T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEL TİPİ KURŞUN ASİT AKÜLERDE GRAFEN OKSİT ESASLI MALZEMELERİN KATKI MADDESİ OLARAK KULLANILMASI

Abdulmecit MANSUROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Mayıs, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEL TİPİ KURŞUN ASİT AKÜLERDE GRAFEN OKSİT ESASLI MALZEMELERİN KATKI MADDESİ OLARAK KULLANILMASI

Abdulmecit MANSUROĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 09.05.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer KOÇYİĞİT, Üye
Biruni Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Jel Tipi Kurşun Asit Akülerde Grafen Oksit Esaslı Malzemelerin Katkı Maddesi Olarak Kullanılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Abdulmecit MANSUROĞLU

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2020-4049 ve FOA-2020-3782 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

biricik nişanlıma

TEŞEKKÜR

Çalışma sürecinde her türlü yol gösterici olan, olumlu tavırlarıyla beni cesaretlendiren, bilgi birikimiyle çalışmam süresince farklı açılardan bakmamı sağlayan beraber çalışmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Metin GENÇTEN' e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışma süresi boyunca deneylerimi gerçekleştirdiğim Yıldız Teknik Üniversitesi Elektrokimya Laboratuvarı'nda yer alan tüm çalışma arkadaşlarım ve hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince yanımda olan aileme özellikle de sevgili annem, babam, kardeşim ve kuzenim İzel'e teşekkürü bir borç bilirim. Hayatımın her alanında olduğu gibi, tez çalışmamı hazırlarken de her aşamada bana yardımcı olan sevgili nişanlım Yağmur'a sonsuz teşekkür ederim.

Abdulmecit MANSUROĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 2
1.3 Hipotez ... 2
2 GENEL BİLGİLER 4
2.1 Enerji Depolama Sistemleri ... 4
2.2 Akü Sistemleri ... 4
2.3 Kurşun Asit Akü Sistemleri ... 5
2.4 Emniyet Subaplı Kurşun Asit Akülerin (VRLA) Kullanım Alanları ... 13
3 DENEYSEL YÖNTEM VE ÇALIŞMALAR 14
3.1 Kullanılan Hammadde ve Cihazlar ... 14
3.2 Jel Elektrolit Bileşeninin Hazırlanması ... 15
3.3 Elektrokimyasal Deneyler ... 16
4 SONUÇ VE ÖNERİLER 20
4.1 N- Katkılı Grafen Oksitin Sentezi ve Karakterizasyonu ... 20
4.2 N- Katkılı Grafen Oksit Miktar Optimizasyonu ... 23
4.3 N- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Süresi Optimizasyonu ... 27
4.4 N- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Hızı Optimizasyonu ... 32
4.5 N- Katkılı Grafen Oksitin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri ... 36
4.6 S- Katkılı Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu ... 37
4.7 S- Katkılı Grafen Oksit Miktar Optimizasyonu ... 40
4.8 S- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Süresi Optimizasyonu ... 45
4.9 S- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Hızı Optimizasyonu ... 49
4.10 S- Katkılı Grafen Oksitin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri ... 53
4.11 Cl- Katkılı Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu ... 54
4.12 Cl- Katkılı Grafen Oksit Miktar Optimizasyonu ... 56

4.13 Cl- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Süresi Optimizasyonu 59
4.14 Cl- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Hızı Optimizasyonu 62
4.15 Cl- Katkılı Grafen Oksitin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri 65
4.16 Genel Değerlendirme ve Öneriler 66
KAYNAKÇA **67**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **73**

SİMGE LİSTESİ

N-	Azot
R_S	Çözelti Direnci
Cl-	Klor
I_{COR}	Korozyon Akımı
E_{COR}	Korozyon Potansiyeli
S-	Kükürt
$mA.cm^{-2}$	Mili amper bölü santimetre kare
$mAh.cm^{-2}$	Mili amper saat bölü santimetre kare
H_2SO_4	Sülfürik Asit
R_{CT}	Şarj Transfer Direnci
W	Warburg Empedansı

KISALTMA LİSTESİ

AGM	Absorbed Glass Mat (Emdirilmiş Cam Elyaf)
ClGrOP	Chlorine Doped Graphene Oxide (Klor Katkılı Grafen Oksit)
CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametri)
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NGrOP	Nitrogen Doped Graphene Oxide (Azot Katkılı Grafen Oksit)
Ni-CadNikel Kadmiyum Piller	
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SGrOP	Sulfur Doped Graphene Oxide (Kükürt Katkılı Grafen Oksit)
VRLA	Valve Regulated Lead Acid Battery (Valf Ayarlı Kurşun Asit Akü)
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Grafen oksit içindeki aktif grupların gösterimi 3
Şekil 2.1 Gaston Plante ve ilk kurşun asit akünün tasviri 6
Şekil 2.2 Kurşun asit akünün yapısı 7
Şekil 2.3 Kurşun asit akülerin sınıflandırılması 8
Şekil 2.4 Varta marka AGM akü örneği 10
Şekil 2.5 Fumed silikanın Sol Jel durumları gösterimi 11
Şekil 2.6 Jel akünün kullanım alanlarının malzeme teknik bilgi formlarında gösterimi 14
Şekil 3.1 Zeiss Evo SEM cihazı 15
Şekil 3.2 Jelleşmiş elektrolitlerin EIS spektrumlarının takılması için bir eşdeğer devre modeli 19
Şekil 4.1 C1s XPS spekturumu 22
Şekil 4.2 N1s XPS spektrumu 22
Şekil 4.3 N katkılı grafen oksitin FT-IR spektrumu 23
Şekil 4.4 N katkılı grafen oksitin Raman spektrumu 23
Şekil 4.5 N katkılı grafen 5000X, 10000X, 30000X ve 50000X gibi farklı büyüklüklerde SEM Resimleri 24
Şekil 4.6 Farklı miktarlarda N katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan dönüşümlü voltamogramlar 26
Şekil 4.7 Farklı miktarlarda N katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan EIS spektrumları . 27
Şekil 4.8 Farklı miktarlarda N katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan tafel eğrileri 28
Şekil 4.9 Fumed silika bazlı jel elektrolit içermeyen ve N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit SEM görüntüleri 29
Şekil 4.10 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan voltamogramlar 30
Şekil 4.11 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan EIS spekturumları 31
Şekil 4.12 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri 32
Şekil 4.13 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan dönüşümlü voltamogramlar 34
Şekil 4.14 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları 35
Şekil 4.15 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri 36

Şekil 4.16 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit sisteminde dönüşümlü voltametri analizinden sonra 20000X büyüklüğünde kurşun elektrotların 180 dk ve 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan SEM görüntüleri 37

Şekil 4.17 Jelleşmemiş elektrolit, fumed silika bazlı jel elektrolit ve N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolite ait deşarj eğrileri 38

Şekil 4.18 S katkılı grafen 5000X, 10000X, 20000X ve 40000X gibi farklı büyüklüklerde SEM resimleri 39

Şekil 4.19 S katkılı grafen oksitin Raman spektrumu 40

Şekil 4.20 C1s XPS spekturumu..... 40

Şekil 4.21 N1s XPS spektrumu 41

Şekil 4.22 Farklı miktarlarda S katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan dönüşümlü voltamogramlar 43

Şekil 4.23 Farklı miktarlarda S katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan EIS spektrumları 44

Şekil 4.24 Farklı miktarlarda S katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan Tafel eğrileri..... 45

Şekil 4.25 Fumed silika bazlı jel elektrolit ve S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit SEM görüntüleri 46

Şekil 4.26 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan voltamogramlar..... 47

Şekil 4.27 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları 48

Şekil 4.28 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri 49

Şekil 4.29 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan dönüşümlü voltamogramlar..... 51

Şekil 4.30 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları 52

Şekil 4.31 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri 53

Şekil 4.32 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit sisteminde dönüşümlü voltametri analizinden sonra 20000X büyüklüğünde kurşun elektrotların 60 dk ve 250, 500, 750, 1000 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan SEM görüntüleri 54

Şekil 4.33 Jelleşmemiş elektrolit, fumed silika bazlı jel elektrolit ve S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolite ait deşarj eğrileri 55

Şekil 4.34 Cl1s XPS spekturumu 56

Şekil 4.35 C1s XPS spekturumu..... 56

Şekil 4.36 Cl Katkılı grafen oksit SEM görüntüsü..... 57

Şekil 4.37 Farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan dönüşümlü voltamogramlar 58

Şekil 4.38 Farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan EIS spektrumları 58

Şekil 4.39 Farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan Tafel eğrileri 59

Şekil 4.40 Fumed silika bazlı jel elektrolit ve Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit SEM görüntüleri 59

Şekil 4.41 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan voltamogramlar..... 61

Şekil 4.42 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları 62

Şekil 4.43 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri 62

Şekil 4.44 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan dönüşümlü voltamogramlar..... 64

Şekil 4.45 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları 65

Şekil 4.46 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri 65

Şekil 4.47 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit sisteminde dönüşümlü voltmetri analizinden sonra kurşun elektrotların 30 dk ve 250, 500, 750. 1000 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan SEM Görüntüleri 67

Şekil 4.48 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolite ait deşarj eğrisi..... 68

Şekil 4.49 Kullanılan elektrolit türüne bağlı olarak deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması 69

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Jel elektrolite eklenen heteroatom esaslı grafen oksit katkı maddeleri 3

Tablo 2.1 Kullanılan metal adına göre akü çeşitleri 5

Tablo 3.1 Kullanılan elekrolit türü ve uygulanan elektrokimyasal analizler 17

Tablo 4.1 N katkılı grafen oksit içermeyen ve farklı miktarda N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri..... 27

Tablo 4.2 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin farklı karıştırma sürelerinde R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri 31

Tablo 4.3 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri 35

Tablo 4.4 S katkılı grafen oksit içermeyen ve farklı miktarda S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri..... 44

Tablo 4.5 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin farklı karıştırma sürelerinde R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri 48

Tablo 4.6 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri 52

Tablo 4.7 Cl katkılı grafen oksit içermeyen ve farklı miktarda Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri..... 58

Tablo 4.8 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin farklı karıştırma sürelerinde R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri 61

Tablo 4.9 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri 64

ÖZET

Jel Tipi Kurşun Asit Akülerde Grafen Oksit Esaslı Malzemelerin Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

Abdulmecit MANSUROĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Günümüz bilgi toplumlarının enerjiye olan bağımlılığının her geçen gün artması enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı da arttırmaktadır. Bu alanda elektrik enerjisinin kimyasal formda depolanmasına olanak tanıyan kurşun asit aküler önemli bir enerji depolama sistemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, kurşun asit akü sistemlerde yaygın bir kullanım alanı bulan fumed silika esaslı jel elektrolit sistemi üzerinde çalışmış ve bu systemin performansını arttırmak amacıyla jel elektrolit bileşenine heteroatom katkılı grafen oksit esaslı malzemeler katkı maddesi olarak eklenmiştir. Elde edilen jel elektrolitlerin elektrokimyasal karakterizasyonlarında dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemlerinden faydalanılmıştır. Korozyon testleri ile kurşun elektrotun farklı elektrolit sistemlerindeki korozyon davranışları incelenmiştir. Elektrotların yüzey morfolojisindeki değişimler ise taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrolit sistemlerinde deşarj kapasiteleri 20 $mA.cm^{-2}$ şarj deşarj yoğunluğunda sulu elektrolit, katkısız fumed silika, fumed silika +N katkılı grafen oksit, fumed silika +S katkılı grafen oksit ve fumed silika +Cl katkılı grafen oksit için sırasıyla 0.70 $mAh.cm^{-2}$, 16 $mAh.cm^{-2}$, 33 $mAh.cm^{-2}$, 29.5 $mAh.cm^{-2}$ ve 42 $mAh.cm^{-2}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, heteroatom katkılı grafen grafen oksit esaslı malzemelerin fumed silika ile iyi bir

kombinasyon oluşturduğunu göstermiştir. Bu durum, jel tipi kurşun asit akülerin performanslarının önemli ölçüde artmasını sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, heteroatom katkılama, elektrot, jel elektrolit.

ABSTRACT

Use Of Graphene Oxide Based Materials As Additives İn Gel Type Lead Acid Batteries

Abdulmecit MANSUROĞLU

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Metin GENÇTEN

Increase the dependence of today's information societies on energy increases the need for energy storage systems. Lead acid battery, which allow the storage of electrical energy in chemical form in this area, is an important energy storage system. In this study, fumed silica-based gel electrolyte system, which is widely used in lead acid battery systems, was studied and heteroatom-doped graphene oxide-based materials were used as additives to the gel electrolyte component to increase the performance of this system. The electrochemical characterization of the prepared electrolyte systems was done by using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion behavior of lead electrodes in different electrolyte systems were investigated by corrosion tests. Changes in the surface morphology of electrodes were characterized by the scanning electron microscope. The discharge capacities of the aqueous electrolyte, pure fumed silica, fumed silica+N doped graphene oxide, fumed silica+S doped graphene oxide and fumed silica+Cl doped graphene oxide are 0.70 $mAh.cm^{-2}$, 16 $mAh.cm^{-2}$, 33 $mAh.cm^{-2}$, 29.5 $mAh.cm^{-2}$ and 42.2 $mAh.cm^{-2}$, respectively at 20 $mA.cm^{-2}$ charge discharge density. The results showed that heteroatom-doped graphene oxide-based materials combine well with fumed silica. This has enabled the performance of gel VRLA to increase significantly.

Keywords: Graphene oxide, heteroatom-doped, electrode, gel electolyte.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İnsanlığın enerji ve bilgi teknolojileri yönünden gelişimi gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Günlük yaşamımızda kullandığımız ve insanlığa kolaylık sağlayan pek çok yeniliğin, cihazın ve teknolojik gelişmenin sorunsuz biçimde kullanılması için enerjiye ve enerjinin farklı formlarına ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Günümüzde enerji üretim kaynağı olarak karbon esaslı olan doğal gaz, petrol, kömür gibi geleneksel enerji kaynaklarının kullanımına devam edilse de öngörülen yakın gelecekte bu kaynakların tükenecek olması enerji arzının devamlılığı konusunda soru işareti teşkil etmektedir [2]. Bahsedilen mevcut kaynakların bulunabilirlik sorunu dışında, çevreye verdiği zararlarda düşünüldüğünde kullanımının insanlık açısından sorun yarattığı daha net görülmektedir. Bu noktada rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları önemli alternatifler ve sürdürülebilir enerji kaynakları olarak karşımıza çıkmaktadır [3]. Bu kaynakların var olan en büyük problemi ise üretiminde ihtiyaç duyduğu parametreler yönünden süreksiz olmalarıdır. Yani güneş enerjisiyle enerji üretmek için güneş ışığına, rüzgâr enerjisi üretmek için rüzgâr kaynağına ihtiyaç duyulmasıdır [4]. Süreksizliği gidermek açısından, elde edilen enerjinin verimli şekilde depolanması ve ihtiyaç halinde yeniden kullanılması önem arz etmektedir. Bu amaçla yüksek verimde enerjinin depolanmasına olanak sağlayacak pil sistemlerinin geliştirilmesi önemli bir konu haline gelmektedir. Pil sistemleri arasında ise kurşun asit akü sistemleri yaygın kullanımı ile karşımıza çıkmaktadır [5].

Kurşun asit akü sistemleri uzun süreden beri süre gelen bir kullanıma ve geçmişe sahiptir. Bu sistemler, düşük maliyetleri, emniyetli olmaları ve yüksek enerji yoğunlukları ile elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında önemli bir konuma sahiptir [6]. Özellikle modern teknoloji ile modifiye olmuş jel elektrolit içeren kurşun asit aküler; yüksek güç yoğunluğuna ve düşük iç dirence sahip olmaları, ekstrem hava şartlarında bile çalışabiliyor olmaları, sistemde emdirilmiş halde bulunan elektrolitin dökülmesinin gözlenmemesi, yüksek şarj etkinliğinin olması, görece yüksek kapasitesi ve maliyet yönünden diğer enerji depolama sistemlerinden iyi olması sebebiyle öne çıkmaktadır [7].

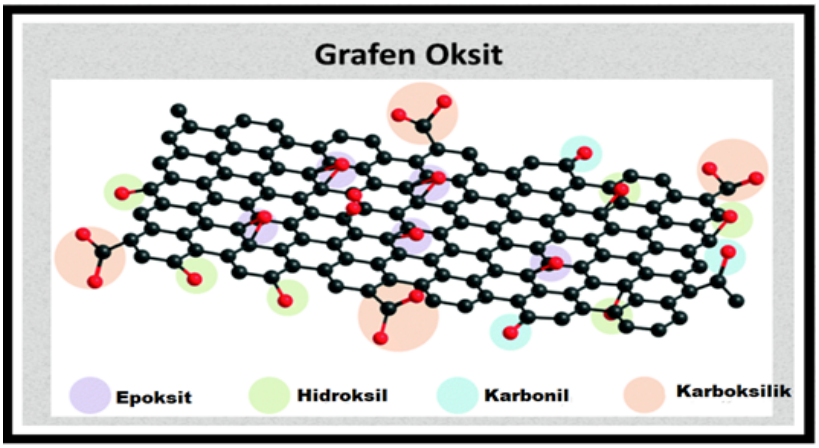
Kurşun asit akülerin üstün özelliklerine rağmen gelişen ve değişen teknoloji bu sistemlerin performanslarının daha da artırılması noktasında gereksinimi ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeple, özellikle jel tipi kurşun asit aküler için yeni nesil katkı maddeleri kurşun asit akülerin performanslarının artırılması noktasında önem arz etmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Kurşun asit akülerin diğer akü türlerine göre üstün özellikleri olmasına rağmen değişen dünya ve buna bağlı gereksinimlerinden dolayı performanslarının artırılması önemli konu haline gelmektedir. Kurşun asit akülerin jel elektrolit bileşenlerinde yaygın olarak fumed (dumanlı) silika kullanılmaktadır. Ancak sadece dumanlı silika kullanılması durumunda oluşan jelin hızlı katılaşması ve jelin kararlılığının düşük olması özellikle akünün doldurulması ve sistemin verimli bir şekilde kullanılması konusunda önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu duruma ek olarak, jel ajanı olarak sülfürik asit çözeltisine fumed silika eklendiğinde elektrolit sisteminin iç direncinde artış meydana gelmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde ise jel elektrolit bileşenine eklenen katkı maddeleri ile jel kararlılığı, kapasitesi, şarj-deşarj süresi gibi önemli parametrelerde iyileştirme yapılabildiği görülmüştür. Bu çalışma kapsamında, literatürde ilk defa jel tipi kurşun asit akülerin elektrolit bileşeni için kullanılacak olan heteroatom katkılı grafen oksit esaslı katkı maddeleri ile kurşun asit akülerde jel elektrolit bileşeninin elektriksel direnci önemli ölçüde düşürülerek jel tipi kurşun asit akülerin performanslarının arttırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma ile kurşun asit akülerin jel elektrolit bileşenine Yücel Metodu kullanılarak hazırlanan farklı heteroatom; azot (-N), kükürt (-S) ve klor (-Cl) içeren grafen oksit tozlar jel elektrolit bileşeninde katkı maddesi olarak kullanılmıştır (Tablo 1.1). Bu sayede hidrolize olmuş silika partikülleri ile grafen oksit yüzeyindeki aktif grupların etkileşmesiyle üç boyutlu jel yapıların oluşturulması sağlanarak jel sistemlerin şarj deşarj kapasiteleri arttırılmıştır (Şekil 1.1). Ek olarak grafen oksit katkısıyla birlikte jel sistemin iletkenliği daha da artmış bu sayede sistemin iç direncinde meydana gelen düşüşe paralel olarak genel performansında önemli bir oranda artış gözlemlenmiştir.



Şekil 1.1 Grafen oksit içindeki aktif grupların gösterimi

Tablo 1.1 Jel elektrolite eklenen heteroatom esaslı grafen oksit katkı maddeleri

KULLANILAN JEL ELEKTROLİT TİPİ	**EKLENEN KATKI MADDESİ**
Fumed silika bazlı jel elektrolit	Azot katkılı grafen oksit
Fumed silika bazlı jel elektrolit	Kükürt katkılı grafen oksit
Fumed silika bazlı jel elektrolit	Klor katkılı grafen oksit

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji maddelerin, sistemlerin, cisimlerin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanır. Gelişen teknolojinin de etkisiyle insanların artan ihtiyaçlarına bağlı olarak enerjiye olan bağımlılık da her geçen gün daha da artmaktadır. Günümüzde enerjiye olan bağımlılık büyük oranda klasik enerji kaynakları olarak bilinen kömür, doğal gaz ve petrol vb. kaynaklarından karşılanmaktadır ancak bu kaynakların yanında yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi gibi kaynaklarda her geçen gün hayatlarımızda daha fazla yer almaktadır [2, 3, 4].

Günümüz bilgi toplumlarının enerjiye olan bağımlılığının artması sebebiyle enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacında artması kaçınılmazdır. Enerji sistemlerinden elde edilen enerji genellikle elektrik enerjisi olarak tüketilmektedir. Bu sebeple elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan ve ihtiyaç duyulması halinde elektrik enerjisi olarak kullanımına olanak veren akü sistemleri enerji depolama sistemleri içerisinde en yaygın kullanımı olan sistemler olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2 Akü Sistemleri

Akü, elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan ve ihtiyaç duyulması halinde elektrik enerjisi olarak kullanımına olanak veren enerji depolama sistemidir. Akü sistemleri, içeriğinde kullanılan metal cinslerine bağlı olarak kurşun asit, lityum, nikel kadmiyum gibi çeşitlere ayrılır (Tablo 2.1). Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin depolanması için lityum iyon piller ve redoks akışlı piller diğer pil türleri gibi kullanılabilsede, yine de önemli sınırlamalar mevcuttur. Lityum iyon pillerde, lityumun nadir bulunan bir element olması ve bu pillerin patlama riskleri olması, bu pillerin yenilenebilir enerji uygulamalarında kullanılmasını engellemektedir. Redoks akışlı piller, nispeten uzun çevrim ömürleriyle kullanılabilsede, ticari kullanım için henüz ekonomik değildir [6,7]. Tüm bu durumların ışığında günümüzde en yaygın kullanılan akü sistemi kurşun asit akümülatörleridir. Kurşun asit akü sistemleri temel olarak kuru ve sulu olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [5]. Sulu akülerin en yaygın kullanılan türleri starter akü olarak

bilinen klasik tipteki otomobil aküleridir. Sulu akü sistemlerinde tüm iç kısımlar sülfürik asit içeren sıvı bir elektrolit ile kaplıdır [1, 12, 34]. Kuru akülerin elektrolit teknolojileri klasik tipi sulu akülere göre önemli farklılıklar gösterir. İngilizce VRLA akü olarak da adlandırılan sübap ayarlı kurşun asit aküler ise elektrolitin immobilizasyonu teknolojisine göre AGM (elektroliti seperatörlere emdirilmiş) ve JEL-VRLA aküler olarak ikiye ayrılmaktadır.

