. Gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanına sahip olan HCMS6 yapısı üzerinde katalitik aktivitenin artması beklense de gözeneklerin tıkanması sonucunda aktif bölgelere erişim sınırlanmakta ve katalitik bölge ve taşınım bölgesinde kayıplar görülebilmektedir. HCMS yapısı grafit keçe elektrot üzerine yüklenirken karbonu yüzeyde tutmak amacıyla Nafyon kullanılmıştır. Nafyonun elektriksel iletkenliğinin olmaması sebebi ile keçe üzerinde elektriksel direnç artmış ve omik bölgede kayıplar meydana gelmiştir. G   eğrilerine bakıldığında, pil çalışırken katalizör y klemeinin yapıldığı elektrot için pik güç yoğunluğu değerinin 50 mW/cm² olduğu görülmektedir. Bu değer Bi/HCMS6-GF elektrotu ile elde edilen değerden 5 kat daha yüksektir.



Şekil 4.24. Bizmutun in-situ yüklendiği durumda çalıştırılan pil ve Bi/HCMS6-GF elektrotu kullanılarak çalıştırılan pil için (a) şarj/deşarj eğrileri, (b) performans eğrileri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında Fe/Cr akış pillerinin anot tarafı elektrotuna iyileştirme yapılarak Cr indirgenme yükseltgenme reaksiyonu kinetiğinin iyileştirilmesi ve şarj esnasında H₂ gazı çıkışının önlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda grafit keçe elektrotu iki farklı yaklaşımla modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Bunlardan ilkinde HF ve H₂O₂ ile kimyasal işlem uygulanmış, diğerinde ise yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip HCMS karbon kullanılmıştır. Bizmut katalizörü, kimyasal işlem görmüş keçe üzerine elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile yüklenirken, HCMS kullanılan modifikasyon işleminde önce HCMS ile desteklenmiş daha sonra grafit keçe üzerine emdirilmiştir. Elde edilen elektrotların yapısal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- HF ve H₂O₂ ile kimyasal işlem sonucunda yapıda nanoparçacıkların olduğu SEM görüntülerinde görülmüştür. İşlem görmüş elektrotta oksijen içeriğinin arttığı XPS sonuçlarından anlaşılmıştır. HF-GF elektrotu yüzeyinde işlem görmemiş elektrotta göre karbonil grubu yüzdesi artmış ve yüzeye adsorbe olan su miktarı da artış göstermiştir. HF-GF elektrotu hidrofilik özellik kazanmıştır.
- HF-GF elektrotu üzerinde proton adsorpsiyonu desorpsiyonu daha tersinir hale gelmiştir. Yüzeydeki proton konsantrasyonu HF-GF elektrotunun yapısının hidrofilik özellik kazanması sayesinde daha fazladır.
- HF-GF elektrotu üzerine elektrokimyasal yöntem ile Bizmut katalizörü yüklemesi yapıldığında HF-GF elektrotunun hidrofilik yapısı sayesinde elektrolit erişimi kolaylaşmış ve Bizmut katalizörünün dağılımı daha homojen hale gelmiştir.
- HF-GF elektrotunun yüzey alanı ve gözenekliliğinin bulunması elektrot yapısının aydınlatılması için önemlidir. Kimyasal işlem görmüş keçenin fiziksel yapısı (yüzey alanı ve gözenekliliği) N₂ adsorpsiyonu ile karakterize edilmek istense de elde edilen izoterm davranışı anlamlı olmadığı için tez kapsamında sonuçlara yer verilmemiştir. Bu sebeple, yüzey alanı ve gözenekliliğinin katalizör dağılımına olumlu etkisinin olduğu düşünülse de kesin sonuç sunulamamaktadır.
- Bi/GF@450C ve Bi/HF-GF@450C elektrotlarının voltamogramlarında Cr anodik pikinin Bi/HF-GF@450C elektrotunda daha pozitif potansiyele kaymış olması tersinirliğin düştüğünü göstermektedir. Ayrıca Cr anodik pik yoğunluğu Bi/HF-GF@450C elektrotunda daha düşük olup Cr konsantrasyonunun yüzeyde az olduğunu göstermiştir.