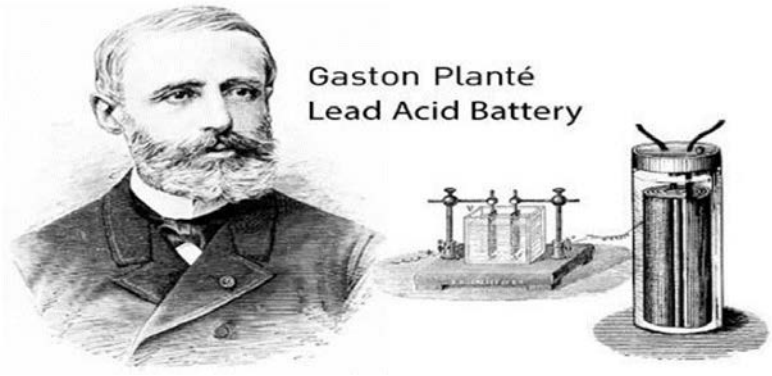
Tablo 2.1 Kullanılan metal adına göre akü çeşitleri

KULLANILAN METAL ADINA GÖRE AKÜ ÇEŞİTLERİ
Kurşun asit akü sistemleri
Lityum iyon akü sistemleri
Nikel metal hidrür akü sistemleri
Nikel kadmiyum akü sistemleri
Nikel demir akü sistemler,

2.3 Kurşun Asit Akü Sistemleri

Pil türleri arasında kullanımı en yaygın olan akü çeşidi kurşun asit akülerdir. 1860 yılında Gaston Plante, kurşun asit akünün keşfini gerçekleştirmiştir. Gaston Plante seyreltilmiş sulu sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki özdeş elektrot arasındaki kutuplaşmayı incelemiştir [34]. Elektrot türü olarak gümüş, kurşun, kalay, bakır, altın, platin ve alüminyum kullanan ve arasındaki farkı inceleyen Plante, kullanılan elektrot türüne bağlı olarak içlerinden geçen elektrik akımı ve hücrelerin ters akım jeneratörü haline gelmesiyle hücrelerin farklı seviyelerde polarize olduğunu tespit etmiştir. Gaston Plante, lastik şeritlere ayrılmış ve %10 sülfürik asit içeren çözeltiye daldırılmış kurşun plakalara sahip bir hücreden akan ikincil akımın diğer tüm türlere göre daha büyük olduğunu olduğunu tespit etmiştir. Dolayısıyla bu hücre türünü en yüksek hücre gerilime sahip hücre türü olarak belirlemiştir [34]. Gaston Plante, 26 Mart 1860’ da paralel bağlanmış dokuz hücreden oluşan ilk şarj edilebilir kurşun asit aküyü göstermiştir (Şekil 2.1). Bu

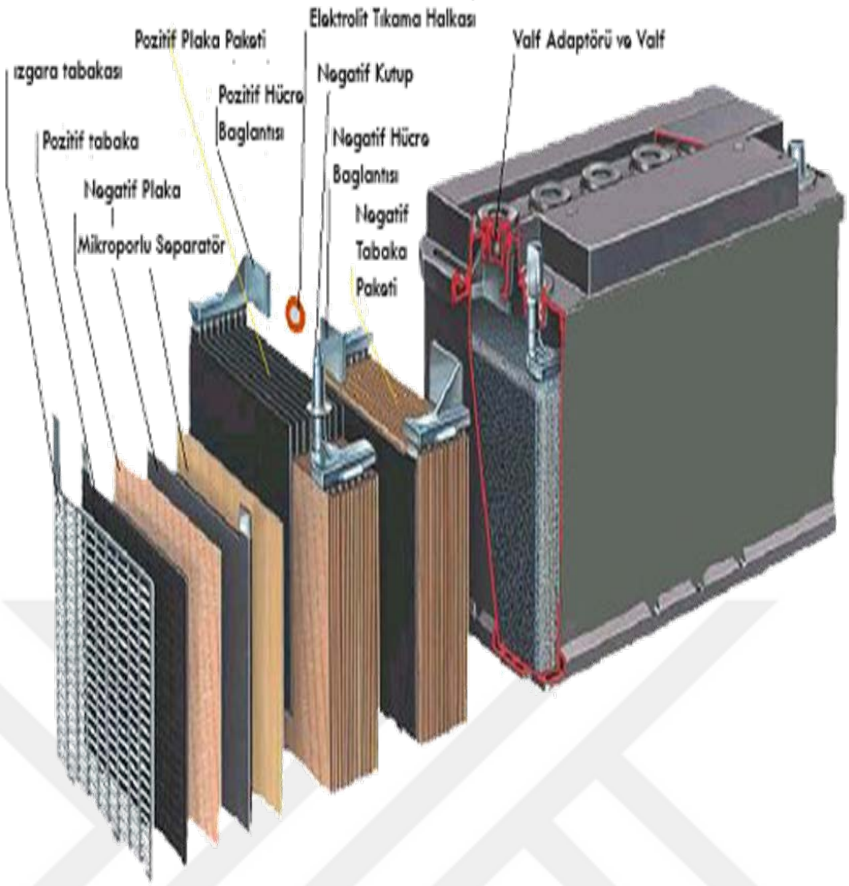
tarihten itibaren kurşun asit aküler elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri alanında önemli bir yere sahip olmuş ve gelişen teknoloji ile birçok farklı uygulama alanında kullanım alanı bulmuştur.



Şekil 2.2 Gaston Plante ve ilk kurşun asit akünün tasviri

2.3.1 Kurşun Asit Akülerin Yapısı

Keşfedildikleri günden bu yana teknolojiye paralel olarak kurşun asit akülerde önemli şekilsel değişiklikler geçirmiştir. Ancak akü sistemindeki temel mantık ve elektrokimyasal reaksiyonlar değişmemiştir. Enerjinin elektrokimyasal formda depolanmasını mümkün kılan bu sistemler esas olarak elektrot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşurlar. Sistemin yapısında negatif elektrotta metalik kurşun, pozitif elektrotta kurşun oksit kullanılmaktadır (Şekil 2.2). Sulu sistemlerde elektrolit olarak ise kütlece %30-40 aralığında sülfürik asit içeren çözelti tercih edilmektedir [12, 35].



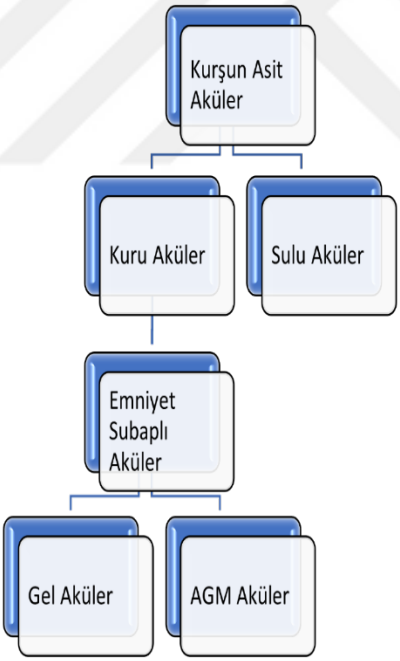
Şekil 2.2 Kurşun asit akünün yapısı

%0,4tif elektrotta aktif madde çok gözenekli bir yapıya sahip olan kurşun (IV)oksittir. Negatif madde ince olarak bölünmüş kurşundur [10]. Elektrolit seyreltik sülfürik asittir [10, 11]. Deşarj sırasında HSO_4^- iyonları negatif elektrota doğru hareket eder ve reaksiyon sonucunda elektrot yüzeyinde kurşun sülfat oluşur. Pozitif elektrotta ise kurşun dioksit elektrolitte bulunan iyonlar ile reaksiyona girerek kurşun sülfat kristalleri ve su oluşturur [34, 35]. Her iki elektrotta da kurşun zayıf bir iletken olan kurşun sülfata dönüşür ve bu süreç devam ettikçe de elektrolit derişimi azalma eğilimi gösterir. Kurşun asit akülerdeki elektrotlarda gerçekleşen deşarj reaksiyonları tersinirdir ve şarj reaksiyonları sırasında sülfatlaşma süreci tersi yönde işler. Hücreler yeterli şarj seviyesine ulaştıkça, elektrotlar kademeli olarak kurşun dioksit ve kurşuna dönüşür ve sülfat konsantrasyonu artar buna bağlı olarak da elektrolitin özgül ağırlığı artar [25]. Bu sistemlerin aşırı şarja maruz kaldıkları durumda ise elektrolit hidrojen ve oksijene elektroliz edildiğinden sistemde su kaybı gözlenir. Ancak aşırı gerilim oluşma olasılığı, yük gerilimi kontrol edilerek su kaybının yönetilebilmesi için yeterince yüksektir. Sulu aküler için doğru ızgara alaşımlarının ve şarj parametrelerinin seçilmesi su kaybını çok düşük seviyeye

indirmektedir. Bu nedenle pil bakımı için zaman zaman su takviyesi yapılması gerekir [12,13]. Bununla birlikte, sızdırmaz bir hücre tasarlanarak elektrolitin emici bir cam mat (AGM) ayırıcıda immobilize hale getirileceği gibi ince dağılmış bir jelleşmeyle plakalar arasındaki kanallar arasında dağıtılması ile elektrolit sistemleri oluşturulabilmektedir. Hem AGM tipi akülerde hem de Jel tipi akülerde akünün aşırı şarjı sırasında oluşan oksijen sistem içerisinde tutularak yeniden su oluşturacak şekilde tepkimeye girer ve bu sayede sistemde su azalması gerçekleşmez. Bu tür hücrelere sahip piller, önceden belirlenmiş bir iç basınçta hücreden gaz salan, ancak çevreden hücreye hava girmesini önleyen tek yönlü bir valfe sahip oldukları için emniyet subaplı kurşun asit aküler (VRLA) olarak adlandırılır [34].

2.3.2 Kurşun Asit Akülerin Sınıflandırılması

Kurşun asit aküler genel olarak kuru ve sulu aküler olarak iki çeşittir. Emniyet subaplı aküler olarak da isimlendirilen kuru aküler elektrolitin immobilize edilmesi şekline göre Jel ve AGM aküler olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Kurşun asit akülerin sınıflandırılması

2.3.2.1 Sulu (Bakımlı) Aküler

Bakımlı aküler olarak adlandırılan sulu aküler de elektrotların daldırıldığı elektrolit çözeltisi sulu sülfürik asittir. Bu tarz akülerde aşırı şarj durumunda plakalarda oksijen ve hidrojen açığa çıkmaktadır. Oluşan bu gazların sistemden direkt olarak atılmasından

kaynaklı olarak elektrolit miktarı zamanla azalır ve dolayısıyla elektrolit ile temas yüzeyinde de azalma gözlenir [35]. Bu durumda aküde aşırı ısınmaya sebep olur ve akü performansı düşerek akünün ömrü azalır. Bundan dolayı sürekli elektrolite yenilenme gerekmektedir. Sürekli bakım gerektiren bu durum sulu akülerin bakımlı aküler olarak isimlendirilmesine yol açmıştır.

2.3.2.2 Kuru (Bakımsız) Aküler

Günümüzde enerji depolama sistemleri ve akü teknolojisinde öne çıkan akü türü emniyet subaplı kurşun asit akü (VRLA) teknolojisidir. Günümüz teknolojisiyle birlikte gelişen ve gelişmekte olan bu akü türünün, uzun ömürlü olması, bakıma ihtiyaç duymaması ve diğer pil sistemlerine göre görece yüksek performansa sahip olması nedeniyle kullanımı oldukça yaygındır [15].

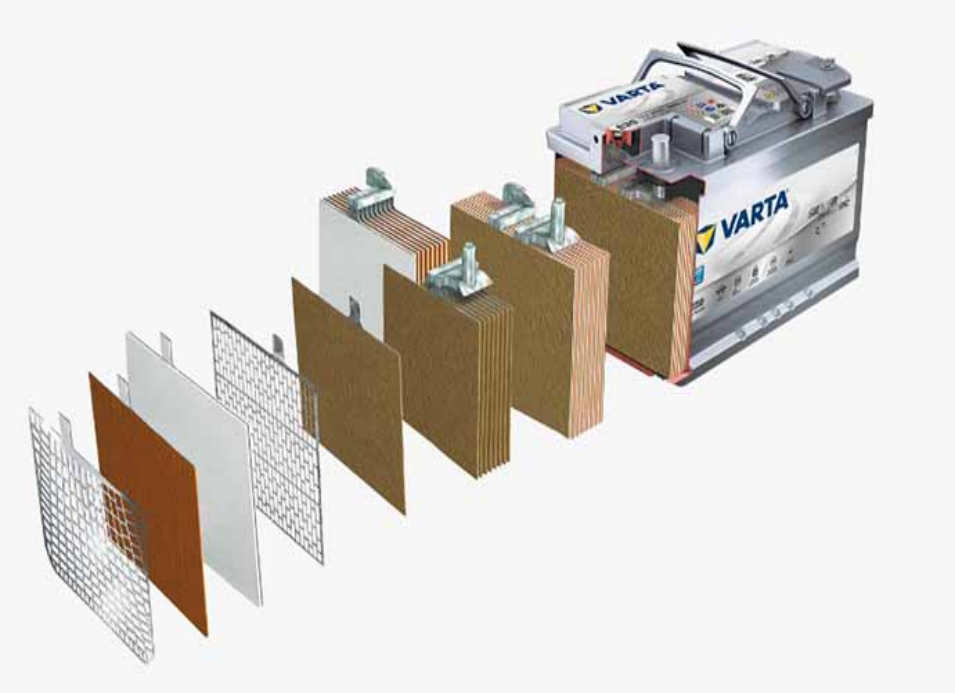
VRLA akü sistemleri rekombinant pillerdir. Yani pozitif plakalarda oluşan oksijen, negatif plakalarda hidrojen ile büyük ölçüde reaksiyona girerek suyu oluşturur [31]. Bu sayede VRLA tipi akülerde su hücreden salınmak yerine, dönüşüme tabi tutulur. Böylece, VRLA aküler neredeyse tüm aktif materyali su kaybı olmadan dönüştürmek için yeterince aşırı şarja tabi tutulabilirler ve bu süreçte elektrolit eklemesi gibi bir bakıma gerek duymazlar [27, 31].

VRLA tipi kurşun asit akülerde bir emniyet basınç tahliye valfi bulunur. Basınç tahliye valfi iç basıncı korur ve bu durum gazları hücre içinde difüzyonun gerçekleşmesi için yeterince uzun tutarak rekombinasyona yardımcı olur [36, 37]. Valf, hidrojen oluşum hızının tehlikeli derecede yüksek olması durumunda bir güvenlik özelliğidir. Valf etkinleştirilirse, fazla miktarda hidrojen havalandırma yoluyla veya plastik kap aracılığıyla atmosfere salınır [34]. VRLA akülerinde, hücre yalnızca yüzeyleri kaplamaya yetecek kadar elektrolitle doldurulur ve bu sistemlerde elektrolit ya ayırıcı malzeme içinde emilir ya da bir jel içinde etkisiz hale getirilir. Bu durum, rekombinasyon reaksiyonlarını desteklemek için gerekli olan plakalar arasında homojen gaz transferine izin verir [6,7]. VRLA pilinin kapasitesi, pozitif plaka veya pozitif aktif malzeme miktarı ile sınırlıdır [34].

2.3.2.3 AGM Aküler

Elektrolit, emici bir cam mat (AGM) ayırıcı veya bir jel elektrolit kullanılarak hareketsiz hale getirilebilir. AGM, mikro cam elyaflardan üretilmiştir. AGM, pozitif ve negatif elektrotlar ve ayrıca elektrolit rezervuarı arasında bir ayırıcı görevi görür [34]. Elektrolitin

bu şekilde immobilize hale getirildiği akü sistemlerine AGM tipi kurşun asit aküler denir. AGM pil teknolojisi yüksek kimyasal kararlığı, sıcak havada çalışmaya uyumu ve titreşime dayanıklılığı sayesinde hem deniz helikopterlerinde hem de savaş uçaklarında kullanılan pahalı Ni-Cad pillere karşı önemli bir alternatif olarak geliştirilmiştir [4]. AGM tipi kurşun asit akülerde çok ince cam elyaflar, hücreler üzerinde ömürleri boyunca yeterli elektroliti tutacak kadar yüzey alanını arttırmak için bir mat halinde dokunur. İnce cam matı oluşturan lifler, içinde bulundukları asidik elektroliti emmez veya ondan etkilenmez [35, 36, 37]. Tüm AGM aküleri, performans açısından geleneksel sulu kurşun asit akülere göre önemli performans avantajlarına sahiptirler.

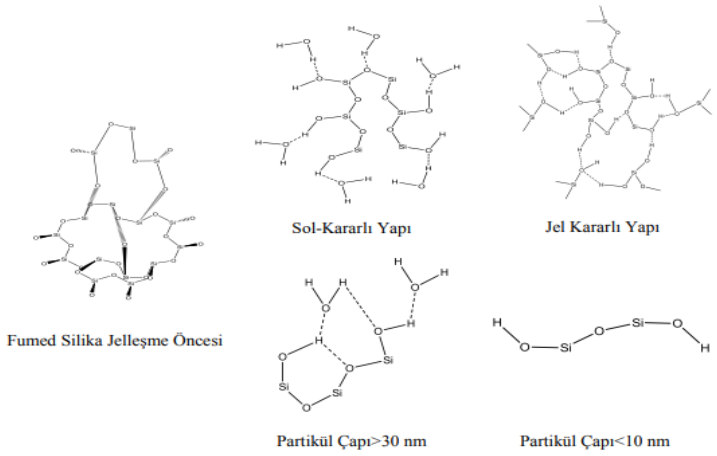


Şekil 2.4 Varta marka AGM akü örneği

2.3.2.4 Jel VRLA Aküler

Jel tipi kurşun asit akülerde sülfürik asit, jel ajanı kullanılarak oluşturulmuş jel elektrolit sistemi içerisinde immobilize edilmiştir. Bu sistemlerde jel ajanı olarak kollodial silika, fumed silika ve bazı inorganik tarzda siloksanlar kullanılabilmektedir. Ancak fumed silika, sunduğu yüksek tiksotropi ve üç boyutlu jel oluşturma kabiliyeti sebebiyle diğer sistemlere göre önemli avantajlar barındırmaktadır. Bu sebeple, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak Jel tipi VRLA akülerde fumed silika jel ajanı olarak kullanılmaktadır. Jel oluşumu için gereken üç boyutlu ağsı yapının elemanları elektrolit

ve dumanlı silikadır. Oluşan üç boyutlu yapıda elektrolit hapsolmakta ve jel elektrolit sistemini oluşturmaktadır [5]. Fumed silikanın dağılması sonucunda silanol grupları zayıf hidrojen bağları oluşturmaktadır. Silikaların çapı ile ilişkili olarak kuvvetli hidrojen bağları var ise sistemde sol oluşmaktadır ve silanolde zayıf hidrojen bağları bulunuyor ise jel sistemi ortaya çıkmaktadır [5, 11]. Su molekülü ile silanol grubu arasında güçlü bir bağ varsa silanol yüzeyinde su tabakası oluşur ve sol sistemi ortaya çıkar. Sistemin oluşturacağı sol veya jeli ortaya çıkaracak en önemli parametre var olan hidrojen bağı kuvveti ve dolayısıyla silanol gruplarının çapıdır [26]. Eğer fümed silikanın çap büyüklüğü 30 nm'den büyük ise hidrojen bağları kuvvetli olur ve yüzeyde tabaka halinde su oluşumu gözlenir. Eğer 10 nm'den küçük ise izole silanol grupları oluşur ve zayıf hidrojen bağları ile ağsı yapının oluşumunu sağlayarak jel oluşumunu gerçekleştirir (Şekil 2.5) [8, 26].



Şekil 2.5 Fumed silikanın Sol Jel durumları gösterimi

Jelleşmiş elektrolitin oluşturulmasıyla iyi üç boyutlu ağ yapıları, iyi tiksotropi ve yüksek kapasite gibi avantajlarından dolayı dumanlı silika jel ajanı olarak kullanılmaktadır [6,7]. Ancak elektrolit içinde dumanlı silika kullanılması elektrolitin iletkenliğini azaltır. Ayrıca Jel VRLA akünün performansı, jelin aküye doldurulma sürecinden doğrudan etkilenir. Bu durum, jel elektrolitin yapısı ve jelleşme süresi ile ilgilidir. Literatürde fumed silika bazlı jel elektrolitin iletkenliğini, jel yapısını (katılaşma olmadan kolay doldurma işlemi) ve stabilitesini artırmak için bazı katkı maddeleri kullanılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda boehmit, gibsit, alümina, bor oksit ve titanyum oksit kullanılmıştır [9, 14, 28, 29]. Bunların dışında jelleşmiş elektrolit için bir katkı maddesi olarak poliakrilamid kullanılmış ve jelleşmiş iletkenliğin artmasıyla pilin performansını iyileştirmiştir [24].

Poliaspartat kullanımıyla ise elektrot yüzeyinde kurşun sülfat kristalleri oluşma hızı azalmış ve yine elektrolitin performansı önemli ölçüde artırılmıştır [6,7]. Bir diğer çalışmada ise propantriol kullanımı ile jel elektrolitte redoks pik akım yoğunluğu önemli ölçüde artırılarak pilin performansı artırılmıştır [24]. Literatürden de anlaşılacağı üzere jelleşmiş sistemin iletkenliği arttıkça pilin performansı artmıştır. Bu nedenle, jelleşmiş sistem için katkı maddesi olarak yeni nesil katkı maddelerinin üretilmesi ve kullanılması önem arz etmektedir. Bu noktada çağımızın mucizevi iki boyutlu malzemelerinin keşfedilen ilk türü olan grafen esaslı malzemeler önemli bir potansiyel bulundurmaktadır. Grafen bazlı malzemelerin kullanılması, sistemin jelleşme süresini ve iletkenliğini artırabilir. Özellikle hetero atom katkılı grafen oksit hidrolize fumed silika parçacıkları ile etkileşime girerek üç boyutlu jel iskeletinin kararlılığının artırılmasını sağlayabilecektir [39].

Grafen, ana yapısında sp^2 hibritleştirilmiş karbon atomlarından oluşan iki boyutlu bir malzemedir [22]. Grafen bazlı malzemeler şaşırtıcı fiziksel, kimyasal ve termal özelliklere sahip olduğundan, birçok farklı disiplinde geniş bir uygulama alanı bulurlar. Özellikle grafen oksit olarak bilinen oksijenleşmiş grafenin formu, hidroksil, karboksilik asit ve epoksi gibi fonksiyonel grupları ile büyük bir kimyasal aktiviteye sahiptir [33]. Grafen oksit azot (N-), kükürt (S-) ve klor (Cl-) gibi hetero atomlar ile katkılandırıldığında ise malzemelerin elektriksel iletkenliği, kimyasal aktivitesi ve elektron yoğunluğu artırılabilmektedir [21, 23, 39]. Grafen oksit, çoğunlukla Hummer yöntemi olarak bilinen kimyasal yöntem kullanılarak üretilmektedir [40]. Hummer yöntemi ile yüksek miktarda grafen oksit üretilebilmesine rağmen, yöntemin grafitin birkaç gün yüksek sıcaklıkta oksidasyonu, ayrılması ve saflaştırılması gibi birçok adımı vardır [40, 41]. İşlem sonunda oluşan grafen oksit birçok kusur içerir ve işlemde grafen tabakalarının kontrolü çok zordur [42]. Ek olarak, grafen oksidin klor, azot ve kükürt gibi farklı heteroatomlar tarafından katkılanması, zararlı kimyasalların kullanılmasıyla daha fazla işlem basamağını beraberinde getirmektedir [43]. Bu noktada elektrokimyasal yöntemler kimyasal yöntemlere göre önemli avantajlar barındırmaktadır [16, 44]. Yücel metodu olarak bilinen heteroatom katkılı grafen oksit üretim yöntemi, oda sıcaklığında, çevre dostu ve asidik çözeltiler içinde bir grafit çubuktan başlayarak tek adımda kükürt katkılı, azot katkılı ve klor katkılı grafen oksitin kolay üretimini sağlamaktadır [17, 19, 20]. Bu tez kapsamında, kükürt katkılı, azot katkılı ve klor katkılı grafen oksitin üretimleri elektrokimyasal olarak tek basamakta gerçekleştirilmiştir.

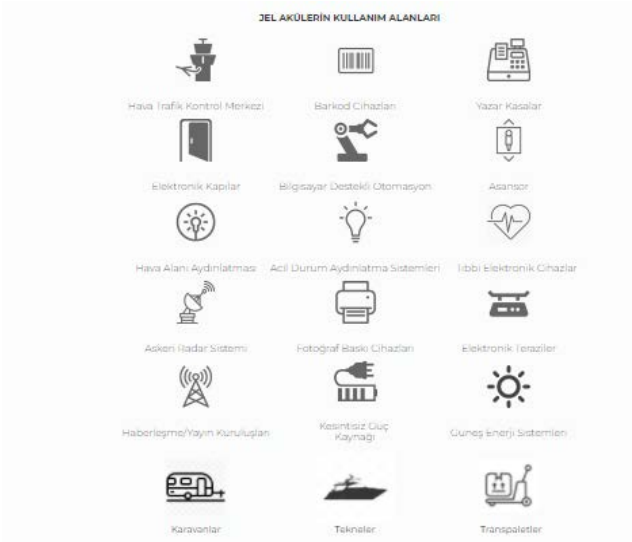
Jel tipi VRLA akülerin performansını etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır. Plakalarda kullanılan malzemenin cinsine ve pozitif ve negatif plakaların şekline bağlı olarak VRLA akülerin performansları değişebilmektedir [38]. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, düşük iç dirençleri, yüksek şarj etkinliği, yüksek kapasite oranı ve sanayi için en önemli avantajı olarak göze çarpan düşük maliyetleriyle jel VRLA akülerin kullanımı geliştirilmiş performansları ile her geçen gün daha da ön plana çıkmaktadır [30,32].

2.4 Emniyet Subaplı Kurşun Asit Akülerin (VRLA) Kullanım Alanları

Kurşun asit aküler Li-iyon piller gibi alternatif enerji depolama sistemleri ile kıyaslandığında görece düşük spesifik enerjiye sahip olmalarına rağmen en önemli enerji depolama sistemlerindendirler. Spesifik enerji, güç kaynağı sistemleri için tek önemli unsur değildir. Spesifik enerjinin yanı sıra maliyet, döngü ömrü ve güvenilirlik parametreleri de önemli parametrelerdir. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında enerji depolama sistemleri arasında kurşun asit aküler birçok farklı kullanım alanı için öne çıkmaktadır [34].

Günümüzde emniyet subaplı kurşun asit aküler, UPS sistemleri, otomotiv endüstrisi, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması ve telekomünikasyon sektöründe yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır [3,5]. Telekomünikasyon sektöründe en önemli kullanım örneği baz istasyonlarıdır [6,7]. Bir diğer önemli kullanım alanı ise yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin etkin ve verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyaç halinde yeniden kullanılmasıdır. Kurşun asit aküler hali hazırda birçok evsel ve endüstriyel uygulamada yenilenebilir enerjinin verimli bir şekilde depolanması amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 2.6). Otomotiv endüstrisinde ise kurşun asit aküler hala birincil starter akü olarak kullanım alanı bulmaktadır. Buna ek olarak, otomobillerde enerji depolamaya olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu durumu tetikleyen en önemli unsur otomobillerde artan elektrikli sistemler ve yeni teknolojiler olmaktadır. Artan enerji depolama ihtiyacı ile birlikte gelişmiş pil sistemlerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Fakat yeni akü teknolojisi geliştirmek pahalı ve zor bir süreçtir. Bununla beraber, sulu kurşun asit akü teknolojisi

üzerinde yeni çalışmalar devam etmektedir [34]. Ancak yüksek gücü sebebiyle VRLA aküler enerji depolama sistemleri arasında en göze çarpanı olmaktadır [35].

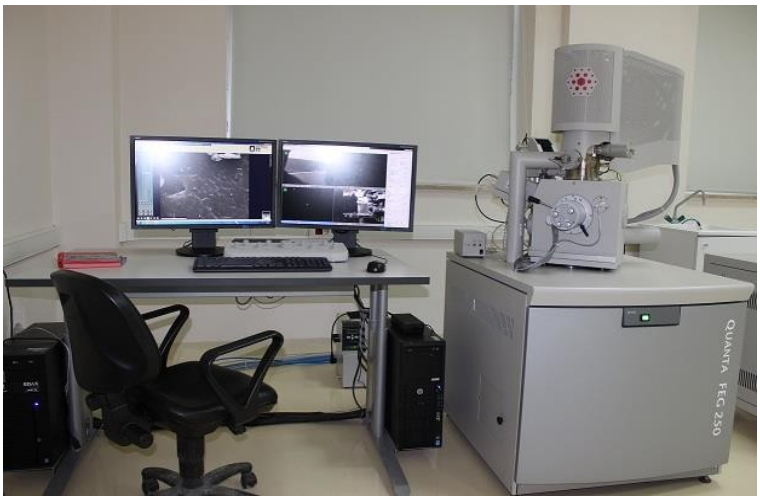


Şekil 2.6 Jel akünün kullanım alanlarının malzeme teknik bilgi formlarında gösterimi

3
DENEYSEL YÖNTEM VE ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammadde ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan jel elektrolit kütlece %30 oranında sülfürik asit(%95-98) ile yine kütlece farklı miktarlarda fumed silikanın (7 nm partikül boyutlu) karıştırılması ile oluşturulmuştur. Elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal karakterizasyonu Interface 1010B model Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile yapılmıştır. Kurşun elektrotların yüzey morfolojisi Zeiss EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu cihazı ile incelenmiştir (Şekil 3.1). Heteroatom katkılı grafen oksitlerin kimyasal karakterizasyonu Thermo Scientific K-Alpha model X-ışınları fotoelektron spektrometresi ile Al (Al Ka = 1468.3 eV) anot ve Avantage 5.934 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Raman analizleri Perkin Elmer Raman Station 400F model cihaz kullanılarak 785-nm lazer ile yapılmıştır.



Şekil 3.1 Zeiss Evo SEM cihazı

3.2 Jel Elektrolit Bileşeninin Hazırlanması

Elektrolitin hazırlanmasında jelleşmemiş elektrolit olarak %30'luk sülfürik asit içeren çözelti, jel ajanı olarak dumanlı silika kullanılmıştır. %30 sülfürik asit çözeltisi ile %6 dumanlı silika jel ajanı 500 rpm karıştırma hızında 30 dk karıştırılarak oluşturulmuştur. Çalışmamızın ilk aşamasında Yücel Metodu ile elde edilmiş N katkılı grafen oksit tozları, farklı miktarlarda (%0.2, %0.4, %0.6, %0.8, %1) silika bazlı jel bileşenlere eklenmiştir. Her jelleşmiş sistem, 1 saat oda sıcaklığında saklanmış ve jel formasyonunu tamamlaması sağlanmıştır. Uygun olarak saptanan miktar olan %0.4 oranındaki Yücel Metodu ile üretilmiş N katkılı grafen oksit tozları, %30 oranındaki sülfürik asit çözeltisi ve %6 oranındaki dumanlı silika jel ajanına eklenerek 500 rpm karıştırma hızında farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 dk) karıştırılarak farklı jel formasyonları elde edilmiştir. %0.4 oranındaki N katkılı grafen oksit tozları, kütlece %30 oranındaki sülfürik asit çözeltisi, kütlece %6 oranındaki fumed silika jel ajanına eklenerek uygun olarak saptanan süre olan 180 dk boyunca farklı karıştırma hızlarında (250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 rpm) karıştırılarak farklı jel formasyonları elde edilmiştir.

N katkılı grafen oksit içeren jel elektrolitlerin hazırlanmasına benzer olarak S katkılı grafen oksit içeren jeller hazırlanmıştır. Jelleşmemiş elektrolit olarak %30 sülfürik asit içeren çözelti ve jel ajanı olarak fumed silika kullanılmıştır. Jel sistemleri, %30'luk sülfürik asit çözeltisi ile %6'lık fumed silika kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmamızın ilk aşamasında Yücel metodu ile elde edilmiş S katkılı grafen oksit tozları, farklı miktarlarda (%0.2, %0.4, %0.6, %0.8, %1) silika bazlı jel bileşenlere eklenmiştir. Her

jelleşmiş sistem 1 saat oda sıcaklığında saklanmış ve jel formasyonunu tanımlaması sağlanmıştır. Uygun olarak saptanan miktar olan %0.6 oranındaki Yücel Metodu ile elde edilmiş S katkılı grafen oksit tozları, %30 oranındaki sülfürik asit çözeltisi ve %6 oranındaki dumanlı silika jel ajanına eklenerek 500 rpm karıştırma hızında farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150, 180 dk) karıştırılarak farklı jel formasyonları elde edilmiştir. %0.6 oranındaki Yücel Metodu ile üretilmiş S katkılı grafen oksit tozları, kütlece %30 oranındaki sülfürik asit çözeltisi, kütlece %6 oranındaki fumed silika jel ajanına eklenerek uygun olarak saptanan süre olan 60 dk boyunca farklı karıştırma hızlarında (250, 500, 750, 1000 rpm) karıştırılarak farklı jel formasyonları elde edilmiştir.

Son olarak Cl katkılı grafen oksit için elektrolit hazırlanmıştır. Jelleşmemiş elektrolit olarak %30 sülfürik asit içeren çözelti ve jel ajanı olarak fumed silika kullanılmıştır. Jel sistemleri, kütlece %30'luk sülfürik asit çözeltisi ile %6'lık fumed silika kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmamızın ilk aşamasında kütlece farklı miktarlarda (%0.2, %0.4, %0.6, 50.8, %1) Yücel Metodu ile üretilmiş Cl katkılı grafen tozları silika bazlı jel bileşenlere eklenmiştir. Her jelleşmiş sistem, 1 saat oda sıcaklığında saklanmış ve jel formasyonunu tamamlaması sağlanmıştır. Uygun olarak saptanan miktar olan %0.6 oranındaki Yücel Metodu ile üretilmiş Cl katkılı Grafen oksit tozları, kütlece %30 oranındaki sülfürik asit çözeltisi ve kütlece %6 oranındaki dumanlı silika jel ajanına eklenerek 500 rpm karıştırma hızında farklı sürelerde (30, 60, 90, 120 dk) karıştırılarak farklı jel formasyonları elde edilmiştir. %0.6 oranındaki Yücel Metodu ile üretilmiş Cl katkılı grafen oksit tozları, kütlece %30 oranındaki sülfürik asit çözeltisi ve kütlece %6 oranındaki fumed silika jel ajanına eklenerek uygun olarak saptanan süre olan 30 dk boyunca farklı karıştırma hızlarında (250, 500, 750, 1000 rpm) karıştırılarak farklı jel formasyonları elde edilmiştir.

3.3 Elektrokimyasal Deneyler

Elektrokimyasal analizde klasik 3 elektrotlu sistem kullanılmıştır. Dönüşümlü voltmetri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve korozyon testlerinde metalik kurşun (0.5 cm^2 geometrik yüzey alanına sahip) çalışma ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise Ag/AgCl (3 M KCl içinde) kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri analizleri -0.1 V ile -0.9 V aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri 0.01 Hz ile 20000 Hz aralığında 5 mV amplitüte voltaj

ile açık devre potansiyeline karşı yapılmıştır. Korozyon testleri ise 0 ile-0.6 V aralığında 2 $mV.s^{-1}$ tarama hızı ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen tafel polarizasyon eğrileri fit edilmiştir. Dönüşümlü şarj deşarj testleri, sırasıyla negatif ve pozitif elektrotlar olarak metalik kurşun ve kurşun oksit kaplı kurşun (her ikisi için de geometrik yüzey alanı 2 cm^2 alınmıştır) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurşun oksidin kalınlığı 0.2 cm, kütlesi ise 12.8 gram olarak ölçülmüştür. Testler 1.75 V ile 2.15 V arasında 20 $mA.cm^{-2}$ şarj-deşarj akım yoğunluklarında jelleşmemiş elektrolit N, S ve Cl katkılı fumed silika jel elektrolit ile katkısız dumanlı silika bazlı jel elektrolit için oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1 Kullanılan elekrolit türü ve uygulanan elektrokimyasal analizler

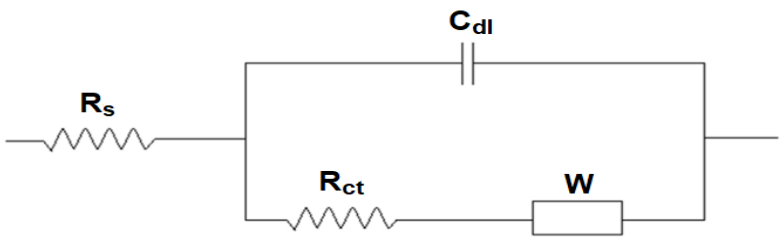
KULLANILAN ELEKTROLİT TÜRÜ	**UYGULANAN ELEKTROKİMYASAL ANALİZLER**
Jelleşmemiş elektrolit	Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, korozyon testi
Fumed silika bazlı jel elektrolit	Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, korozyon testi
N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit	Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, korozyon testi
S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit	Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, korozyon testi
Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit	Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, korozyon testi

3.3.1 Dönüşümlü Voltmetri

Dönüşümlü voltametri yönteminde çalışma elektrotu ve referans elektrot arasında potansiyel belli bir aralıkta belirli bir tarama hızında taranırken çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür [16]. Analiz sırasında gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pikleri ile çalışılan sistemin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinilebilir [6,7].

3.3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Empedans bir alternatif akımın akışına karşı olan direncin ölçüsüdür. Yöntem ile temel olarak periyodik olarak sisteme uygulanan küçük bir amplitüt AC sinyale karşılık gelen cevap ölçülür. Geniş bir aralıkta uygulanan amplitüt AC sinyalinin cevaplarının ölçülmesi ile analiz yapılır ve yöntem elektrokimyasal empedans spektroskopisi adını alır [45]. Analiz sonuçları ara yüzeyler, bu yüzeylerin yapıları ve buralarda gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi verir. Empedans spektroskopisi elektrokimya, malzeme bilimi, biyoloji ve tıp, yarı iletken endüstrisi, sensörler gibi birçok uygulama alanında kullanılan güçlü bir ölçüm yöntemidir [20]. Pil sistemlerinin amacı elektrot ve elektrolit direncini azaltmak ve ayırıcıda mikro gözenekler oluşturarak elektrot ile elektrolit arasındaki temas yüzeyine arttırıcı etki yapmaktır. Şarj edilebilir pil sisteminde, pil içerisinde yer alan aktif malzemeler sebebi ile ohmik direnç oluşmakta ve pil ömrü sınırlandırılmaktadır [6,7]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri ile en uygun eş değer devre belirlenerek çalışılan sisteme ait elektrolit direnci, elektrot dirençleri, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı gibi parametrelerin incelenmesi mümkündür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Jelleşmiş elektrolitlerin EIS spektrumlarının takılması için bir eşdeğer devre modeli

3.3.3 Korozyon Testi

Normal şarj-deşarj prosedürleri sırasında sülfürik asit hidrojen ve oksijene ayrışmakta sonrasında tekrar bu gazlar sülfürik aside dönüşmektedir. Ancak aşırı şarj sırasında ortaya çıkan ısı nedeniyle bu gazlar tahliye kapaklarından aküyü terk eder ve kalıcı elektrolit kaybı gerçekleşir. Böylece asitte dibe çökme ve tabakalaşma başlar. Bu tabakalaşma durumu da korozyonu, korozyon ise kısa devreyi tetikler. Kurşun asit akülerde karşılaşılan başlıca korozyon sebebi akünün deşarj reaksiyonu da olarak bilinen sülfatlaşma reaksiyonudur. Bu tez çalışması kapsamında korozyon testleri farklı elektrolit ortamlarında kurşun elektrotun korozyon davranışını incelemek için yapılmıştır.

3.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu

Malzemelerin yüzey özellikleri korozyon davranışları, kaplama kalınlığı, partikül boyutu, morfolojisi, sahip oldukları kusurlar ve aşınma özelliklerinin saptanması gibi özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu kullanılır. Analiz için katı numunede maksimum 0.5 cm kalınlık 1.0 cm genişlik 1 cm^2 yüzey alanı yeterlidir. Toz ise 100 mg olmalıdır. Korozyon testlerinde kullanılan kurşun elektrotların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.3.5 Dönüşümlü Şarj Deşarj Testi

Dönüşümlü şarj deşarj testleri, sırasıyla negatif ve pozitif elektrotlar olarak metalik kurşun ve kurşun oksit kaplı kurşun (her ikisi içinde geometrik yüzey alanı 2 cm2 alınmıştır) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurşun oksidin kalınlığı 0.2 cm ve kütlesi 12.8 gram olarak ölçülmüştür. Testler 1.75 V ile 2.15 V arasında 20 mA.cm-2 şarj deşarj akım yoğunluklarında jelleşmemiş elektrolit, heteroatom katkılı fumed silika jel elektrolit ile katkısız dumanlı silika bazlı jel elektrolit için oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

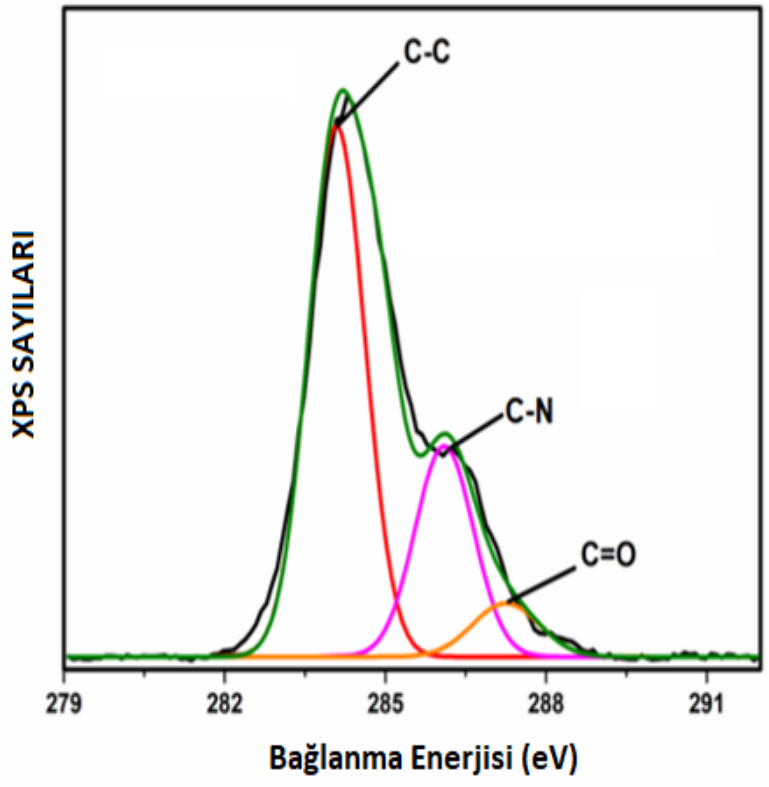
Dönüşümlü şarj deşarj testleri ile amaç döngü yani çevrim sayısına bakarak pillerin ömürlerinin farklı ortam koşullarındaki durumlarını kıyaslamaktır. Dönüşümlü deşarj testleri yöntem olarak sabit akıma değişik gerilimler verilerek ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bununla birlikte değişik parametreler ve basamaklarda (şarj ve deşarj

durumlarında basamakların süre ve voltajları) dönüşümlü şarj deşarj testleri ile incelenebilir.

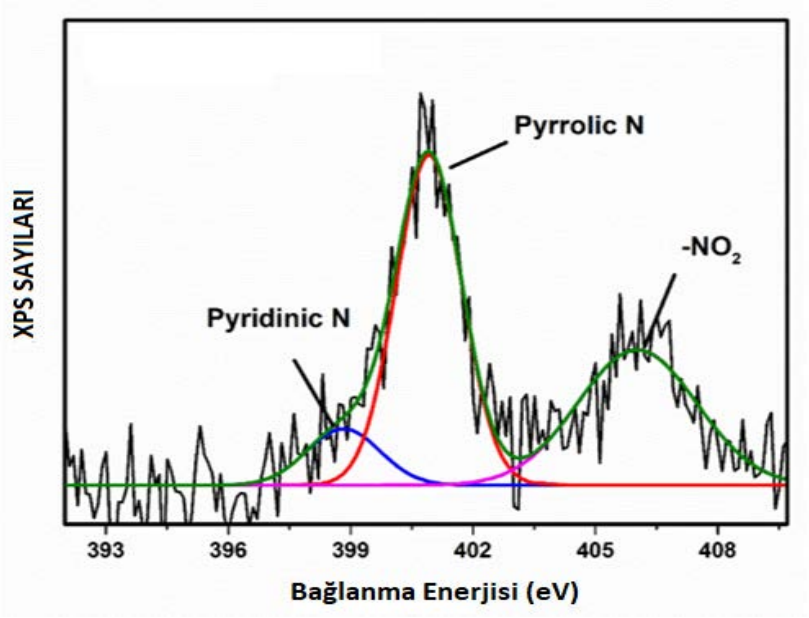
4
SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 N- Katkılı Grafen Oksitin Sentezi ve Karakterizasyonu

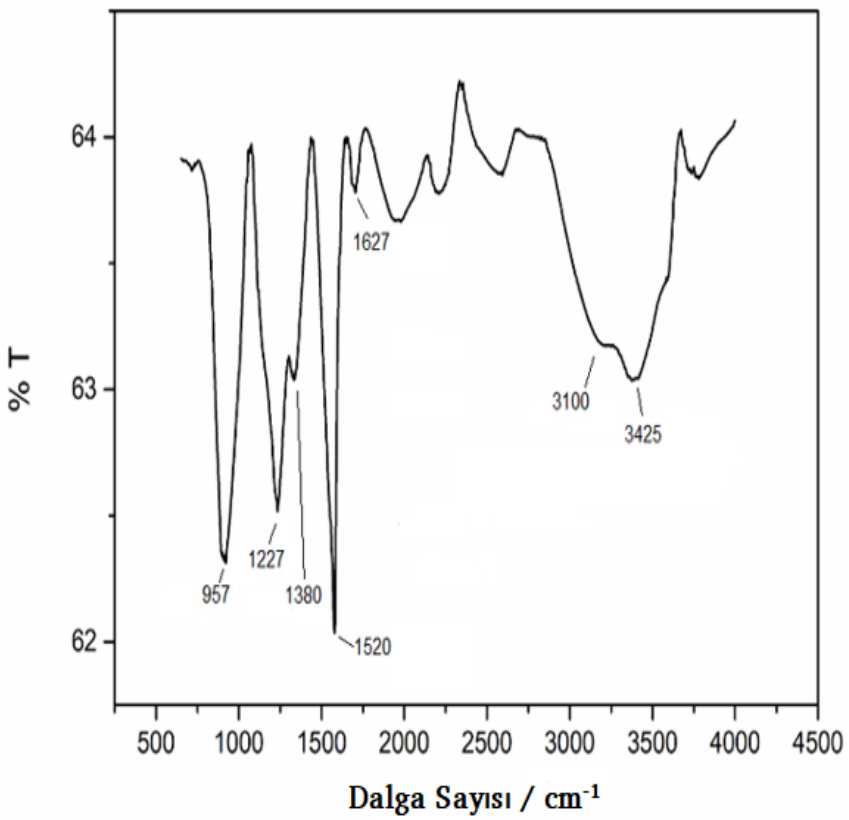
N katkılı grafen oksit kronoamperometri ile üretilmiştir [19]. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 sırasıyla N katkılı grafen oksitin C1s ve N1s XPS spektrumlarını göstermektedir. 284.2, 285.8 ve 288.9 eV civarında belirlenen tepe noktaları N katkılı grafen oksitin C1s XPS spektrumunda C-C (sp^2 hibritleştirilmiş), N-C (sp^2 hibritleştirilmiş) C=O karbon bağlarına karşılık gelmektedir. Nitekim 406, 401 ve 309.2 eV'de belirlenen piklere göre tozların ana yapısında nitro grupları, pirrolik N ve pirridinik N olmak üzere üç farklı yapıda nitrojen atomları oluşmuştur. N katkılı grafen oksitin FT-IR spektrumuda aşağıda görülmektedir (Şekil 4.3). 3100 cm^{-1} ve 3425 cm^{-1} civarındaki pikler, N katkılı grafen oksit yapısında yer alan O-H ve N-H bağlarının germe titreşimini göstermektedir. 1520 cm^{-1} ve 1627 cm^{-1} de belirlenen tepe noktaları N=O gerilmesi ve C=C bağları ile ilişkilidir. 1380 cm^{-1} civarında C-N bağı oluşumu görülebilir, bu da grafen tabakaları üzerindeki fonksiyonel gruplar dahil nitrojen dopingini göstermektedir. N katkılı grafen oksitin karakterizasyonu için Raman spektroskopisi analizi de yapılmıştır. Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi D, G, 2D bantları sırasıyla 1342, 1571, 2690 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Grafenik tozların nitrojen ve oksijen ile katkılanmasının neden olduğu topolojik kusurlar, yüksek yoğunlukta D zirvesinin görülmesini sağlar. Elde edilen G tepe noktaları, aynı zamanda grafenik katmanların birincil düzlem içi titreşim modu ile ilişkilidir. Malzemeler oksijen ve nitrojen fonksiyonel gruplarına sahip olduğundan, IG/ID pik oranı 1' den çok uzaktadır ve bu durum da tozda düşük optik şeffaf yapıya işaret etmektedir [6]. 2D için 2690 cm^{-1} civarında elde edilen geniş tepe, tozda grafenik tabakaların oluşumunu doğrulamıştır. Şekil 4.5 ise N katkılı grafen oksite ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerini göstermektedir [6]. Elde edilen görüntüler grafen oksitin klasik katmanlı tabakalar içeren yapısını göstermektedir.