- Bizmut içermeyen durumda farklı tarama hızlarında alınmış voltamogramlar yardımıyla elde edilen veriler, gerçekleşen reaksiyonun yük transferi kontrollü olduğunu göstermiştir. Bizmut ortamda var olduğunda doğrunun eğiminin düşmesi Bizmutun reaksiyon için katalizör görevi gördüğünün bir kanıtıdır.
- HF-GF elektrotu için tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde doğrunun eğiminin yüksek olması difüzyonun daha etkin olduğunu göstermektedir.
- Hidrojen çıkışı en fazla HF-GF elektrotu ile baskılanmıştır. Bizmutun elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile yüklendiği elektrotlarda BiH_3 katısının oluşmuş olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple uzun süreli çalışmalarda bu elektrotlar daha etkin olabilir.
- Pil testlerinde katalitik aktivite açısından en iyi sonuç Bi/HF-GF@450C elektrotu ile alınmıştır. Bununla birlikte Bi/GF@450C elektrotunun da aktivasyon kayıpları pil içinde katalizör yüklemesi durumuna göre daha düşüktür. Pil dışında katalizör yüklemesi yapılan elektrotlar daha etkindir.
- Performans eğrilerinde 0,8 V – 0,6 V aralığındaki şiddetli düşüş Bi/HF-GF@450C elektrotunda elektriksel direncin var olduğunu göstermiştir. Bu durumun aşındırma etkisi ile elektrotun elektriksel iletkenliğinin azalması sonucunda olabileceği düşünülmektedir.
- Bi/HF-GF@450C elektrotunun performans testinde transfer bölgesindeki (yüksek akım yoğunluğu değerlerinde) kayıpların fazla olması elektrot üzerinde difüzyon olayının azaldığını göstermiştir.
- HCMS karbon yapılarının sentezinde katı çekirdek oluşumu aşamasında kullanılan silika kaynağı değiştirilerek farklı boyutlarda HCMS karbon yapıları elde edilmiştir. TEM görüntülerinden karbon yapının içinin boş olduğu ve dışında bir kabuk yapısı olduğu görülmüştür. Karbonların parçacık çapı HCMS1, HCMS6 ve HCMS10 için sırasıyla 340 nm, 373 nm ve 390 nm'dir.
- Kabuk kalınlığı azaldıkça HCMS karbonun küresel morfolojisi bozulmaktadır.
- Yüzey alanı karbon yapılarının tümünde $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerindedir. Mezogözenek hacmi ve mezogözenek çapının en yüksek değere ulaştığı yapı HCMS6 karbonudur.
- SEM görüntülerinde Bi/HCMS yapısının elektrot üzerine yüklenebildiği görülmüştür.

- Bi/HCMS-GF elektrotlarının dönüşümlü voltametri sonuçlarında Bizmut anodik piki en fazla HCMS1 ve HCMS6 karbonlarıyla elde edilen elektrotlarda görülmüştür. Buna rağmen Bi/HCMS-GF elektrotlarının hiçbirinde Cr anodik pikinin gözlemlenememesi HCMS üzerinde kütle transferinin etkin olmadığını göstermektedir.
- Hidrojen gazı oluşumunu önleme özelliğinin en iyi olduğu elektrot, mezogözenek çapı ve hacmi yüksek olan Bi/HCMS6-GF elektrotudur.
- Kimyasal işlem ile modifikasyona uğramış keçeler ile kıyaslandığında HCMS yüklü keçelerin Hidrojen gazı oluşumunu çok daha fazla önlediği görülmüştür. Bu durum, HCMS karbon yapısının sahip olduğu gözeneklilik ve yüzey alanı sayesinde Bizmutun daha etkin dağılmasından ve daha fazla aktif bölge oluşmasından kaynaklanmaktadır.
- Hidrojen oluşumunun önlenmesi için HCMS yapısı avantajlı görünse de sınırlı gözenek çapı krom için kütle transferine olanak sağlayamamaktadır (krom anodik piki voltamogramlarda görülmemiştir). Yaklaşık 3 nm gözenek çapına sahip yapı Cr indirgenme yükseltgenme reaksiyonuna olanak vermemiştir.
- Elektriksel yalıtkan olan Nafyonun bağlayıcı olarak kullanımı sonucunda Bi/HCMS-GF yapılarında elektriksel kayıplar artmış olabilir. HCMS karbon yapının başka bir bağlayıcı ajan ile elektrota yüklenmesi çalışmalarına devam edilebilir.
- Elektrot üzerinde bizmut varken her iki modifikasyon yaklaşımında da Cr iyonlarının transferinin etkin olmadığı görülmektedir. Bunun için Bizmutun çok daha büyük çapta gözeneklere ve aynı zamanda düzenli yapısı ile yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bir desteğe yüklenmesi ile bu durum çözülebilir.
- Tez çalışmasında incelenen elektrotlar üzerinde Cr^{2+} iyonunun yükseltgenme piki görülebilse de Cr^{3+} iyonunun indirgenme piki görülebilmiştir. Cr^{3+}/Cr^{2+} redoks çiftinin tersinir olabilmesi için karbon bir elektrot yerine kimyasal kararlı yapıdaki, geçiş metali karbürleri kullanılabilir.
- Performans testlerinden alınan sonuçlar her iki modifikasyon yöntemi için de literatür verilerinin altında kalmıştır.
- Tez çalışmasında karışmış reaktant modunda çalışılmaması sonucunda kapasite kaybının yaşandığı düşünülmektedir.

- Elde edilen elektrotlarda hidrojen oluşum reaksiyonunu baskılayabilme özeliği kazandırılrsa da pil çalışırken sistemden hidrojen gazı çıkışı devam etmektedir. H₂ gazı çıkışından kaynaklı kayıpların azaltılması için, tez çalışmasında kullanılan pil sistemine hidrojen/demir akış pili gibi bir dengeleme hücresinin entegre edilmesi ile bu durumun aşılabileceği dūřünölmektedir.



KAYNAKLAR

- Alotto, P., Guarnieri, M., and Moro, F. 2014. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 325-335.
- Antolini E. 2009. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 1–24.
- Baker, J. 2008. New technology and possible advances in energy storage. *Energy Policy*, 36:12, 4368-4373.
- Dennison C. R., Agar E., Akuzum B. and Kumbur E. C. 2016. Enhancing Mass Transport in Redox Flow Batteries by Tailoring Flow Field and Electrode Design. *Journal of The Electrochemical Society*, 163:1, A5163-A5169.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. and Dempsey, J. L. 2017. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95:2, 197-206.
- Estevez, L., Reed, D., Nie, Z., Schwarz, A. M., Nandasiri, M. I., Kizewski, J. P., Wang, W., Thomsen, E., Liu, J., Zhang J., Sprenkle, V. and Li, B. 2016. Tunable Oxygen Functional Groups as Electrocatalysts on Graphite Felt Surfaces for All-Vanadium Flow Batteries. *ChemSusChem*, 9:12, 1455-1461.
- Fang B., Kim M. and Yu J. 2008. Hollow core/mesoporous shell carbon as a highly efficient catalyst support in direct formic acid fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 100–105.
- Gahn, R. F., Hagedorn, N. H. and Ling, J. S. 1983. Single cell performance studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System using mixed reactant solutions at elevated temperature.
- Gao, C., Wang, N., Peng, S., Liu, S., Lei, Y., Liang, X., Zeng, S. and Zi, H. 2013. Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 88, 193-202.
- González, Z., Sánchez, A., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R. and Santamaría, R. 2011. Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. *Electrochemistry Communications*, 13:12, 1379-1382.
- González, Z., Flox, C., Blanco, C., Granda, M., Morante, J. R., Menéndez, R. And Santamaría, R. 2017. Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*, 338, 155-162.
- Guo, L., Zhang, L. and Shi, J. 2011. The size modulation of hollow mesoporous carbon spheres synthesized by a simplified hard template route. *Materials letters*, 65:1, 1-3.
- Hagedorn, N. H. (1984). Nasa redox storage system development project.
- He, Z., Jiang, Y., Meng, W., Jiang, F., Zhou, H., Li, Y., Zhu, J., Wang, L. and Dai, L. 2017. HF/H₂O₂ treated graphite felt as the positive electrode for vanadium redox flow battery. *Applied Surface Science*, 423, 111-118.

- Hu, W., Knight, D., Lowry, B. and Varma, A. 2010. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt – Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 49:21, 10876-10882.
- Johnson D. A. and Reid M. A., 1985. Chemical and Electrochemical Behavior of the Cr(III)/Cr(II) Half- Cell in the Iron-Chromium Redox Energy Storage System. *Journal of The Electrochemical Society*, 1058-1062.
- Kabtam, D. M., Chen, J. Y., Chang, Y. C. and Wang, C. H. 2017. Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 341, 270-279.
- Kim, J. H., Fang, B., Kim, M. and Yu, J. S. 2009. Hollow spherical carbon with mesoporous shell as a superb anode catalyst support in proton exchange membrane fuel cell. *Catalysis Today*, 146:1-2, 25-30.
- Kim J. H., Fang B., Yoon S. B. and Yu J. 2009a. Hollow core/mesoporous Shell carbon capsule as an unique cathode catalyst support in direct methanol fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88:3-4, 368–375.
- Kim, K. J., Park, M. S., Kim, Y. J., Kim, J. H., Dou, S. X. and Skyllas-Kazacos, M. 2015. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:33, 16913-16933.
- Klabunde, K. J., and Richards, R. M. (Editors) 2009. *Nano scale materials in chemistry* (2nd edition). Wiley-Interscience, New York.
- Le, T. X. H., Bechelany, M. and Cretin, M. 2017. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: a review. *Carbon*, 122, 564-591.
- Lee J., Kim J. and Hyeon T. 2006. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials*, 18:16, 2073–2094.
- Leung, P., Li, X., De León, C. P., Berlouis, L., Low, C. J. and Walsh, F. C. 2012. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *Rsc Advances*, 2:27, 10125-10156.
- Li, X. G., Huang, K. L., Liu, S. Q., Tan N. and Chen, L. Q. 2007. Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17:1, 195-199.
- Li, X. G., Huang, K. L., Liu, S. Q. and Chen, L. Q. 2007a. Electrochemical behavior of diverse vanadium ions at modified graphite felt electrode in sulphuric solution. *Journal of Central South University of Technology*, 14:1, 51-56.
- Li, W., Liu, J., and Yan, C. (2012). The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox pairs for an all vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 79, 102-108.
- Li, B., Gu, M., Nie, Z., Shao, Y., Luo, Q., Wei, X., Li, X., Xiao, J., Wang, C., Sprenkle, V. and Wang, W. 2013. Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery. *Nanoletters*, 13:3, 1330-1335.
- Lu, G. Q., and X. S. Zhao. 2004. Nanoporous materials—an overview." *Nanoporous materials: science and engineering*, 1-13.
- Mazúr, P., Mrlík, J., Beneš, J., Pociđič, J., Vrána, J., Dundálek, J. and Kosek, J. 2018. Performance evaluation of thermally treated graphite felt electrodes for