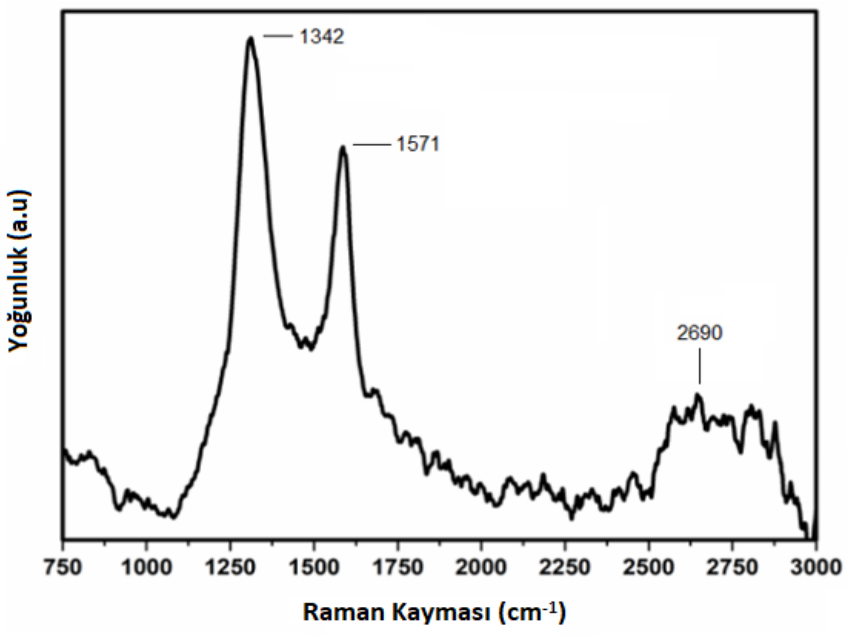
Şekil 4.1 C1s XPS spekturumu



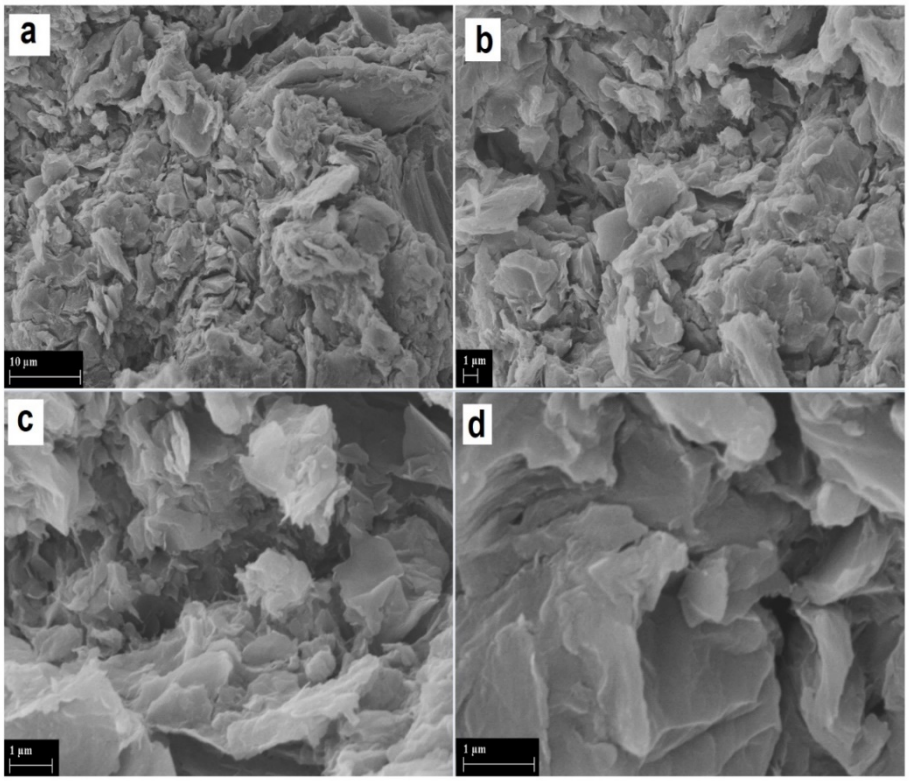
Şekil 4.2 N1s XPS spektrumu



Şekil 4.3 N katkılı grafen oksitin FT-IR spektrumu



Şekil 4.4 N katkılı grafen oksitin Raman spektrumu

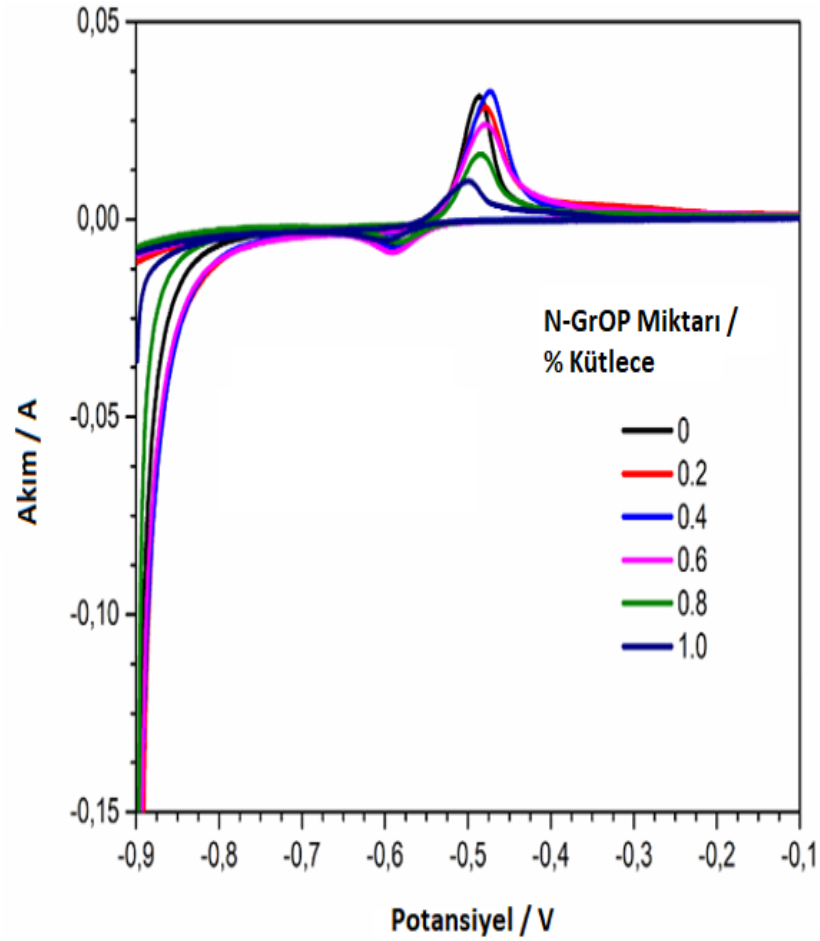


Şekil 4.5 N katkılı grafen 5000X, 10000X, 30000X ve 50000X gibi farklı büyüklüklerde SEM resimleri

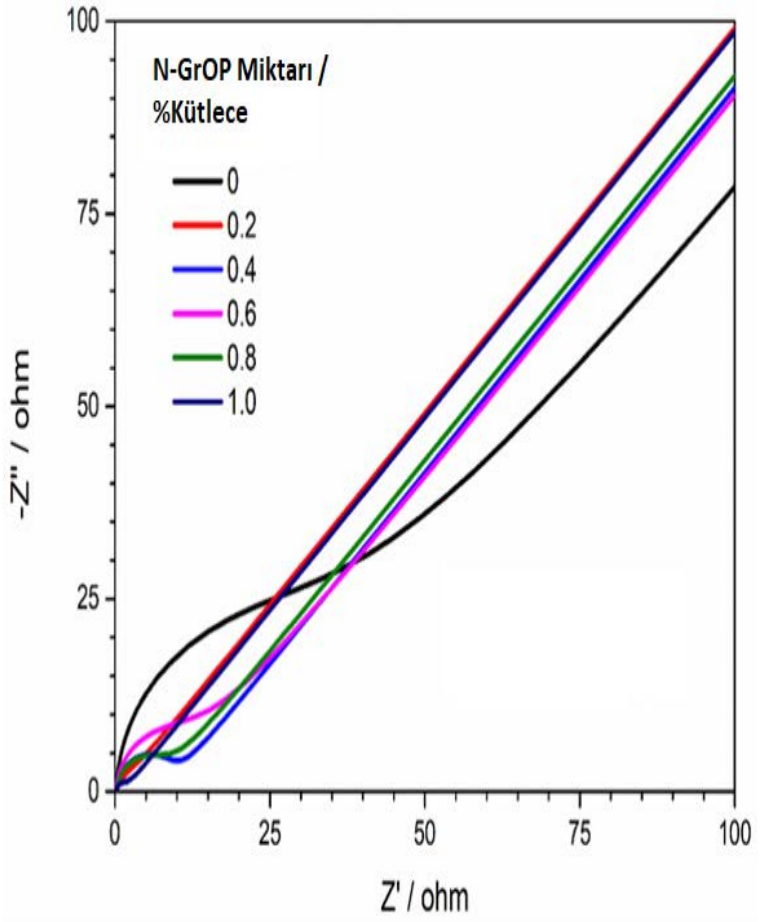
4.2 N- Katkılı Grafen Oksit Miktar Optimizasyonu

Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri, VRLA pillerinin performansı hakkında birçok temel bilgi sağlar. N katkılı grafen oksit miktarının jel VRLA akülerin elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkisini belirlemek için dönüşümlü voltametri analizi yapılmıştır. Şekil 4.6, yalnızca fumed silika ve farklı miktarda N katkılı grafen oksit ile fumed silikadan oluşan jelleşmiş elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. -0.5 V ve-0.6 V civarında elde edilen oksidasyon ve indirgeme pikleri, sırasıyla kurşundan kurşun sülfat ve kurşun sülfattan kurşun oluşumunu temsil eder. Bu nedenle anodik ve katodik pik akımları ve kapasiteleri temel olarak sırasıyla kurşun asit pilin deşarj ve şarj reaksiyonlarını gösterir. Dumanlı silika bazlı jelleşmiş elektrolitte N katkılı grafen oksit miktarı ağırlıkça %0.4 olduğunda, en yüksek pik akımı ve pik redoks kapasitesi belirlenmiştir. Bu katkı miktarında N katkılı grafen oksit ilavesiyle dumanlı silika sistemde oluşturulan üç boyutlu ağ nedeniyle elektrolitin aktif iyonları ile elektrotlar arasındaki etkileşimler en yüksek seviyeye ulaşmıştır. EIS analizi ayrıca N katkılı grafen

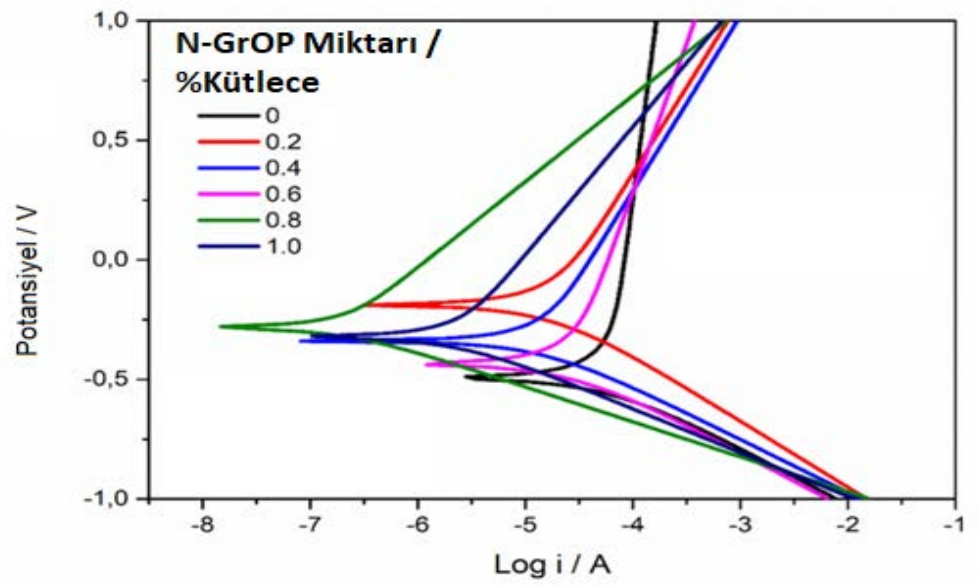
oksitin dumanlı silika bazlı jel elektrolitin elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkilerini de desteklemiştir (Şekil 4.7). EIS spektrumlarında çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (W) değerleri incelenmiştir (Tablo 4.1). R_s çözeltinin direncini gösterirken, R_{ct} hız kontrollü korozyon reaksiyonunun direncini gösterir. Warburg empedansı, hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu ile ilgilidir. Katkı maddesi olarak N katkılı grafen oksit ilavesi ile fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolitin Rs değerlerinde belirli düşüşler gözlenmiştir. Fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolite N katkılı grafen oksit ilavesi ile elektrolit sistemin iletkenliği 490 $mS.cm^{-1}$'den 526 $mS.cm^{-1}$ değerine yükselmiştir. Elektrolitteki N katkılı grafen oksit miktarı ağırlıkça %0.4 'e yükseltildiğinde en düşük R_{ct} değeri elde edilmiştir. Bu sonuç dumanlı silika ve fonksiyonel N katkılı grafen oksit grupları arasındaki etkileşim ile açıklanabilir. Azot katkılı grafen oksit ana yapısında hidroksil, karboksilik asit, epoksi, nitro, pirrolik N ve piridinik N fonksiyonel grupları vardır. Bu gruplar sülfürik asit solüsyonunda hidrolize edilmiştir ve hidrolize fumed silika partikülleri arasında ağ yapısı oluşmasına izin vermiştir. Optimum katkı miktarında, elektrot yüzeyinin aktif yüzey alanları ve elektrolit iyonları en yüksek etkileşime sahiptir. Dolayısıyla, bu katkı miktarında en yüksek anodik ve katodik pik akımları ve kapasiteleri gözlemlenirken, yük transfer direnci azalma eğilimindedir. En yüksek difüzyon hızı ağırlıkça %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolitte gözlemlenmiştir. N katkılı grafen oksit içeren ve içermeyen fumed silika bazlı jel elektrolitin Tafel polarizasyon eğrilerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.8) dumanlı silika bazlı jelleşmiş elektrolit içerisine N katkılı grafen oksit ilavesi ile elde edilen korozyon potansiyeline göre sistemin korozyon eğilimi azalmıştır. N katkılı grafen oksit eklenerek E_{cor} değerleri daha negatif potansiyellere kaydırılsa da, jelleşmiş sistemde N katkılı grafen oksit eklenerek I_{cor} değeri artma eğilimindedir. N katkılı grafen oksit ilavesi elektrolit sistemin iletkenliğini arttırdığından, I_{cor} değeri yükselme eğilimindedir. Gerçektende, katkı maddesi elektrot yüzeyine kontrol edilebilir bir kütle transferi sağlayarak katı bir elektrolit arayüzü oluşturarak korozyon potansiyelini azaltmıştır. Bu sonuç dumanlı silika bazlı jelleşmiş elektrolitte, N katkılı grafen oksit katkısının kullanılmasının, farklı uygulamalarda akünün kendi kendine deşarj oranını azaltabileceğini göstermiştir. Şekil 4.9' da sistemde iyi oluşturulmuş üç boyutlu jel yapısı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Bunun neticesinde dumanlı silika bazlı jel elektrolitte N katkılı grafen oksit eklenmesiyle sülfatlaşma reaksiyonunun hızı düşme eğilimindedir.



Şekil 4.6 Farklı miktarlarda N katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan dönüşümlü voltamogramlar



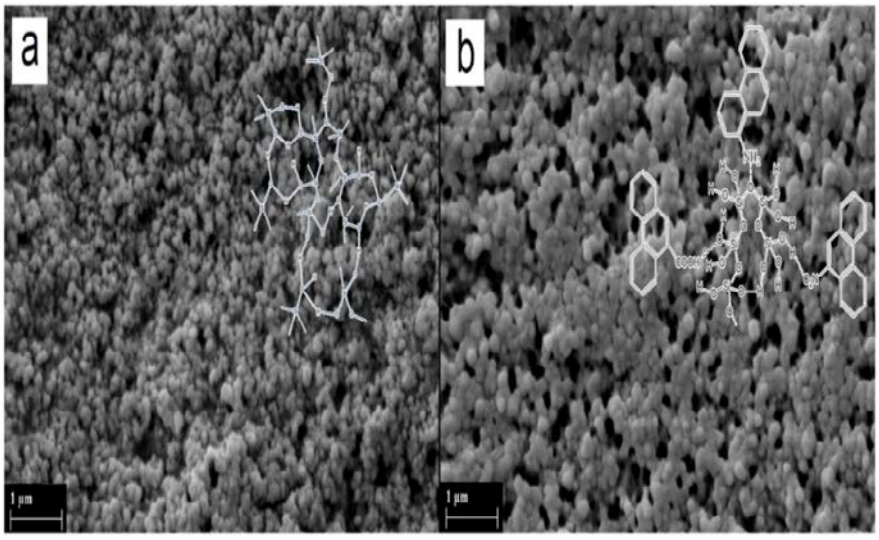
Şekil 4.7 Farklı miktarlarda N katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan EIS spektrumları



Şekil 4.8 Farklı miktarlarda N katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.1 N katkılı grafen oksit içermeyen ve farklı miktarda N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

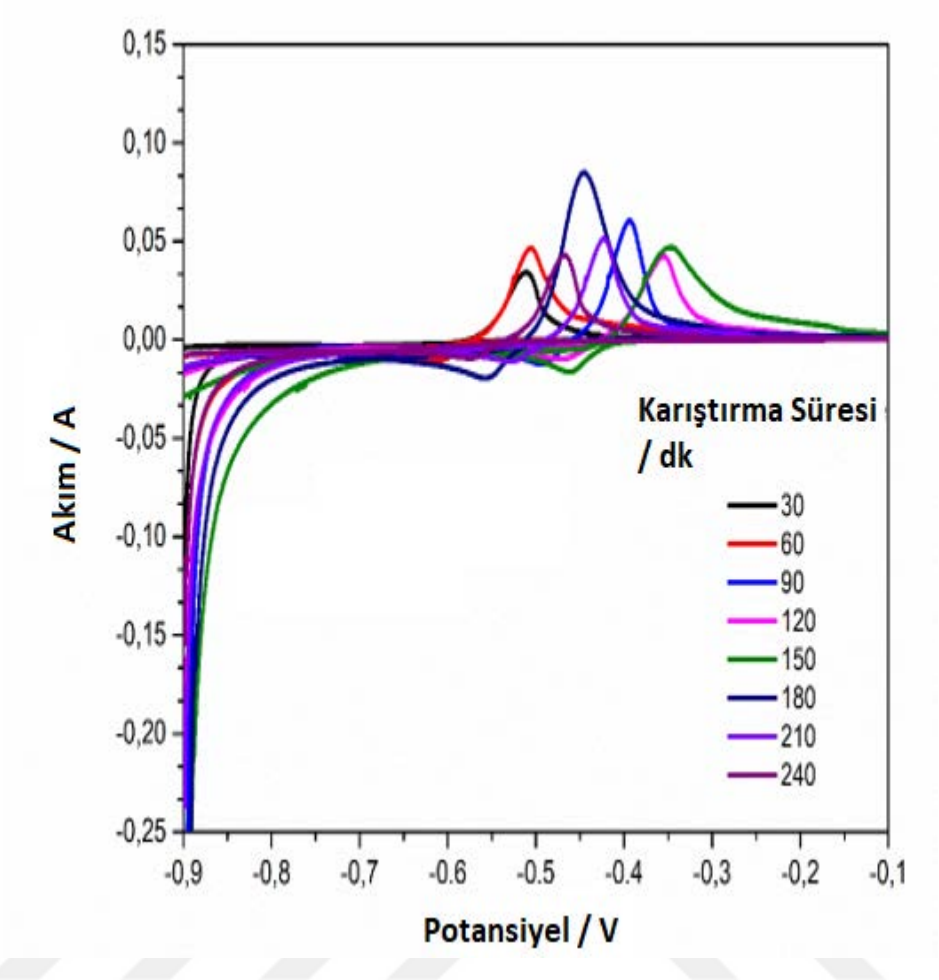
Kütlece %N Katkılı Grafen Oksit	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
0	0,346	51.6	0.0012	-0.16	0.025
0,2	0,313	12.3	0.0013	-0.18	0.174
0,4	0.282	10.5	0.0024	-0.34	0.138
0,6	0,276	20.5	0.0018	-0,43	0.264
0,8	0.243	15.2	0.0013	-0.28	0.002
1.0	0.231	8.7	0.0021	-0.32	0.020



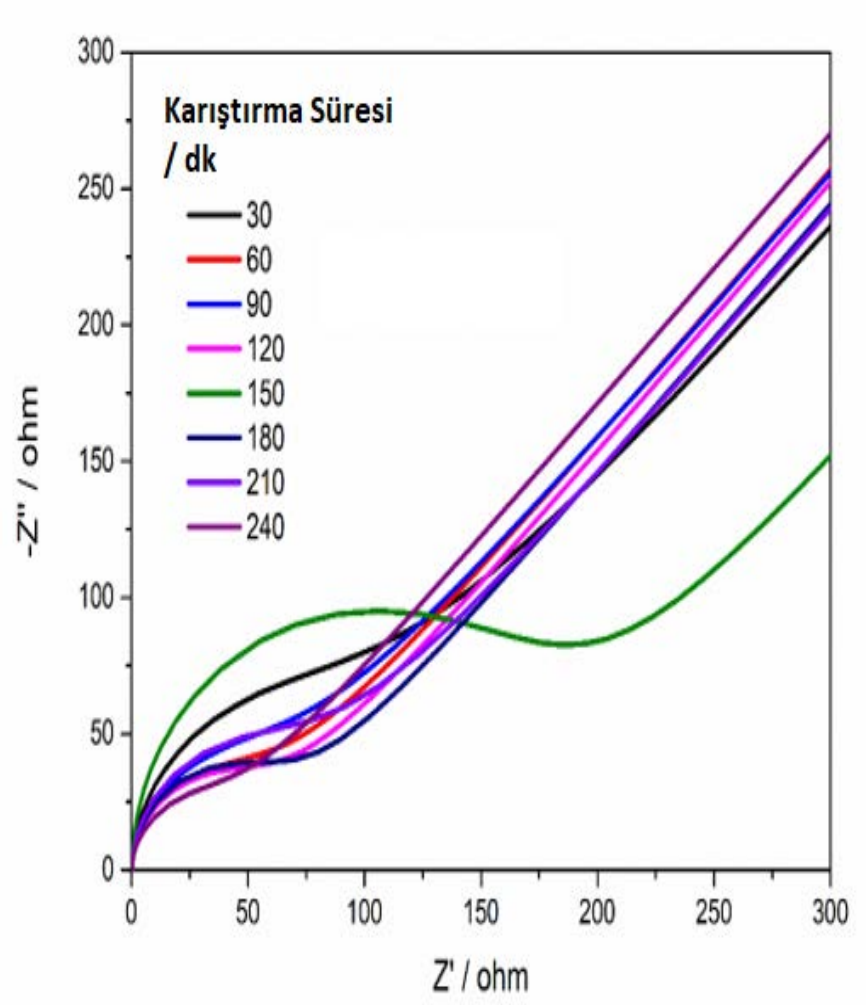
Şekil 4.9 Fumed silika bazlı jel elektrolit içermeyen ve N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit SEM görüntüleri