- vanadium redox flow battery and their four-point single cell characterization. *Journal of Power Sources*, 380, 105-114.
- Noack, J., Roznyatovskaya, N., Herr, T. and Fischer, P. 2015. The chemistry of redox-flow batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 54:34, 9776-9809.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. and Sing, K. S. 2013. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications* (2nd edition). Academic press, 12-14.
- Ravikumar, M. K., Rathod, S., Jaiswal, N., Patil, S. and Shukla, A. 2017. The renaissance in redox flow batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21:9, 2467-2488.
- Smith, R. E., Davies, T. J., Baynes, N. D. B. and Nichols, R. J. 2015. The electrochemical characterisation of graphite felts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 29-38.
- Soloveichik, G. L. 2015. Flow batteries: current status and trends. *Chemical reviews*, 115:20, 11533-11558.
- Suárez, D. J., González, Z., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R. and Santamaría, R. 2014. Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery." *ChemSusChem*, 7:3, 914-918.
- Sun, B. and Skyllas-Kazacos, M. 1992. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part I. Thermal treatment. *Electrochimica Acta*, 37:7, 1253-1260.
- Sun, B. and Skyllas-Kazacos, M. 1992a. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II. Acid treatments. *Electrochimica Acta*, 37:13, 2459-2465.
- Thaller, L. H. (1976). *U.S. Patent No. 3,996,064*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Thaller, L. H. (1979). *U.S. Patent No. 4,159,366*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross P. N., Gostick, J. T. and Liu, Q. 2011. Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41.10, 1137.
- Wei, G., Jia, C., Liu, J. and Yan, C. 2012. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*, 220, 185-192.
- Wei, L., Zhao, T. S., Zhao, G., An, L. and Zeng, L. 2016. A high-performance carbon nanoparticle-decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. *Applied energy*, 176, 74-79.
- Yang, C. Y. 1982. Catalytic electrodes for the Redox Flow Cell energy storage device. *Journal of Applied Electrochemistry*, 12:4, 425-434.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C. W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P. and Liu, J. 2011. Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical reviews*, 111:5, 3577-3613.

- Yang, X., Liu, T., Xu, C., Zhang, H., Li, X. and Zhang, H. 2017. The catalytic effect of bismuth for $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox couples in vanadium flow batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 26:1, 1-7.
- Yin, Q., Brandon, N. P. and Kelsall, G. H. 2000. Electrochemical synthesis of Cr (II) at carbon electrodes in acidic aqueous solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 30:10, 1109-1117.
- Yoon, S. B., Sohn, K., Kim, J. Y., Shin, C. H., Yu, J. S. and Hyeon, T. 2002. Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures. *Advanced Materials*, 14:1, 19-21.
- Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L. and Xing, L. 2010. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon*, 48:11, 3079-3090.
- Zeng, Y. K., Zhao, T. S., An, L., Zhou, X. L. and Wei, L. 2015. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage. *Journal of Power Sources*, 300, 438-443.
- Zeng, Y. K., Zhao, T. S., Zhou, X. L., Zeng, L. and Wei, L. 2016. The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries. *Applied Energy*, 182, 204-209.
- Zeng Y.K., Zhou X.L., Zeng L., Yan X.H. and Zhao T.S. 2016a. Performance enhancement of iron-chromium redox flow batteries by employing interdigitated flow fields. *Journal of Power Sources*, 327, 258-264.
- Zhang, H., Tan, Y., Li, J. and Xue, B. 2017. Studies on properties of rayon-and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes affecting Fe/Cr redox flow battery performance. *Electrochimica Acta*, 248, 603-613.
- Zhou, J. H., Sui, Z. J., Zhu, J., Li, P., Chen, D., Dai, Y. C. and Yuan, W. K. 2007. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nano fibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45:4, 785-796.
- Zhou, L., Hu, Z., Zhang, C., Bi, Z., Jin, T. and Zhou, M. 2013. Electrogeneration of hydrogenperoxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. *Separation and Purification Technology*, 111, 131-136.
- Zhou, L., Zhou, M., Hu, Z., Bi, Z. and Serrano, K. G. 2014. Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*, 140, 376-383.
- Zhou, X. L., Zeng, Y. K., Zhu, X. B., Wei, L. and Zhao, T. S. 2016. A high-performance dual-scale porous electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 325, 329-336.

EKLER

EK 1 BAZI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ÖZELLİKLERİ

EK 2 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV)

EK 3 DEMİR/KROM AKIŞ PİLİ ŞEMATİK GÖSTERİMİ

EK 4 PARLAK YÜZEY İÇİN SEM GÖRÜNTÜLERİ

EK 5 XPS VERİLERİ LİTERATÜR TABLOSU

EK 6 FARKLI TARAMA HIZLARINDA ALINMIŞ VOLTAMOGRAMLAR



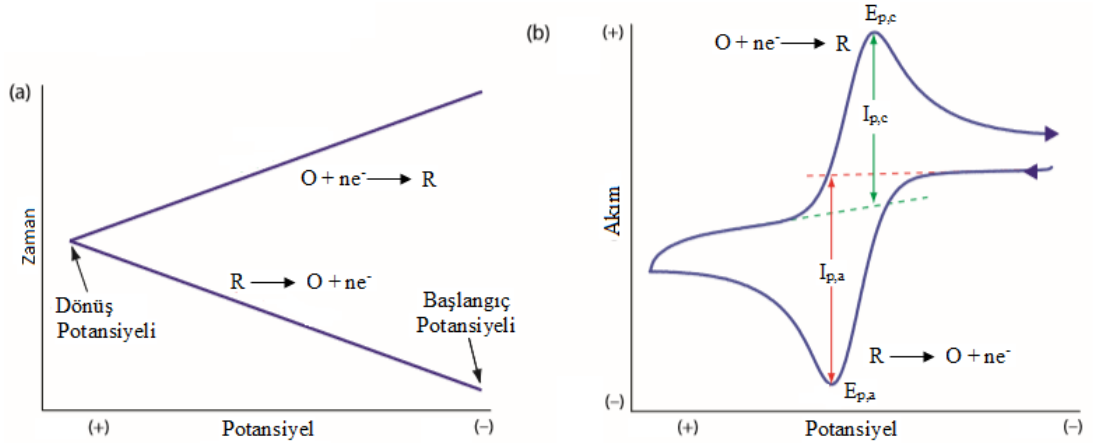
EK 1 BAZI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ÖZELLİKLERİ

	Enerji Kapasitesi (MW h)	Enerji Yoğunluğu (MW/kg)	Deşarj Süresi	Çevrim Sayısı x 10 ³	Maliyet \$/MW h/çevrim
Akış Pilleri	6-120	10-50	1-10 sa.	>13	<70
Lityum iyon	20	100-200	1 sa.	4-8	150-200
Kurşun asit	1-10	25-50	1 sa.	3	150
Kinetik enerji	5	11-30	dk	10-100	25-100
Potansiyel enerji	10000	0,3	10 sa.	20	0,5-3

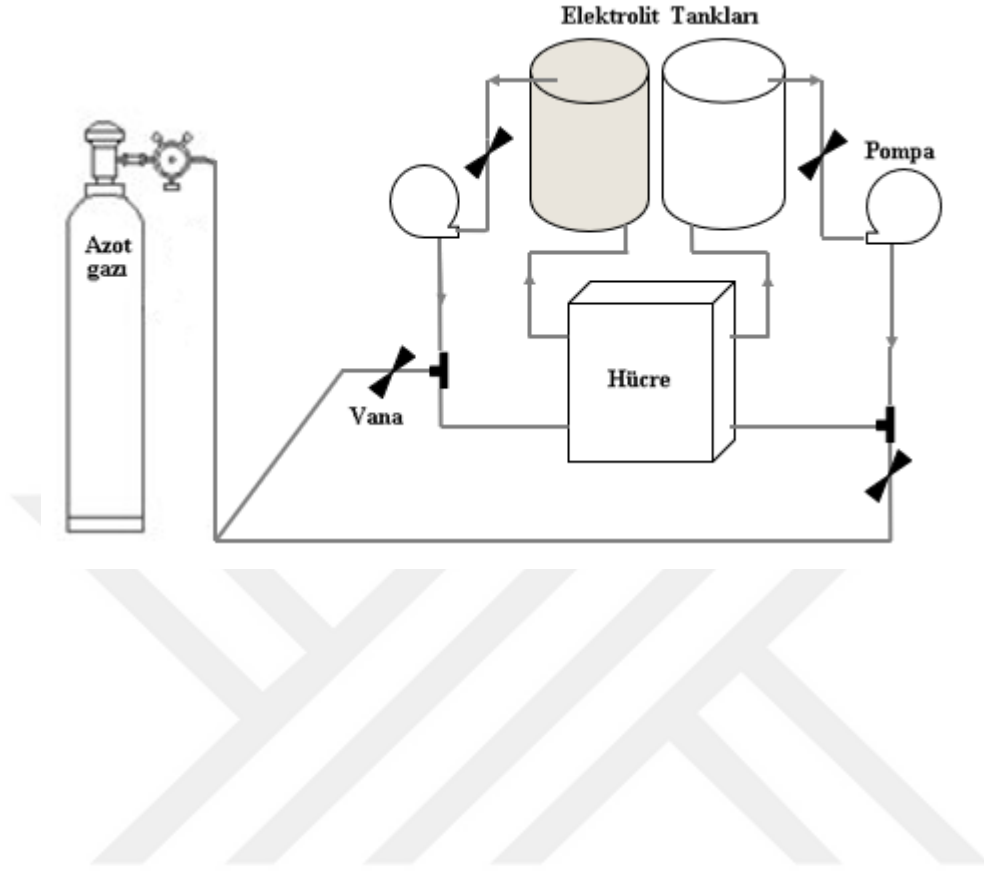
Veriler Alotto ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan alınmıştır (Alotto vd. 2014).