4.3 N- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Süresi Optimizasyonu

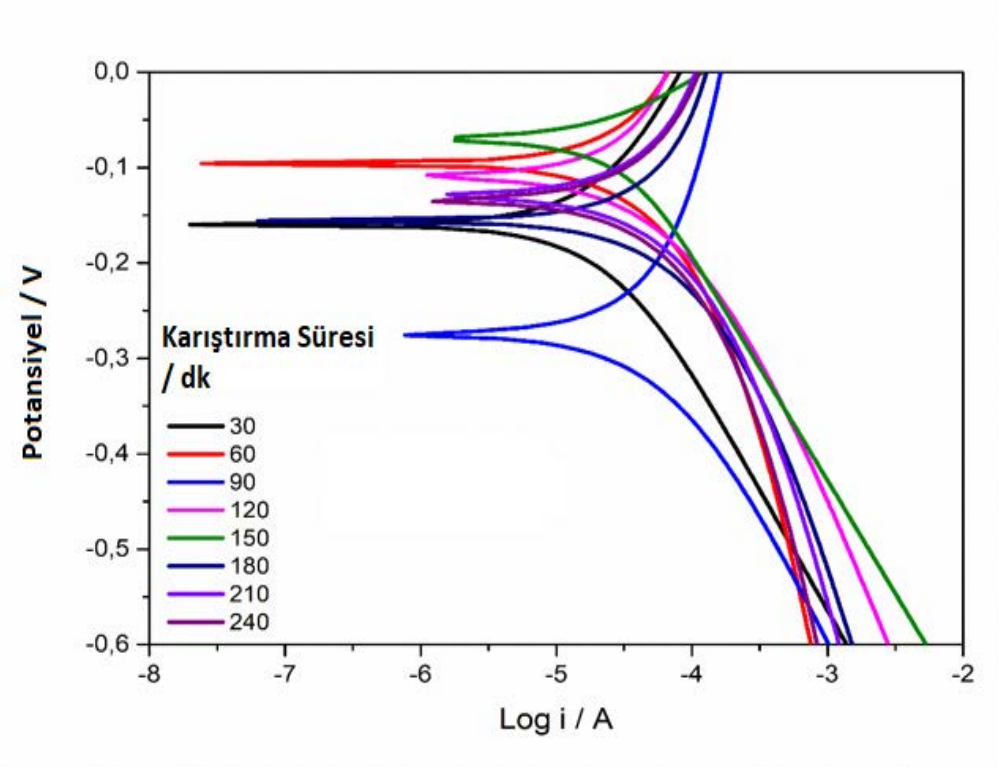
Karıştırma süresi optimizasyonu jelleşmiş elektrolitin performansını etkileyen bir diğer önemli parametredir. Bu çalışma kapsamında, dumanlı silika bazlı jelleşmiş elektrolitin hazırlanmasında N katkılı grafen oksit miktarının saptanmasından sonra, farklı karıştırma sürelerinde (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 150 dk, 180 dk, 210 dk, 240 dk) çalışılmıştır. Şekil 4.10 da görüldüğü üzere karıştırma süresi 180 dk olduğunda en yüksek anodik ve katodik tepe akımları ve kapasiteleri elde edilmiştir. Bu karıştırma süresinde, hidrolize fumed silika partikülleri hidrolize N katkılı grafen oksit partikülleri ile en üst düzeyde üç boyutlu jel yapısını oluşturmak üzere etkileşime girdiğinden, kurşun elektrot yüzeyi ile daha fazla miktarda elektrolit iyonu reaksiyona girmiştir. Dolayısıyla bu jel formülasyonunda anadik ve katodik pik akımı ve kapasitesi gözlemlenmiştir. Karıştırma süresi 180 dakikadan daha az veya daha yüksek olduğunda muhtemelen hidrolize fumed silika tüm N katkılı grafen oksit partikülleri ile etkileşime giremezdi. Bu aynı zamanda 30,60,90,120,150,210,240 dakikada hazırlanan jelleşmiş elektrolit sistemlerinin anadik ve katodik pik akımlarını da azaltmıştır. Farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolitin EIS spektrumlarında görüldüğü üzere 180 dakika boyunca hazırlanan jelleşmiş sistemde yük transfer direnci en düşüktür (Şekil 4.11). 180 dakikada hazırlanan jel elektrolit sisteminde N katkılı grafen oksit içeren iyi şekillendirilmiş ve yüksek iletkenliğe sahip üç boyutlu jel yapısı nedeniyle yük transferinin direnci azalmıştır (Tablo 4.2). 180 dakikada hazırlanan jel elektrolitin korozyon eğilimlerinin ayrıca diğer sürelere göre daha düşük olduğu da bu çalışma neticesinde görülmüştür.



Şekil 4.10 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan voltamogramlar



Şekil 4.11 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan EIS spekturumları



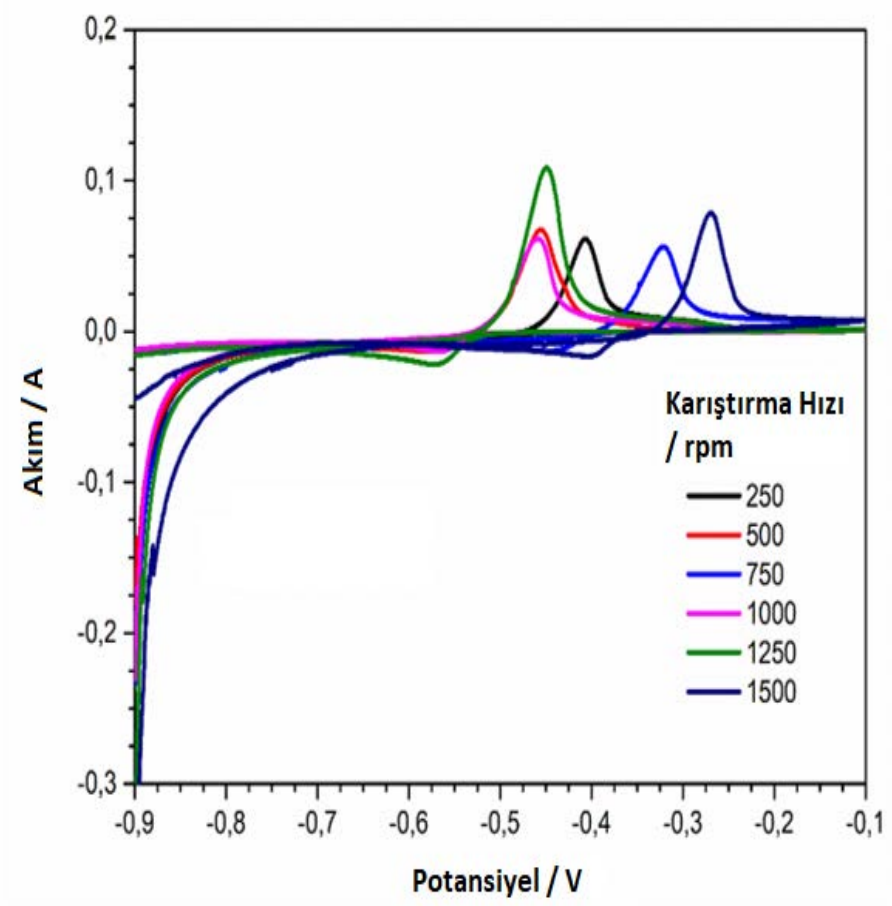
Şekil 4.12 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.2 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin farklı karıştırma sürelerinde R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

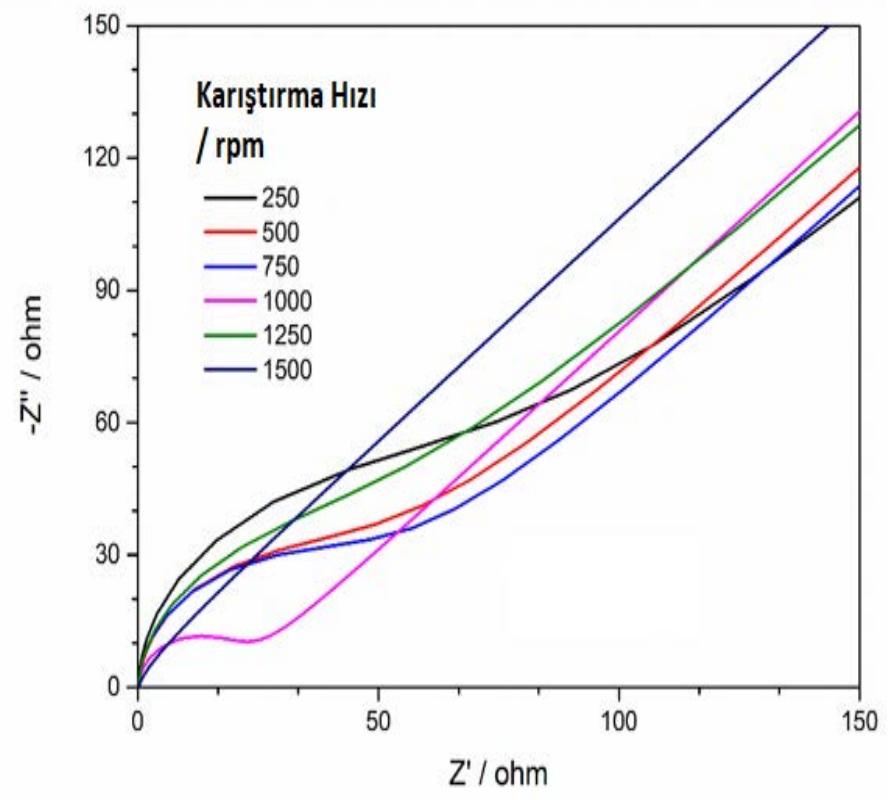
Karıştırma Süresi / dk	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
30	0,346	139.3	0.0012	-0.16	0.025
60	0.157	98.7	0.0018	-0.09	0.410
90	0.250	110.2	0.0019	-0.26	0.290
120	0.331	106.4	0.0019	-0.11	0.260
150	0.166	205.5	0.0027	-0.07	0.030
180	0.123	74.6	0.0028	-0.15	0.330
210	0.253	115.6	0.0020	-0.12	0.078
240	0.270	78.1	0.0019	-0.14	0.130

4.4 N- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Hızı Optimizasyonu

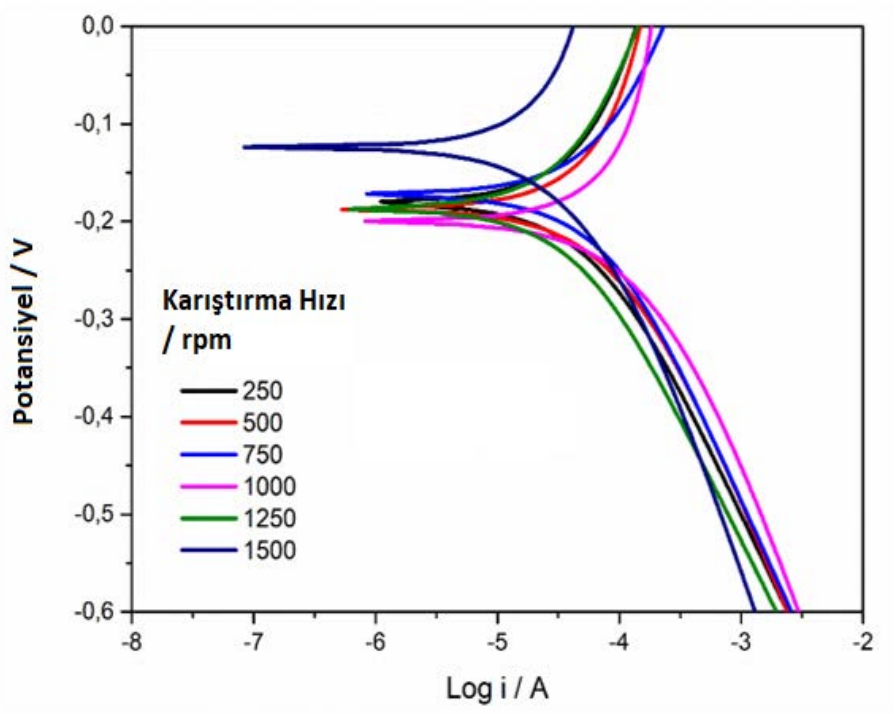
Sülfürik asitte dumanlı silika bazlı sistemde jel yapısının oluşumu, esas olarak karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi iki önemli faktörden etkilenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde, dumanlı silika ve ağırlıkça %0.4 N katkılı grafen oksit içeren jel elektrolitin saptanan optimum karıştırma süresi 180 dk boyunca farklı karıştırma hızlarında (250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 rpm) davranışları incelenmiştir. N katkılı grafen oksit ile jel oluşumunda karıştırma hızı 250 rpm'den 1500 rpm'ye değiştirildiğinde sadece anodik ve katodik pik akım değerleri değişmemiş, aynı zamanda tepe potansiyelleri de değişmiştir (Şekil 4.13). Bu durum, kurşun elektrotun sülfasyon ve desülfasyon reaksiyonları için N katkılı grafen oksitin katalitik etkisiyle açıklanabilir. Dumanlı silika bazlı jel elektrolite N katkılı grafen oksit eklendiğinde jel elektrolitin iletkenliği artar ve katı elektrolit ara yüzünün direnci azalma gösterir. Bu nedenle yüzey direnci üzerindeki elektrokatalitik etki kurşunun oksidasyon ve indirgeme potansiyellerini daha anodik potansiyellere kaydırmasına izin verir. Jel karıştırma süresi 1250 rpm olduğunda en yüksek anodik ve katodik potansiyeller belirlenmiştir. Karıştırma hızı 1250 rpm'den daha yüksek ve daha düşük olduğunda hidrolize N katkılı grafen oksit parçacıkları ile kurşun elektrot arasındaki daha az etkileşim nedeniyle anodik ve katodik tepe akımları ve kapasiteleri düşme eğilimindedir. Farklı karıştırma hızlarında hazırlanan jelleşmiş elektrolitlerin EIS analizleride dönüşümlü voltmetri analizlerini desteklemiştir (Şekil 4.14 ve Şekil 4.16). 1250 rpm karıştırma hızında en düşük çözelti direncine sahiptir. Ayrıca N katkılı grafen oksit ilavesi ve fumed silika bazlı jel elektrolit içinde 1250 rpm karıştırma hızında elektrolitin elektriksel iletkenliği artmıştır. Bu jelleşmiş sistemde yük transfer direnci azalma eğilimindedir (Tablo 4.3). 1250 rpm karıştırma hızında korozyon eğilimi ayrıca düşük eğilim göstermiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.13 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan dönüşümlü voltamogramlar



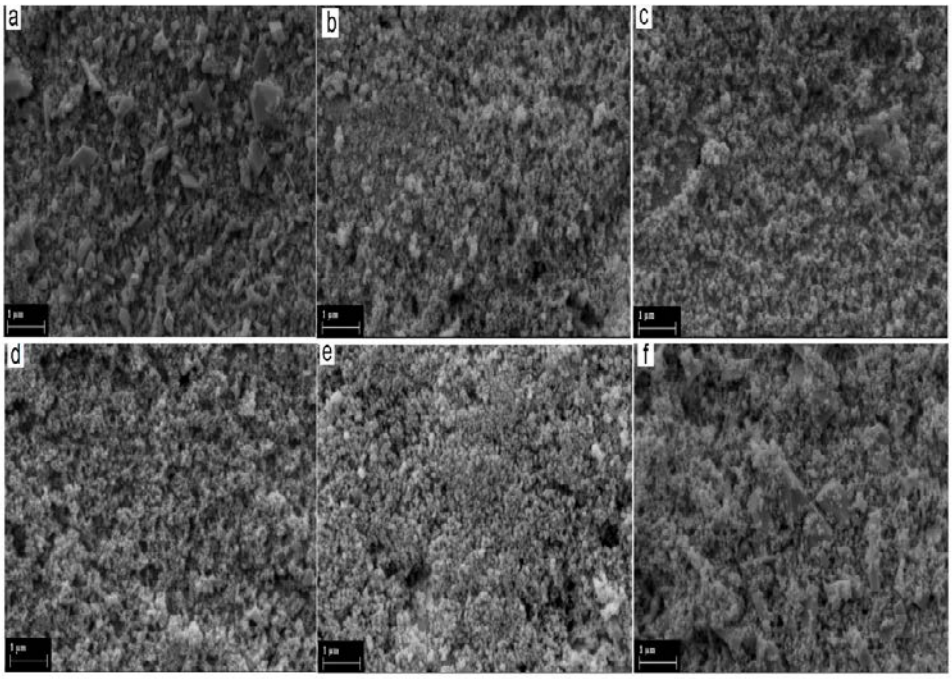
Şekil 4.14 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları



Şekil 4.15 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.3 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin 180 dk ve farklı karıştırma hızlarında R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

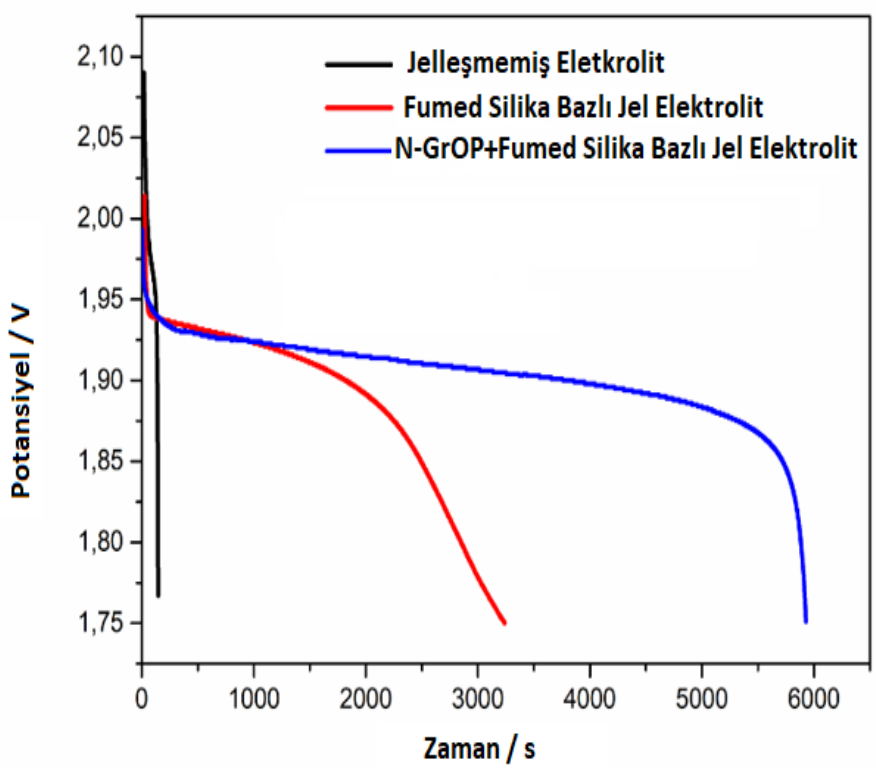
Karıştırma hızı / rpm	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
250	0.210	80.1	0.0013	-0.181	0.063
500	0.300	78.1	0.0017	-0.187	0.110
750	0.209	65.4	0.0027	-0.172	0.075
1000	0.254	48.6	0.0064	-0.200	0.045
1250	0.208	68.3	0.0057	-0.187	0.250
1500	0.251	79.7	0.0013	-0.124	0.079



Şekil 4.16 Kütlece %0.4 N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit sisteminde dönüşümlü voltametri analizinden sonra 20000X büyüklüğünde kurşun elektrotların 180 dk ve 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan SEM görüntüleri

4.5 N- Katkılı Grafen Oksitin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

Fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolitin deşarj kapasitelerini belirlemek için dönüşümlü şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Aşağıda yer alan şarj deşarj eğrilerinde de görüldüğü üzere ne yüksek deşarj kapasitesi N katkılı grafen oksitten oluşan fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolitten elde edilmiştir (Şekil 4.17). Hazırlanan N katkılı grafen oksit elektrolit sisteminin deşarj kapasitesi 20 $mA.cm^{-2}$ şarj deşarj yoğunluğunda 33 $mAh.cm^{-2}$ çıkmıştır.

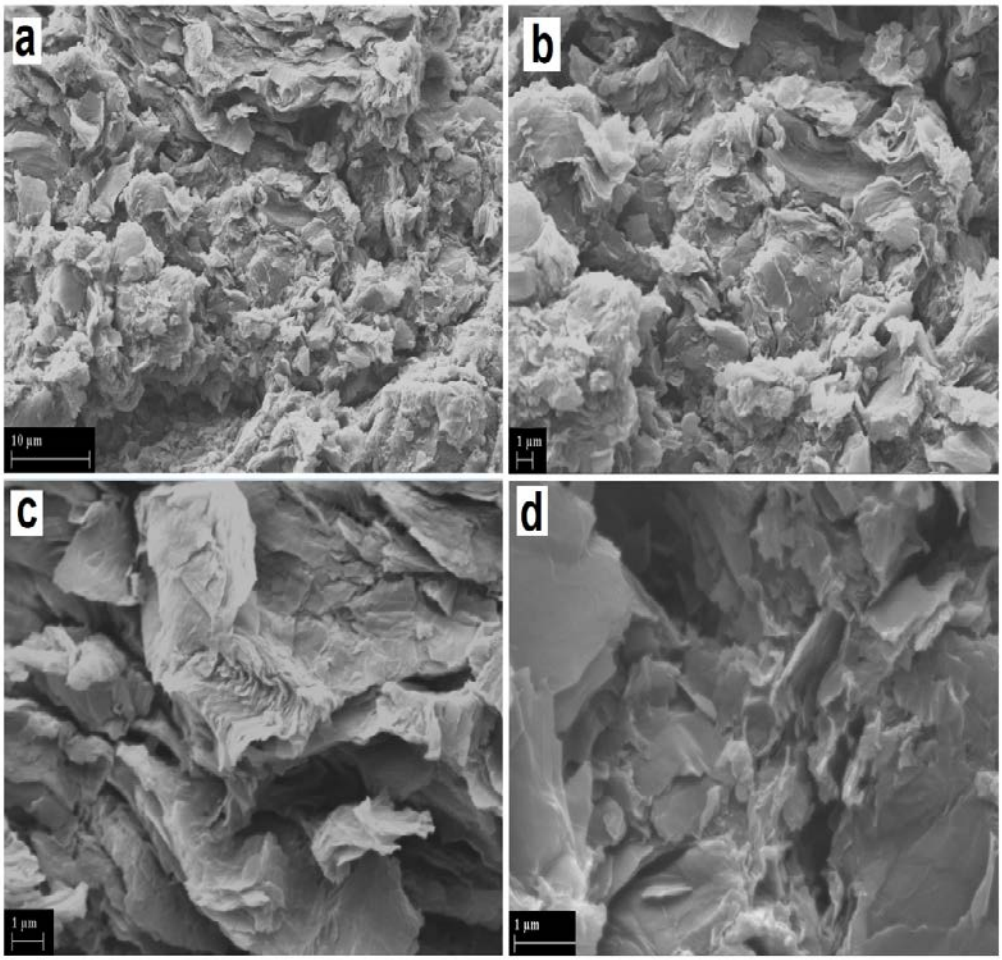


Şekil 4.17 Jelleşmemiş elektrolit, fumed Silika bazlı jel elektrolit ve N katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolite ait deşarj eğrileri

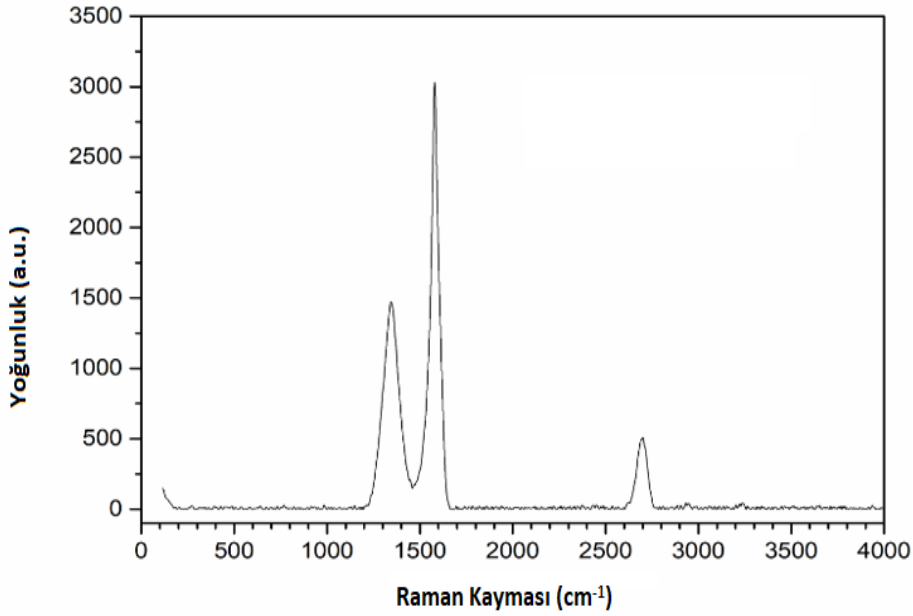
4.6 S- Katkılı Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu

S katkılı grafen oksit literature göre grafit çubuktan başlayarak Ag/AgCl ye karşı 2.3 V'ta kronoamperometrik yöntem kullanılarak hazırlanmıştır [17]. S katkılı grafen oksit mikroskobik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. S katkılı grafen oksitin farklı büyütmelerdeki SEM resimleri şekil 4.18 de görülmektedir. Oksijen ve kükürt içeren kükürt katkılı grafen oksitin yapısı, fonksiyonel gruplar ve ana yapısında birçok kusur tarafı içerdiğinden, katmanların optic olarak şeffaf yapısı azalmıştır. Malzemenin raman spektrumları alındığında grafen oksitin karakteristik D, G, 2D tepe noktaları sırasıyla 1338, 1565, 2720 cm^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 4.19). D zirvesindeki nispeten yüksek bir tepe yoğunluğu, fonksiyonel gruplar dahil olmak üzere oksijen ve kükürtün doping nedeniyle oluşan kusur taraflarıyla ilişkilidir. Grafenik katmanların oluşumu 2720 cm^{-1} de belirlenen büyük tepe noktaları ile desteklenmiştir. Hazırlanan kükürt katkılı grafen oksitin kimyasal yapısını belirlemek için XPS analizi de

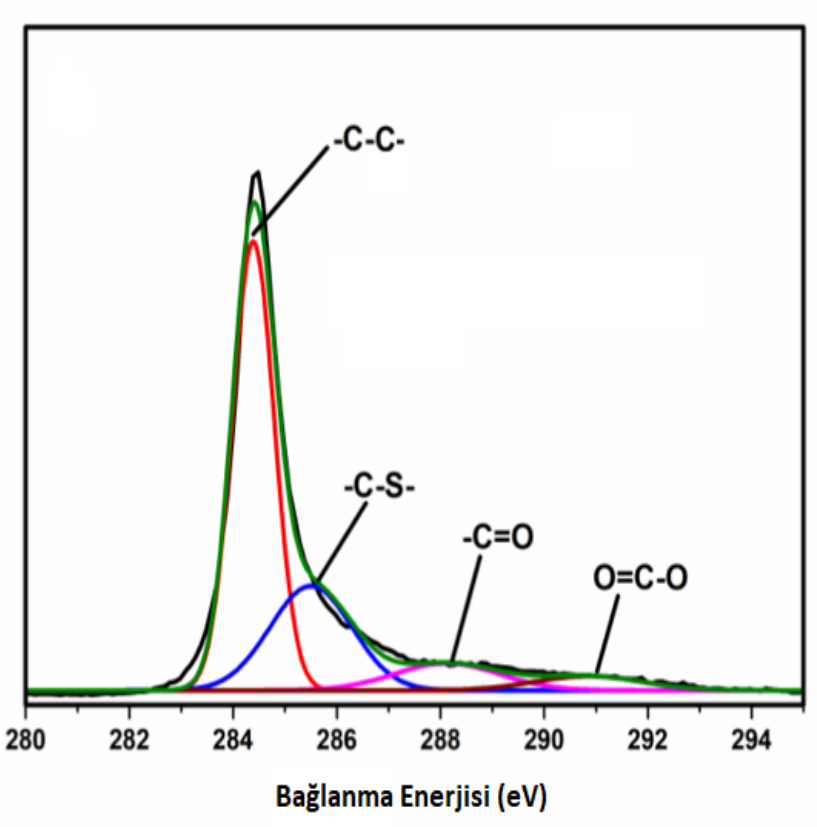
yapılmıştır (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Bu sonuçlar grafenik tabakaların ana yüzeyinin kovalent olarak bağlı kükürt ve oksijen atomlarından oluştuğunu göstermiştir.



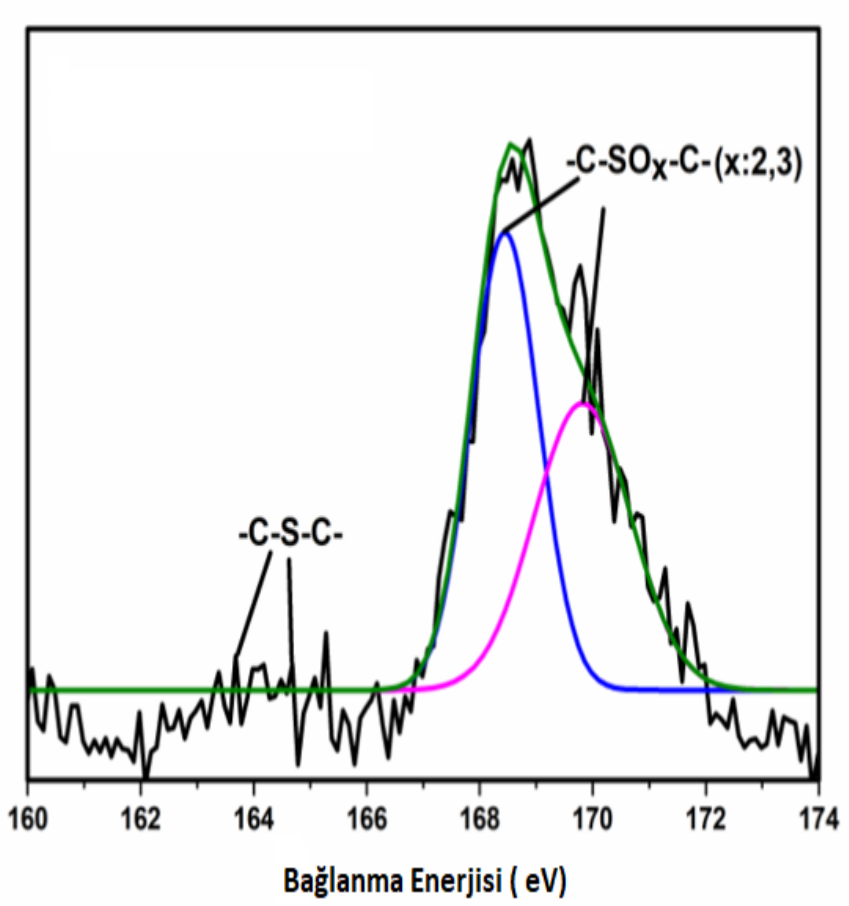
Şekil 4.18 S katkılı grafen 5000X, 10000X, 20000X ve 40000X gibi farklı büyüklüklerde SEM resimleri



Şekil 4.19 S katkılı grafen oksitin Raman spektrumu



Şekil 4.20 C1s XPS spekturumu

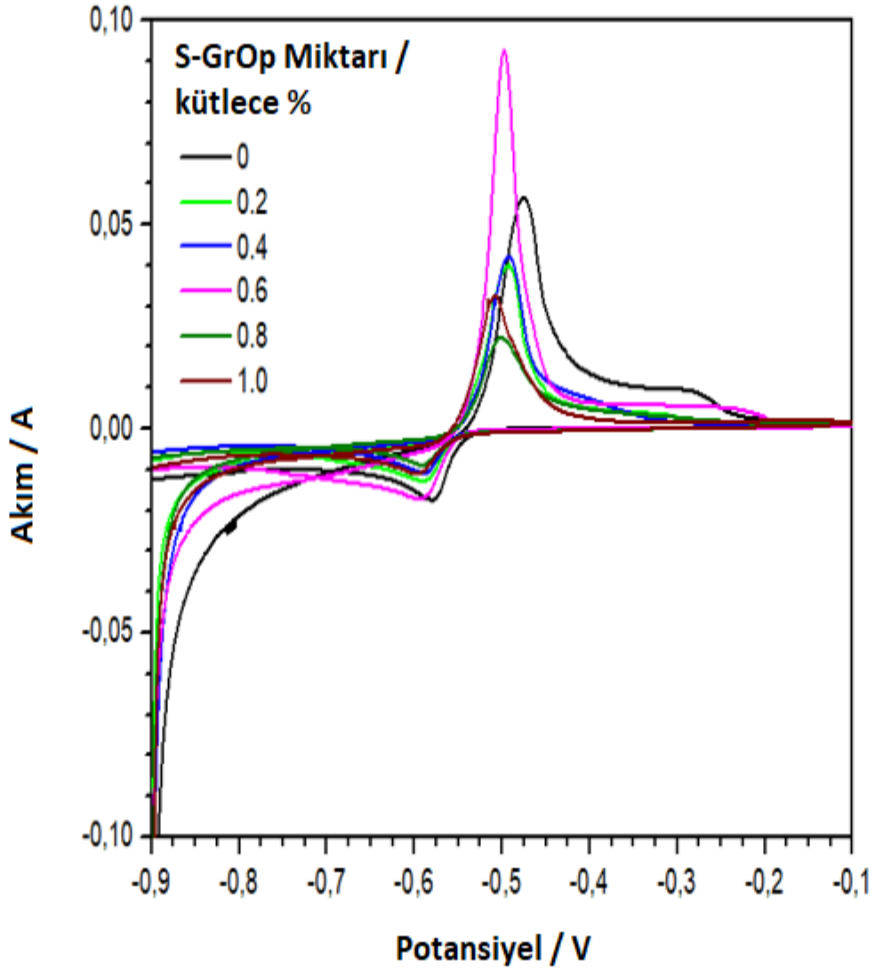


Şekil 4.21 N1s XPS spektrumu

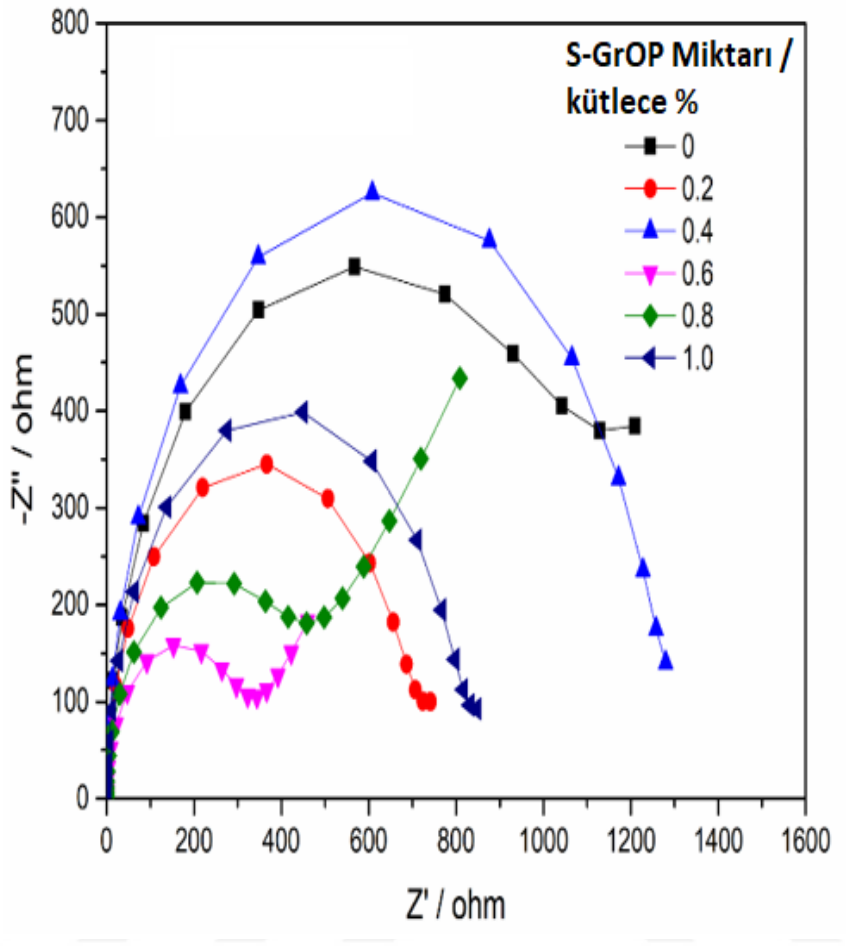
4.7 S- Katkılı Grafen Oksit Miktar Optimizasyonu

Bu çalışmada, fumed silika bazlı jelleşmiş elektrolitte katkı maddesi olarak S katkılı grafen oksitin miktar optimizasyonu dönüşümlü voltmetri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve korozyon testleri gibi yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen anodik ve katodik pikler, sırasıyla metalik kurşundan kurşun sülfat ve kurşun sülfattan metalik kurşun oluşumunu gösterir. En yüksek anodik ve katodik tepe akımları ve kapasiteleri, ağırlıkça %0.6 S katkılı grafen oksit katkı maddesinden oluşan dumanlı silika bazlı jelli sistemde gözlemlenmiştir. Katkı miktarı bu miktardan düşük veya yüksek olduğunda, anodik ve katodik tepe akımları ve kapasiteleri azalma eğilimindedir (Şekil 4.22). Katkı maddesi miktarı %0.6 olduğunda, dumanlı silika ve S katkılı grafen oksit arasındaki etkileşimlerle jelin üç boyutlu yapısının oluşmasına izin verilmiştir. Burada oluşan bu jel formunun bir fonksiyonu olarak kurşun ve elektrolit iyonlarının etkileşen

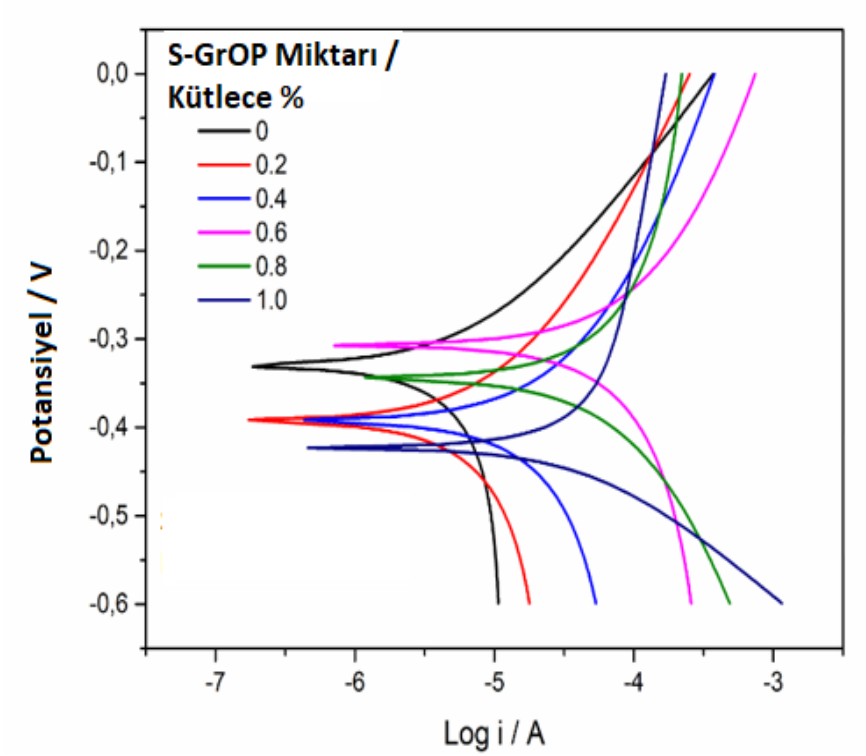
aktif yüzeyi artmıştır. Jelleşmiş sistemdeki katkı miktarının yüksek olması elektrolitin gözenekli taraflarının kapanmasına neden olmuştur. Bu durum aynı zamanda mobil iyonların ve elektrot yüzeyinin etkileşimlerini de azaltmıştır. Katkı maddesi miktarı ağırlıkça %0.6 olduğunda en düşük çözelti direnci belirlenmiştir (Şekil 4.23 ve Tablo 4.4). Bu durum jelleşmiş sistemde ne yüksek elektriksel iletkenliği temsil etmektedir. Yük transfer direnci analiz edildiğinde, aynı elektrolit bileşiminde en düşük değer gözlemlenmiştir. Bu durum aynı zamanda, S katkılı grafen oksit ilavesiyle oluşturulan dumanlı silika bazlı jelleşmiş sistemlerin, metalik kurşundan kurşun sülfat oluşumu için yük transferinin direncini düşürmesine destek verdiğini de göstermiştir. Bu aynı zamanda esas olarak S katkılı grafen oksitin elektrokatalitik aktivitesi ve jel elektrolit dahil olmak üzere S katkılı grafen oksitin artan iletkenliği ile de ilgilidir. Üç boyutlu gözenekli jelleşmiş elektrolit oluşumu Warburg empedans değerinin araştırılmasıyla da desteklenmiştir (Şekil 4.23 ve Tablo 4.4). Korozyon testleri katkı maddesi olarak dumanlı silika bazlı jelleşmiş elektrolite S katkılı grafen oksit ilavesinin katalitik aktivite gösterdiği sonucunu desteklemiştir (Şekil 4.24). S katkılı grafen oksit ilavesi ile jelleşmiş sistemin elektrokatalitik aktivitesi ve iletkenliği arttığından, dumanlı silika bazlı jel elektrolite S katkılı grafen oksit eklenmesiyle I_{cor} değeri daha fazla anodik potansiyele kaymıştır. Artan I_{cor} değeri, ağırlıkça %0.6 olarak S katkılı grafen oksit ilavesi ile jelleşmiş elektrot için artan korozyon eğilimi göstermiştir. S katkılı grafen oksit ilavesi ile iyi oluşturulmuş gözenekli jel yapısı elde edilmiştir (Şekil 4.25). Sülfür ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar katkılı grafen oksit, hidrolize fumed silika partikülleri ile büyük etkileşimlere sahiptir. Katkı maddesi miktarı ağırlıkça %0.2' den ağırlıkça %1'e yükseldiğinde oluşan kurşun sülfat kristallerinin boyutu artmıştır. Oluşan daha büyük boyuttaki kurşun sülfat kristalleri, VRLA pillerinin sülfatlaşma oranı arttığından dolayı pilin dönüşüm ömrü radikal bir şekilde düşebilir. Yüksek miktarda katkı maddesi jelleşmiş sistemin iletkenliğini arttırdığından, bu kontrolsüz sülfatlaşma kütlece %0.6 dan fazla S katkılı grafen oksit içeren sistemlerde meydana gelmiştir. Dolayısıyla çalışmanın sonraki aşamaları için optimum katkı miktarı ağırlıkça %0.6 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.22 Farklı miktarlarda S katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan dönüşümlü voltamogramlar



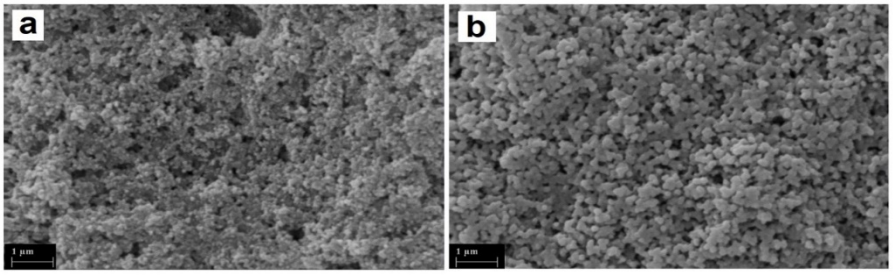
Şekil 4.23 Farklı miktarlarda S katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan EIS spektrumları



Şekil 4.24 Farklı miktarlarda S katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.4 S katkılı grafen oksit içermeyen ve farklı miktarda S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

Kütlece %S Katkılı Grafen Oksit	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
0	0.302	1007.0	0.00084	-0.33	0.011
0,2	0.273	677.2	-	-0.39	0.024
0,4	0.303	1263.0	-	-0.39	0.093
0,6	0.216	293.1	0.00512	-0.30	0.412
0,8	0,320	400,6	0.00211	-0.34	0.304
1.0	0,319	790.6	-	-0.42	0.059

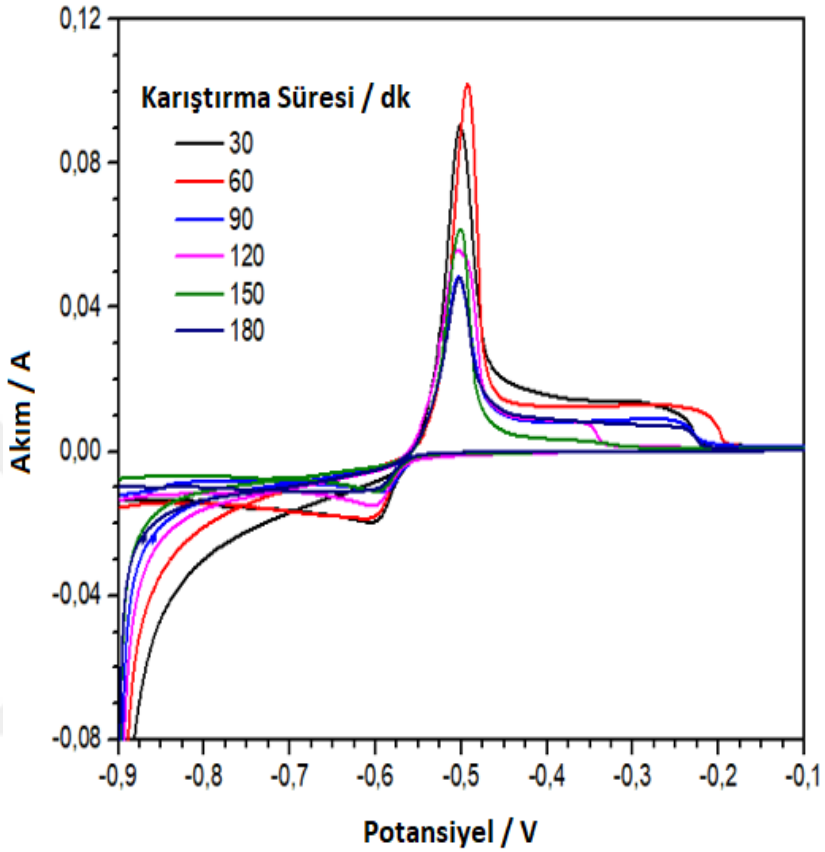


Şekil 4.25 Fumed silika bazlı jel elektrolit ve S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit SEM görüntüleri