EK 2 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV)

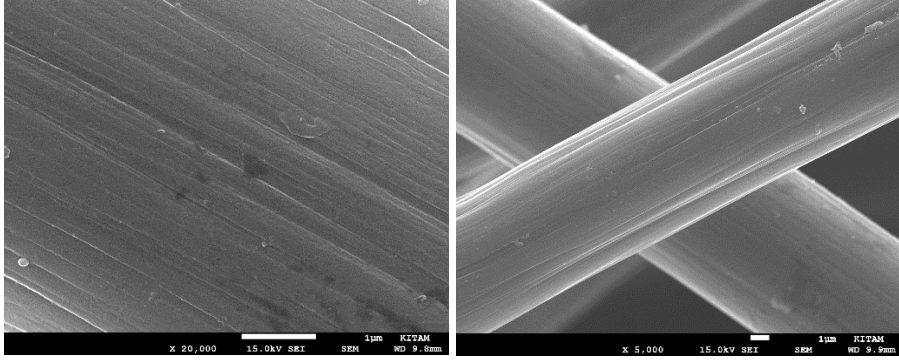
Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım değeri grafiği geçirildiğinde voltamogramlar elde edilmektedir. IUPAC ve US isimlendirmesine göre şekil tam tersi de olabilmektedir. Aşağıda US isimlendirmesine göre çizilmiş zaman-potansiyel (a) ve akım potansiyel (b) grafikleri verilmektedir. Ok yönünde incelendiğinde potansiyel pozitif değere kaydıkça yükseltgenme reaksiyonu başlamakya bu sebeple akım elde edilmektedir. Potansiyel daha pozitif olduğunda yüzeydeki R konsantrasyonu düşmekte ve yüzeye doğru olan akı (dolayısıyla akım) artmaktadır. Anodik akımın ($I_{p,a}$) gözlemlendiği nokta R bileşeninin difüzyonu ile ilgilidir. Yükseltgenmiş O bileşenini içeren yüzeydeki çözelti hacmi difüzyon tabakası olarak isimlendirilmektedir ve potansiyel pozitif kaydıka büyümektedir. Bu durum yüzeye R bileşeninin taşınımını yavaşlatmaktadır. Bu sebeple $I_{p,a}$ değerinin görüldüğü potansiyelde daha pozitif potansiyele gidildikçe R bileşeninin yüzeye difüzyonu azalmakta bu sebeple akım düşüşe geçmektedir. Dönüşümlü voltametriye belirlenen dönüş potansiyeline gelindiğinde potansiyel bu kez de negatife doğru taranmaktadır. Aynı davranış indirgenme için de geçerli olup aşağıda verilen akım-potansiyel (b) grafiği elde edilmiş olur (Elgrishi vd. 2017).



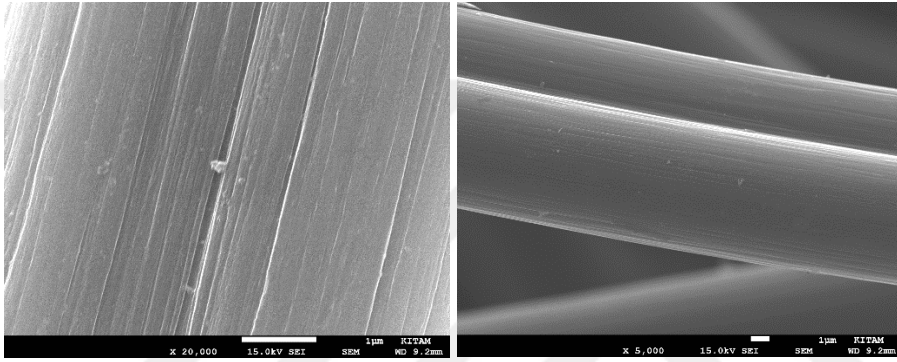
EK 3 DEMİR/KROM AKIŞ PİLİ ŞEMATİK GÖSTERİMİ



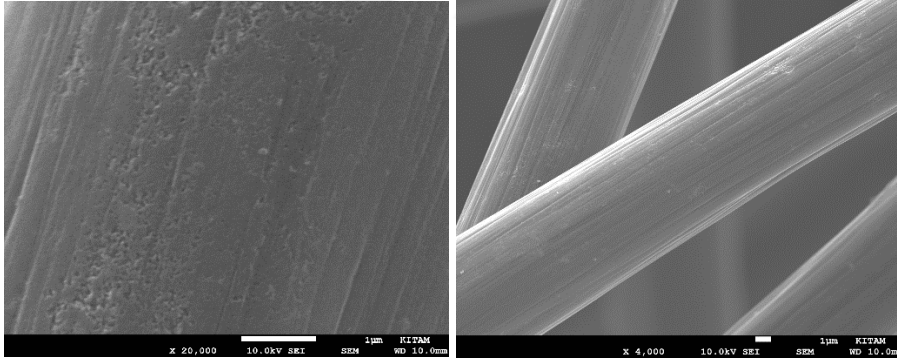
EK 4 PARLAK YÜZEY İÇİN SEM GÖRÜNTÜLERİ



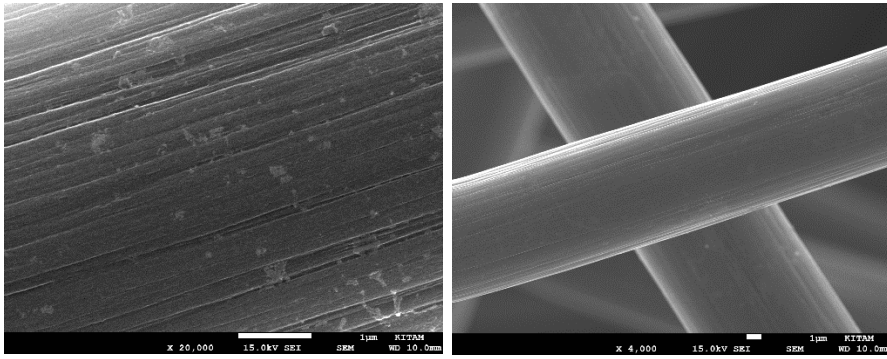
GF elektrotu



HF-GF elektrotu



Bi/GF@450C elektrotu

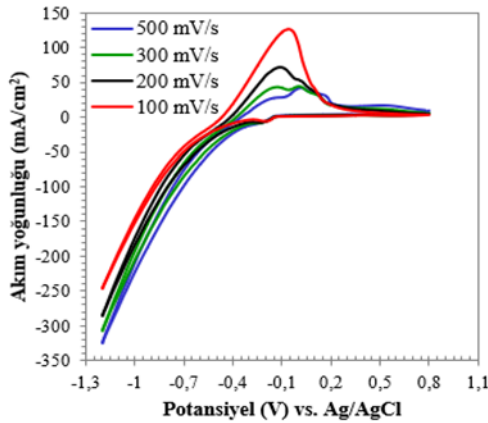
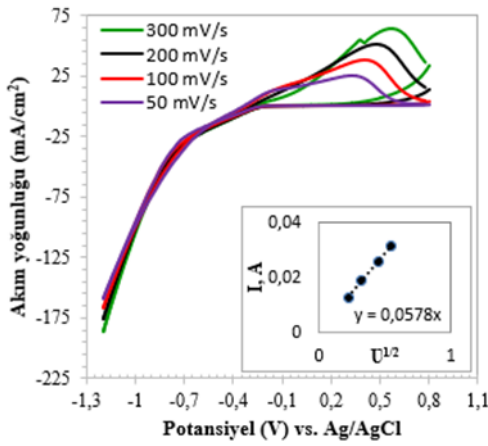
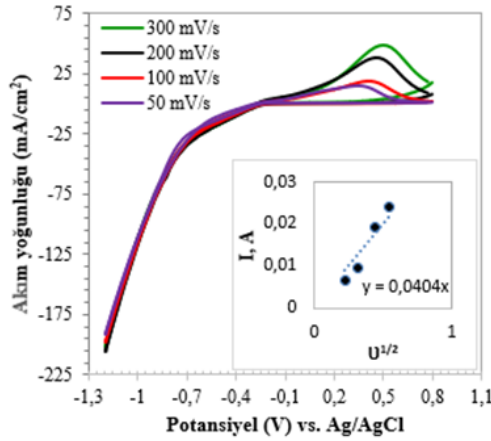


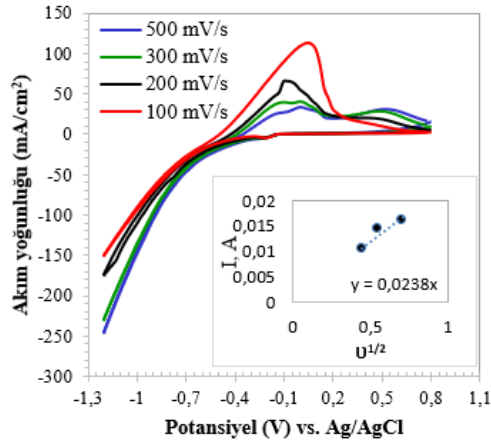
Bi/HF-GF@450C elektrotu

EK 5 XPS VERİLERİ LİTERATÜR TABLOSU

	C=C	C-C	C-O	C-OH	C=O
Yayın	Bağlanma Enerjisi, eV				
Zhou ve ark. 2007	284,6				
Wei ve ark. 2012	284,1	284,6	286,3		
Zhou ve ark. 2014	284,6	284,6		286,2 285,8	
Gao ve ark. 2013	284,6	285,1	286,0 286,4		287,7 288,2 531,0
Gonzalez ve ark. (2017)	(284,4 -284,6)	(285,5 -285,8)	(286,4-286,6)		(287,6 – 288,0)
Li ve ark. (2007)				(286,1 – 286,3) (531,2 – 531,6)	(287,3 – 287,6) (532,2 – 533,4)
Yue ve ark. (2010)	284,7	284,7	286,0		287,0 531,1
He ve ark. (2017)	284,4	285,1		286,2 531,6	288,3 532,8
Estevez ve ark. (2016)		285,0	285,9		287,4
Zhang ve ark. (2017)			284,7 285,1		531,1 286,0 287,0
Kabtanu ve ark. (2017)	284,4	285,3	286,6		531,8
	-OH	H-O-H	O=C-OH (karboksil)	>C=O (karbonil)	
Yayın	Bağlanma Enerjisi, eV				
Zhou ve ark. 2007	(532,3 – 532,8)	(536,0 – 536,5)	(290,5 – 291,2) (534,3 – 535,4)	(288,8 – 289,1)	
Wei ve ark. 2012			289,4		
Zhou ve ark. 2014			289,2	287,2	
Gao ve ark. 2013	532,6 532,2	534,2 533,9			
Gonzalez ve ark. (2017)			(288,7 – 289,0)		
Li ve ark. (2007)			(288,4 – 288,9)		
Yue ve ark. (2010)	532,7	534,2			
Estevez ve ark. (2016)			289,3		
Zhang ve ark. (2017)	532,7	534,2	288,9		
Kabtanu ve ark. (2017)	532,5	534,2	288,9	533,1	