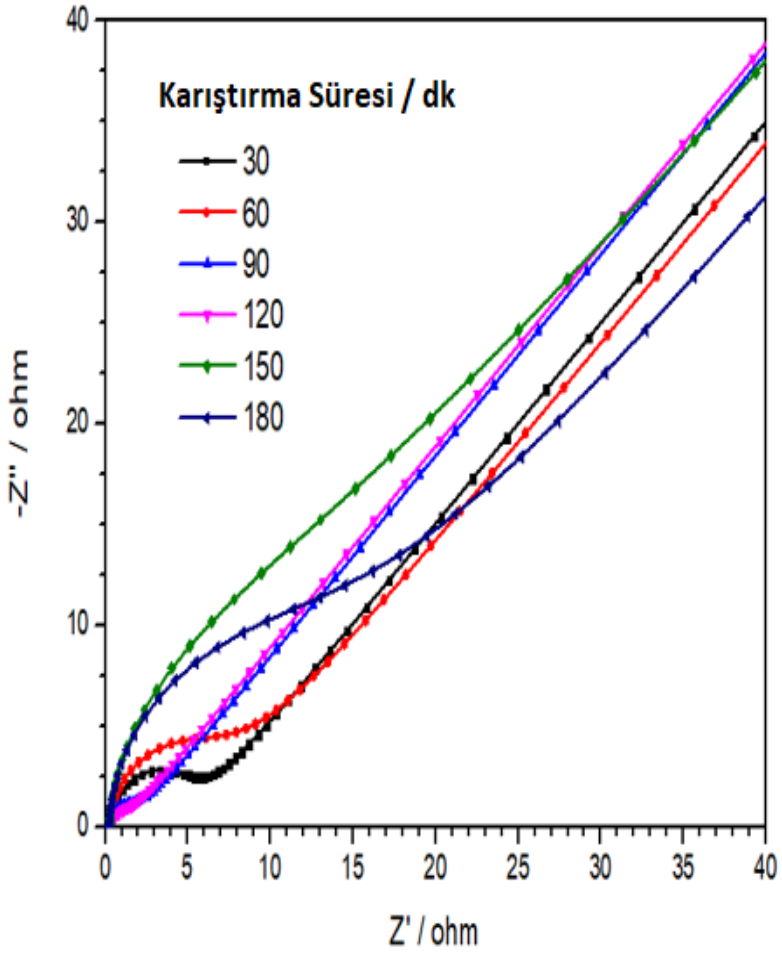
4.8 S- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Süresi Optimizasyonu

Jel performansını etkileyen bir önemli parametre, karışımın jelleşmiş sistemi oluşturmak için karıştırma süresidir. Ağırlıkça %0.6 S katkılı grafen oksit içeren jelleşmiş sistemler farklı karıştırma sürelerinde (30, 60, 90, 120, 150, 180 dk) oluşturulmuştur. Jelleşmiş sistem 60 dakikada hazırlandığında en yüksek anodik ve katodik tepe akımı ve kapasite değerlerin ulaşmıştır (Şekil 4.26). 30 dakika boyunca karıştırılarak hazırlanan sistemde homojenleştirilmemiş S katkılı grafen oksit dağılımı gözlenmiştir. Diğer taraftan 180 dakikada hazırlanan jelleşmiş sistemin gözenek boyutlarında azalma olmuştur. 60 dakika boyunca hazırlanan sistemde S katkılı grafen oksit partikülleri homojen dağılım göstermiştir. Bu aynı zamanda, elektrot ve elektrolit iyonları arasında gelişmiş bir etkileşim yüzeyinin görüldüğü sonucunu ortaya çıkartmaktadır. 60 dakikada hazırlanan sistemde anodik ve katodik piklerin akım ve kapasitesi en yüksek olmasına rağmen R_{ct} değeri de daha yüksektir. Bu durum, bu jelleşmiş sistemlerde homojen olmayan S katkılı grafen oksit dağılımından kaynaklanabilir. Muhtemelen elektrot yüzeyinin yakınında daha fazla S katkılı grafen oksit partikülü kümelenmiştir. Warburg Empedans değeride bu durumu desteklemektedir (Şekil 4.27 ve Tablo 4.5). S katkılı grafen oksit ilavesinin homojen olmayan dağılımı bu sistemde elektrot yüzeyinde lokalize daha fazla gözenekli taraf oluşmasına neden olmuştur. Bu durum aynı zamanda, bu jel bileşimi için mobil iyonların difüzyon hızını da arttırmıştır. Tafel eğrilerinde de görüldüğü üzere, korozyon tepe noktasının daha anodik potansiyele kaydırılmasıyla S katkılı grafen oksitin elektrokatalitik etkileri görülebilmesine rağmen, elektrot yüzeyi ve hareketli iyonların daha kontrollü etkileşimlerinde korozyon hızı düşmüştür (Şekil 4.28). Artan karıştırma süresinin bir fonksiyonu olarak, kurşun sülfat kristallerinin boyutu da artmıştır. Bu sonuç

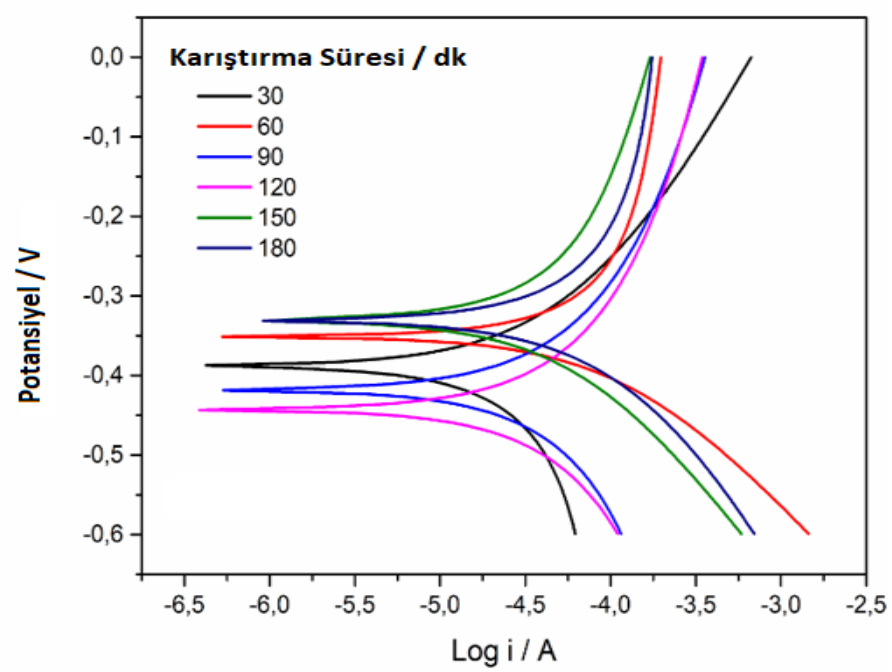
ayrıca, elektrolit ve kurşunun sınırlı etkileşim taraflarının oluşan kurşun sülfat kristallerinin boyutunda artışa neden olduğunu göstermiştir. Bu aynı zamanda elektrotların sülfatlaşma oranını arttırı ve pil çevrim ömrünü azaltır. Bunlara istinaden optimum karıştırma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan voltamogramlar



Şekil 4.27 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları



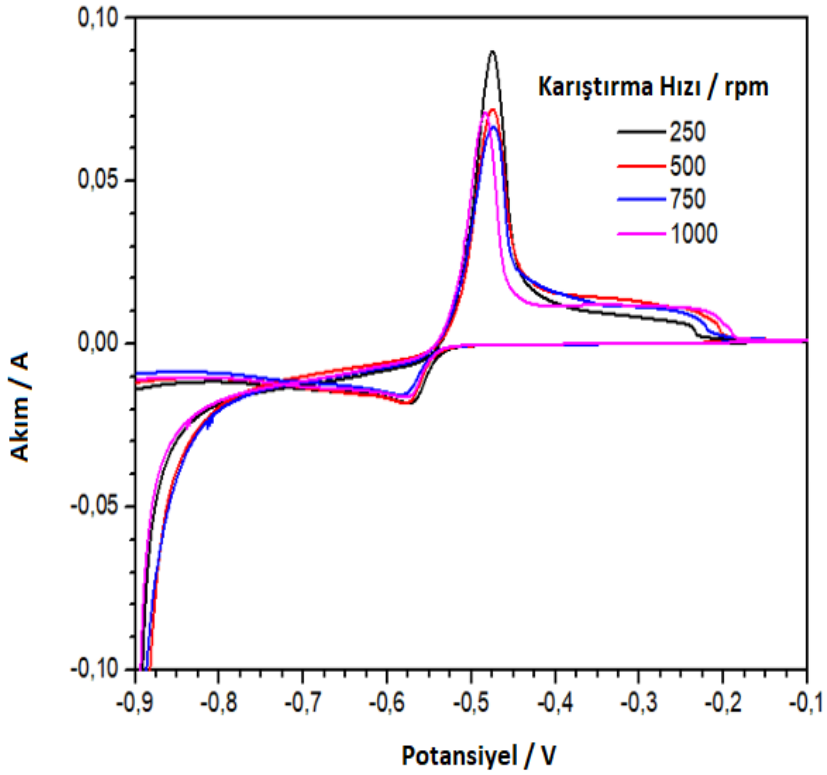
Şekil 4.28 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.5 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin farklı karıştırma sürelerinde R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

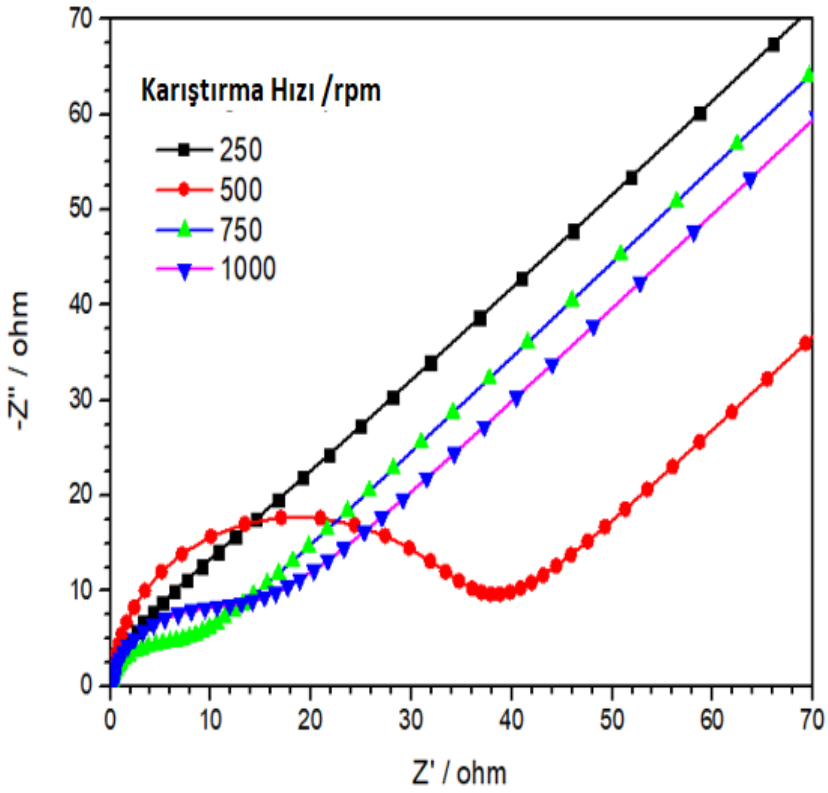
Karıştırma Süresi / dk	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
30	0,297	4.877	0.01007	-0.388	0.090
60	0.216	6.487	0.00493	-0.351	0.140
90	0.143	1.653	0,00901	-0.418	0.683
120	0.328	1.043	0.00713	-0.443	0.253
150	0,294	11.64	0.00120	-0.330	0.070
180	0.308	12.93	0.00205	-0.331	0.210

4.9 S- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Hızı Optimizasyonu

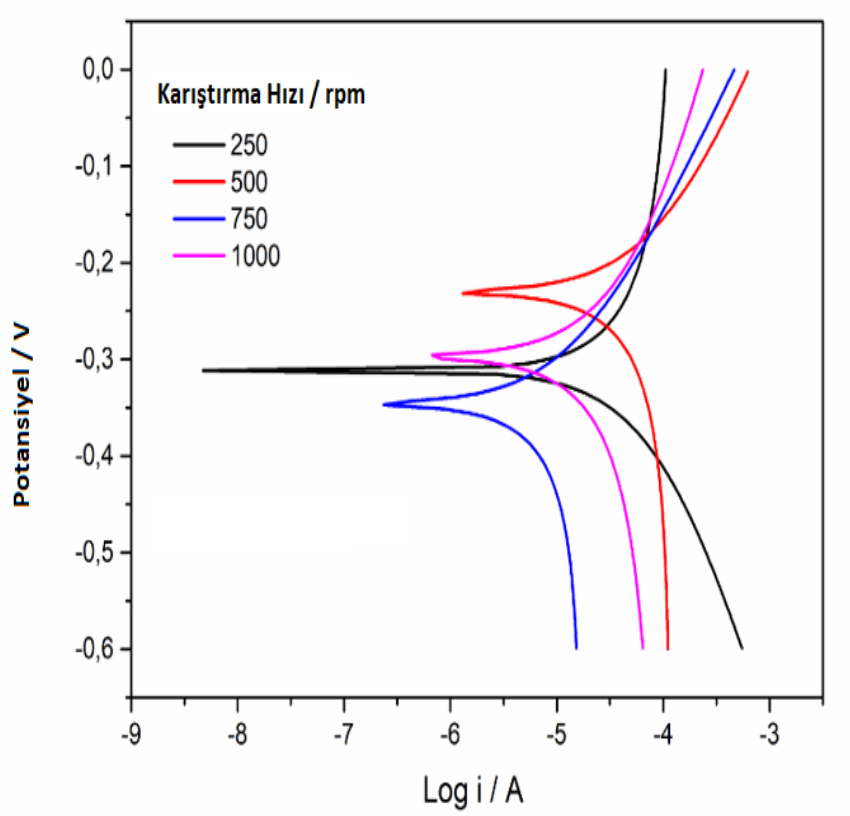
Karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi iki önemli parametre fumed silika jel elektrolitlerin yapısını önemli oranda etkiler. Karıştırma hızı, hidrolize fumed silika parçacıklarının homojen bir şekilde dağılmasına ve etkileşime girmesine izin verir. Sistemde bir katkı maddesi kullanıldığında bu parametre, katkı parçacıklarının olası tüm etkilerini garanti altına almak için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, ağırlıkça %0.6 S katkılı grafen oksit içeren jel elektrolitler 250, 500, 750 ve 1000 rpm gibi farklı karıştırma hızlarında üretilmiştir. Jelleşmiş sistem 60 dakikada 250 rpm karıştırma hızında hazırlandığında CV analizinde en yüksek anodik ve katodik pik akımı ve kapasitesi gözlemlenmiştir (Şekil 4.29). Katkı maddesi içeren jel sistemde 250 rpm' den daha yüksek karıştırma hızı kullanıldığında hareketli iyonlar için kapalı gözenekler incelenen parametrelerde azalmaya izin vermiştir. 250 rpm karıştırma hızında hazırlanan jel sistemde R_S değeri düşük çıkmıştır. 250 rpm karıştırma hızının üzerinde hazırlanan jel sistemde iyi şekillendirilmiş yapı elde edildiğinden, aktif elektrot yüzeyi ile daha fazla sayıda aktif iyon etkileşime girmiştir. Bu aynı zamanda bu jelleşmiş sistemde R_{ct} değerini de azaltmıştır. Katkılı gözenekli jel sistemden elektrot yüzeyine mobil iyonların difüzyon en yüksek 250 rpm karıştırma hızı üzerinde üretilen jel elektrolitte olmuştur (Şekil 4.30 ve Tablo 4.6). Tafel eğrileri analiz edildiğinde, 250 rpm üzerinde üretilen jel sistemde en yüksek I_{cor} değeri bu karıştırma hızı ile artan korozyon hızına işaret etmektedir (Şekil 4.31). E_{cor} değerinin katodik bölgeye kayması nedeniyle korozyon eğilimi azalmasına rağmen, oluşan jel yapısı nedeniyle iyonların ve elektrot yüzeyinde kullanılan kurşun elektrotların morfolojisi incelendiğinde kurşun sülfat kristallerinin boyutunda artışlar gözlenmiştir (Şekil 4.32). Jel üretiminde karıştırma hızı arttığında elektrot ve elektrolit iyonların etkileşim taraflarının sınırlı olması nedeniyle kurşun elektrotun sülfatlaşma eğilimi artmıştır. Bu nedenle optimum karıştırma hızı 250 rpm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.29 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan dönüşümlü voltamogramlar



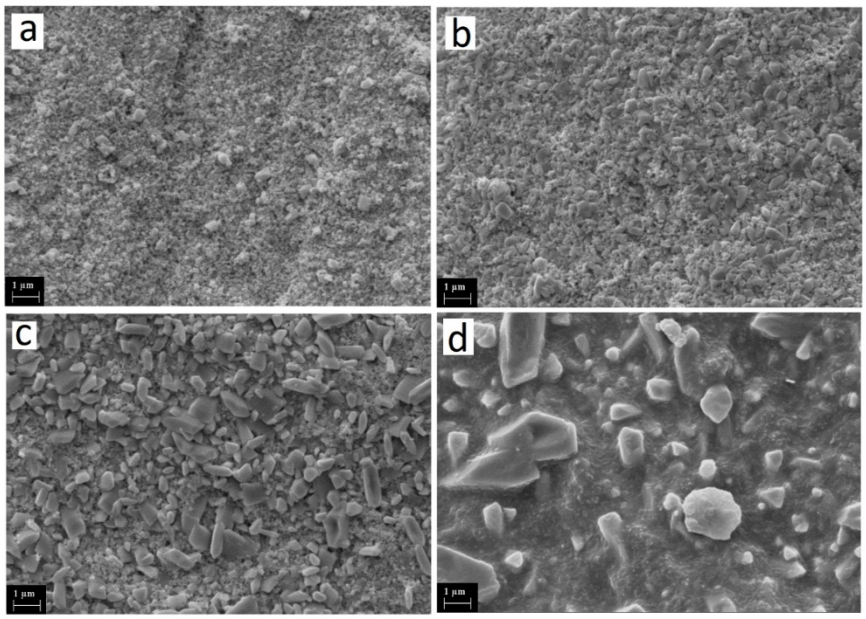
Şekil 4.30 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları



Şekil 4.31 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.6 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin 60 dk ve farklı karıştırma hızlarında R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

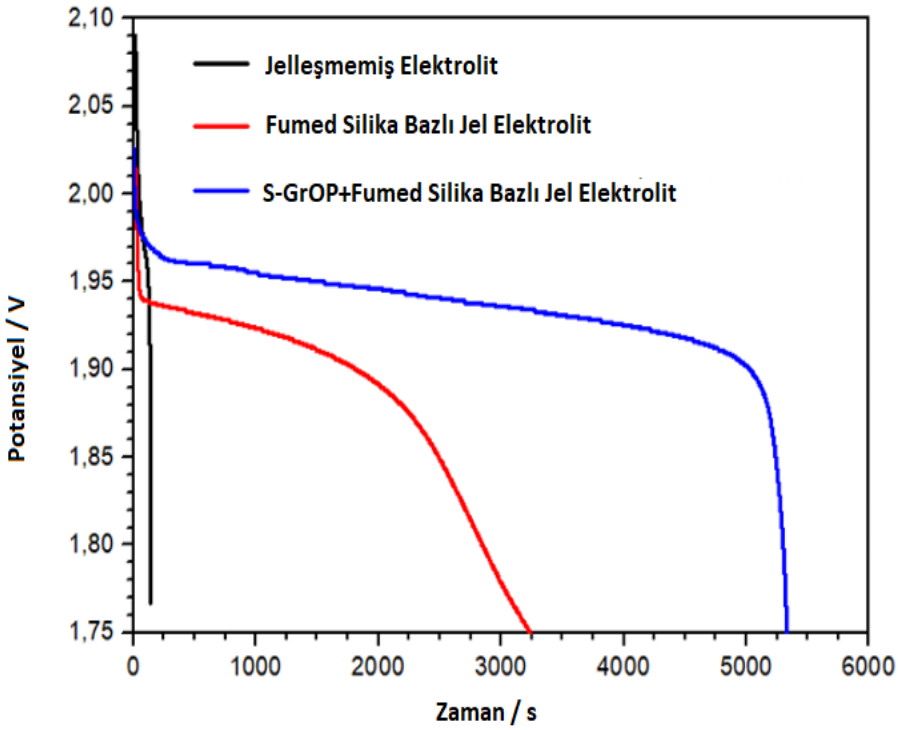
Karıştırma hızı / rpm	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
250	0.206	7.695	0.01002	-0.311	0.126
500	0.248	33.61	0.00917	-0.230	0.116
750	0.143	9.285	0.00429	-0.346	0.016
1000	0.277	11.83	0.00315	-0.297	0.087



Şekil 4.32 Kütlece %0.6 S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit sisteminde dönüşümlü voltametri analizinden sonra 20000X büyüklüğünde kurşun elektrotların 60 dk ve 250, 500, 750, 1000 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan SEM görüntüleri

4.10 S- Katkılı Grafen Oksitin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

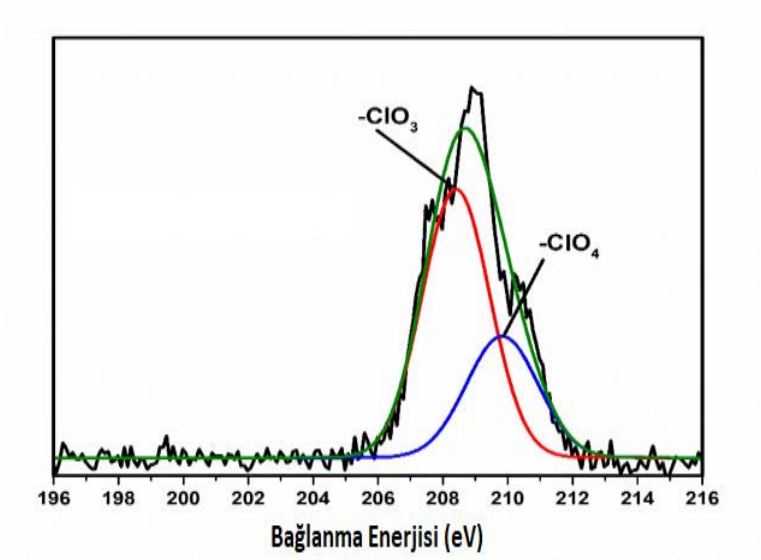
Jelleşmemiş sulu sistemin, katkı ilavesiz fumed silika jel sistemin ve S katkılı grafen oksit ilaveli jel sistemin dönüşümlü şarj ve deşarj testleri yapıldığında en yüksek deşarj süresi S katkılı grafen oksit içeren jelleşmiş sistemde saptanmıştır. Dumanlı silika ile kükürt katkılı grafen oksit , elektrolit ve elektrot için daha fazla etkileşim oluşturduğundan bu jel sistemin deşarj süresi dumanlı silika bazlı jele kıyasla neredeyse iki katına çıkar. Gerçekten de, S katkılı grafen oksit kullanılarak artan elektriksel iletkenlik, dumanlı silisin iç direncini azaltmıştır. Bu aynı zamanda pilin alansal deşarj kapasitesinin artmasına izin vermektedir (Şekil 4.33). Hazırlanan S katkılı grafen oksit elektrolit sisteminin deşarj kapasitesi 20 $mA.cm^{-2}$ şarj deşarj yoğunluğunda 29.5 $mAh.cm^{-2}$ çıkmıştır.