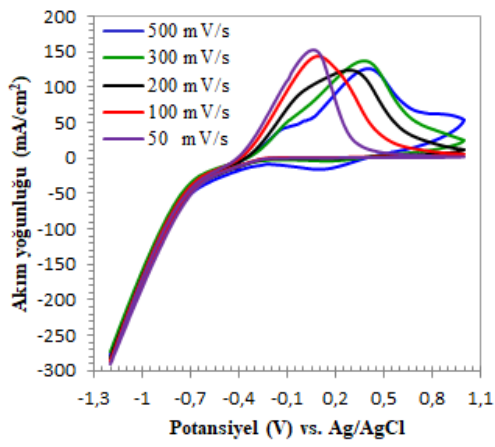
EK 6 FARKLI TARAMA HIZLARINDA ALINMIŞ VOLTAMOGRAMLAR



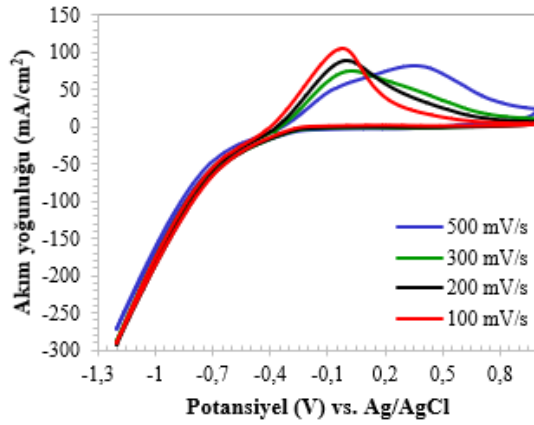


HF-GF elektrotu için 0,5 M Cr + 1 M HCl + 0,005 g Bi/cm² elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınmış voltamogramlar.

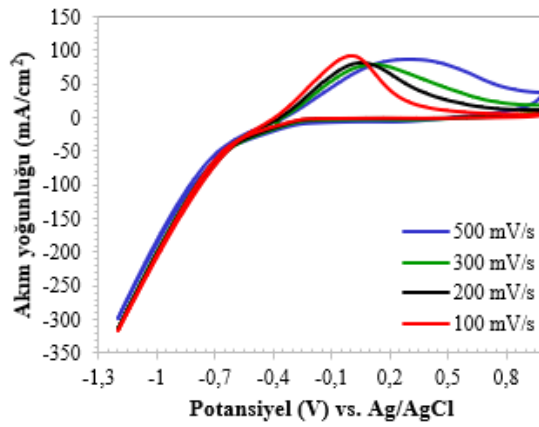
Difüzyon sabiti : $0,8 \times 10^{-6}$ cm²/s



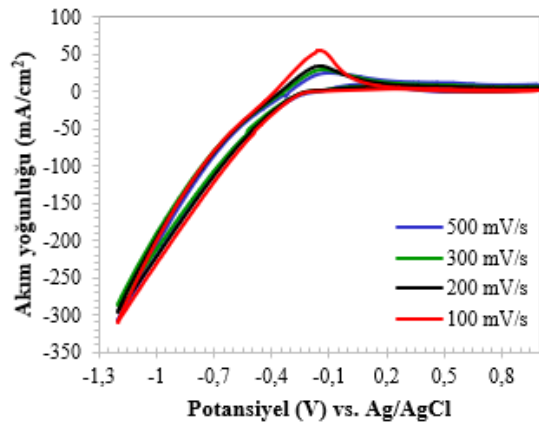
Bi/HF-GF@450C elektrotu için 0,5 M Cr + 1 M HCl elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınmış voltamogramlar.



Bi/HCMS1-GF elektrotu için 0,5 M Cr + 1 M HCl elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınmış voltamogramlar.



Bi/HCMS6-GF elektrotu için 0,5 M Cr + 1 M HCl elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınmış voltamogramlar.



Bi/HCMS10-GF elektrotu için 0,5 M Cr + 1 M HCl elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızları ile alınmış voltamogramlar

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Mukaddes Candan Karaeyvaz
Doğum Yeri :Gerede
Doğum Tarihi : 24.06.1991
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bolu İzzet Baysal Anadolu Lisesi (2009)

Lisans : Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği (2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ondokuz Mayıs Üniversitesi (2016-...)