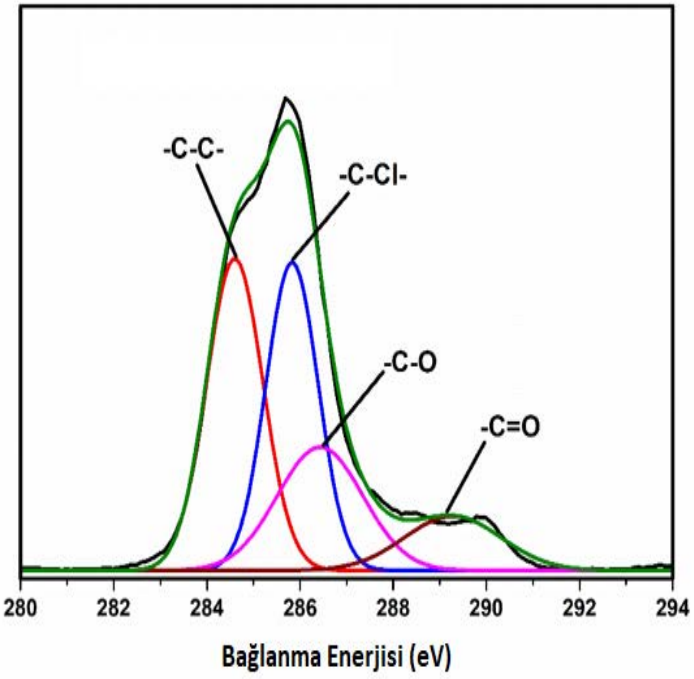
Şekil 4.33 Jelleşmemiş elektrolit, fumed silika bazlı jel elektrolit ve S katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolite ait deşarj eğrileri

4.11 Cl- Katkılı Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu

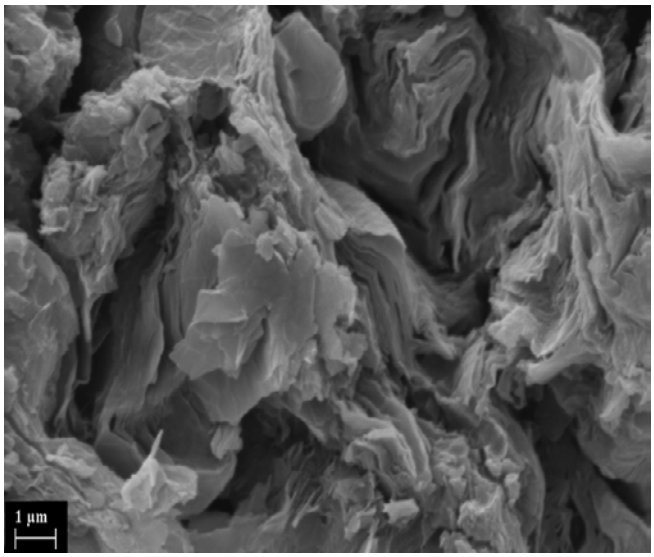
Cl katkılı grafen oksit literature göre grafit çubuktan başlayarak Ag/AgCl ye karşı 2.3 V'ta kronoamperometrik yöntem kullanılarak hazırlanmıştır [18]. Cl katkılı grafen oksit mikroskobik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Cl katkılı grafen oksitin farklı büyütmelerdeki SEM resimleri aşağıda görülmektedir (Şekil 4.36). Hazırlanan klor katkılı grafen oksitin kimyasal yapısını belirlemek için XPS analizi de yapılmıştır (Şekil 4.34 ve Şekil 4.35). Cl1s ve C1s XPS spektrumlarında da görüleceği üzere grafen oksit yapısına klor atomları $–ClO_3$ ve $–ClO_4$ grupları olarak katılmıştır.



Şekil 4.34 Cl1s XPS spekturumu



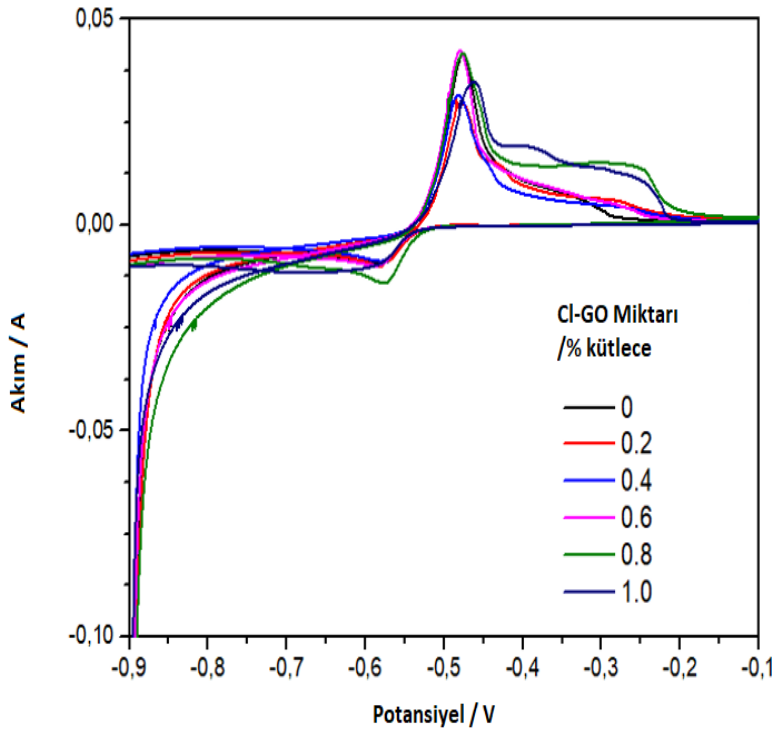
Şekil 4.35 C1s XPS spekturumu



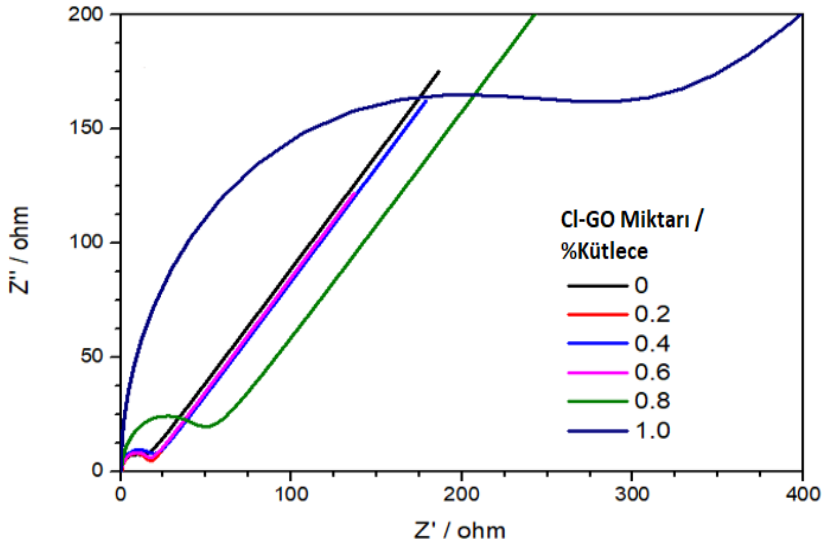
Şekil 4.36 Cl katkılı grafen oksit SEM görüntüsü

4.12 Cl- Katkılı Grafen Oksit Miktar Optimizasyonu

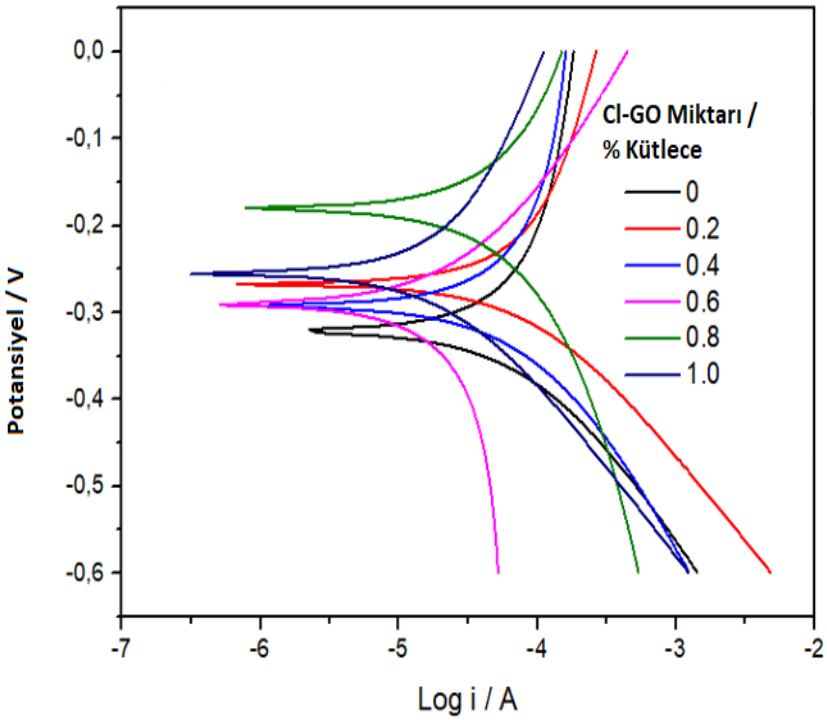
Kurşun asit akülerin farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit maddesi eklenmiş fumed silika esaslı jel elektrolitinde kurşun elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için dönüşümlü voltmetri analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.37). Bu kapsamda fumed silika bazlı elektrolit ve farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit eklenerek hazırlanan jel elektrolitler karakterize edilmiştir. -0.5 V ve -0.6 V civarında gözlenen oksidasyon ve indirgenme pikleri, sırasıyla metalik kurşundan kurşun oluşumunu temsil etmektedir. Cl katkılı grafen oksit miktarı kütlece %0.6 olduğunda en yüksek akım ve kapasite değerine ulaşmıştır. Bu durum Cl katkılı grafen oksit eklenmesiyle birlikte fumed silika jelin iletkenliğinin artmasıyla ilgilidir. Eklenen katkı maddesi ile fumed silikanın hidrolize olmuş partikülleri etkileşerek, üç boyutlu jel yapının oluşmasına katkı sağlar (Şekil 4.40). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen verilerde bu durumu destekler niteliktedir (Şekil 4.38). Çözelti direnci ve yük transfer direnci değerlerine göre optimum değer olarak saptanan kütlece %0.6 değerinde en düşük çözelti direnci değerlerinden birine ulaşmıştır (Tablo 4.7). Bu durum Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silikanın jel sistemde iletkenliğinin iyi olduğunun göstergesidir. Şarj transfer direnci düşük değerlere yakın seviyede olsa da karşılaştırıldığında görece yüksektir. Fakat kapasite artışı bu durumu tolore edebilecek seviyededir. Elde edilen tafel eğrilerine göre düşük korozyon eğilimi optimum değerde sağlanmıştır (Şekil 4.39).



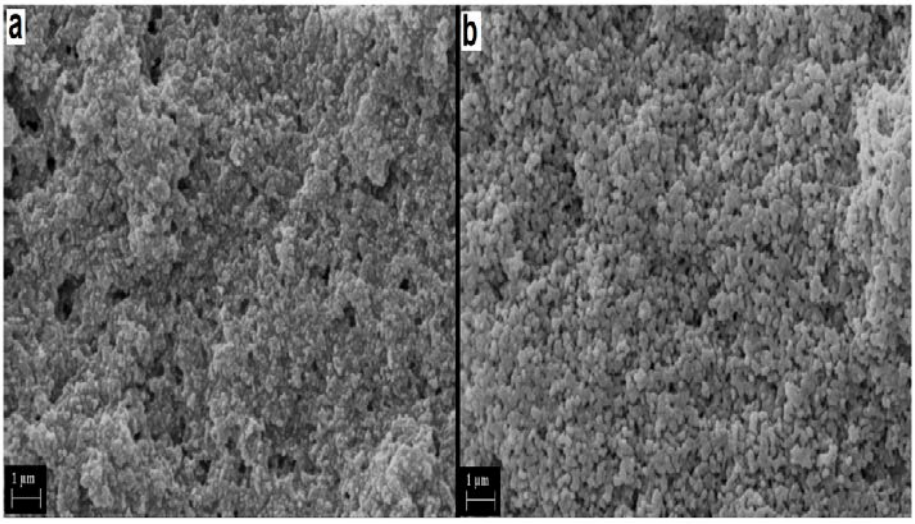
Şekil 4.37 Farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.38 Farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan EIS spektrumları



Şekil 4.39 Farklı miktarlarda Cl katkılı grafen oksit ilavesi ile oluşan Tafel eğrileri



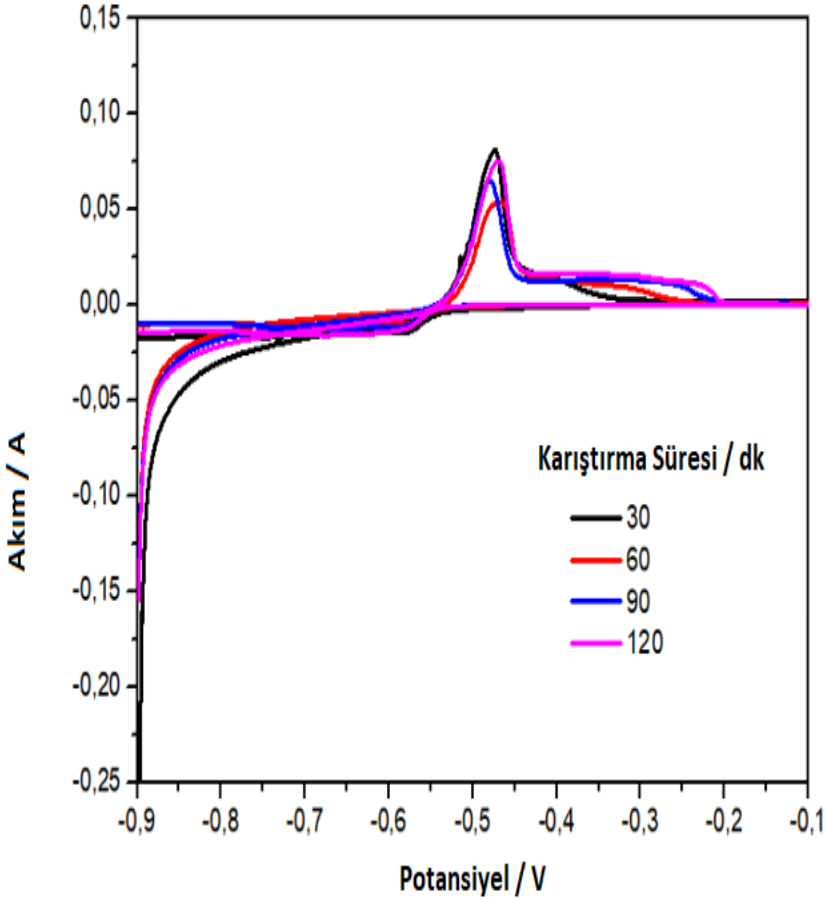
Şekil 4.40 Fumed silika bazlı jel elektrolit ve Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit SEM görüntüleri

Tablo 4.7 Cl katkılı grafen oksit içermeyen ve farklı miktarda Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

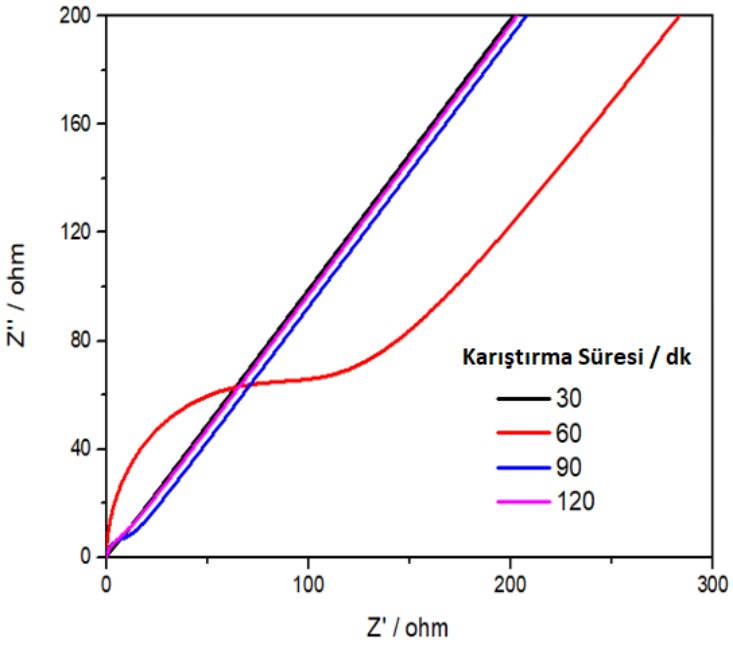
Kütlece %Cl Katkılı Grafen Oksit	R_S (ohm)	R_{ct} (ohm)	W	E_{cor} (V)	I_{cor}(mA)
-	0.183	11.89	0.0050	-0.321	0.000118
0.2	0.729	14.84	0.0075	-0.267	0.000109
0.4	0.420	16.78	0.0054	-0.292	0.000150
0.6	0.401	14.99	0.0073	-0.290	0.000057
0.8	0.535	43.17	0.0037	-0.180	0.000669
1	0.263	267,1	0.0017	-0.255	0.000026

4.13 Cl- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Süresi Optimizasyonu

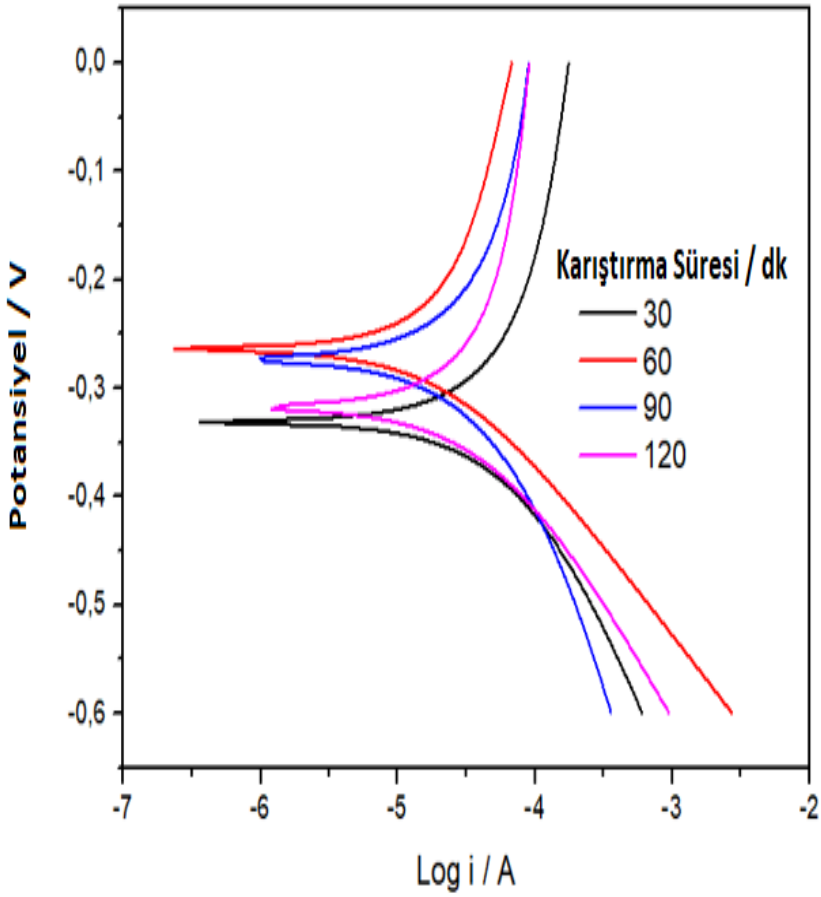
Jel oluşumunda karıştırma süresinin etkisini incelemek amacıyla farklı karıştırma sürelerinde 500 rpm karıştırma hızında kütlece %0.6 oranında Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika esaslı jel elektrolit sistemleri hazırlanmış ve sistemler elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43). Karıştırma süresinin bir fonkisyonu olarak hidrolize olmuş olan fumed silika partikülleri yine hidrolize olmuş olan Cl katkılı grafen oksit partikülleri ile etkileşmiş ve bu duruma bağlı olarak da farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan jel sistemlerin elektrokimyasal davranışları da farklılaşmıştır. Karıştırma süresi 30 dakika olduğunda en yüksek pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerine ulaşmıştır (Şekil 4.41). Bu durum kurşundan kurşun sülfat oluşumunun en yüksek bu elektrolit sisteminde olduğunun göstergesidir. Optimum değer olan 30 dakika süresinde karıştırıldığında en düşük şarj transfer direncine ve görece düşük çözelti direncine ulaşmıştır (Şekil 4.42 ve Tablo 4.8). Fakat korozyon akımının görece yüksek gözükmesi sistemdeki yüksek kapasite değerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.41 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan voltamogramlar



Şekil 4.42 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları



Şekil 4.43 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri

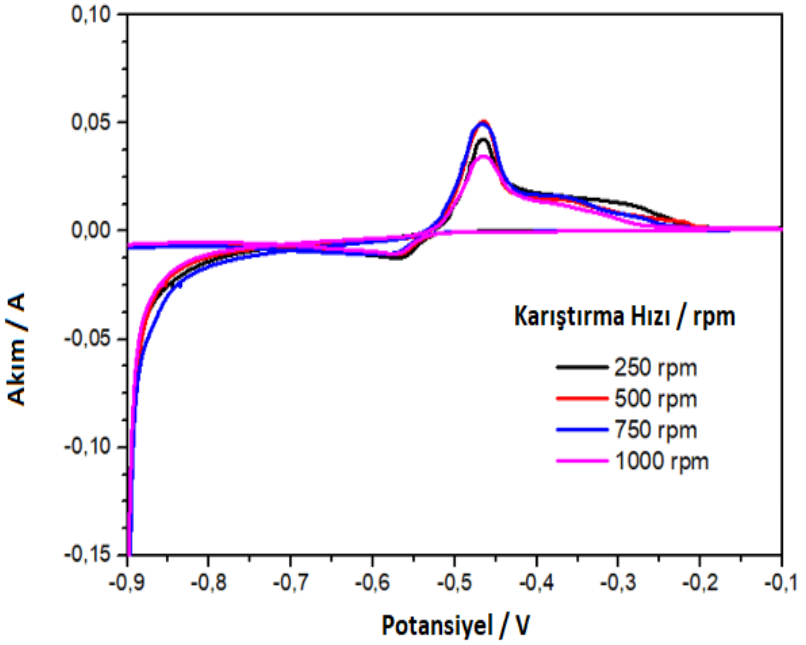
Tablo 4.8 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin farklı karıştırma sürelerinde R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

Karıştırma Süresi / dk	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
30	0.267	1.993	0.0029	-0.331	0.000104
60	0.197	97.57	0.0021	-0.264	0.000026

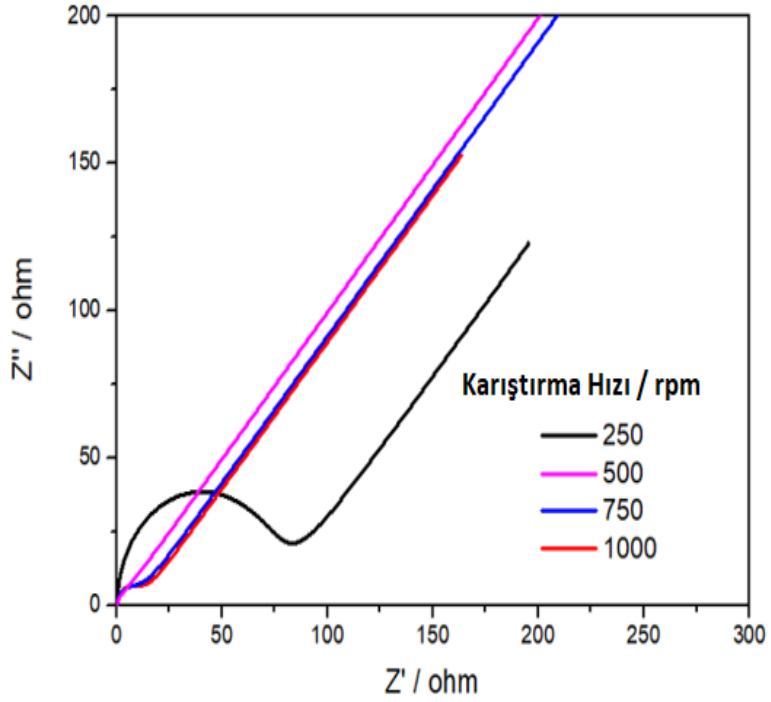
90	0.338	8.823	0.0030	-0.273	0.000136
120	0.295	6.002	0.0019	-0.318	0.000058

4.14 Cl- Katkılı Grafen Oksit Karıştırma Hızı Optimizasyonu

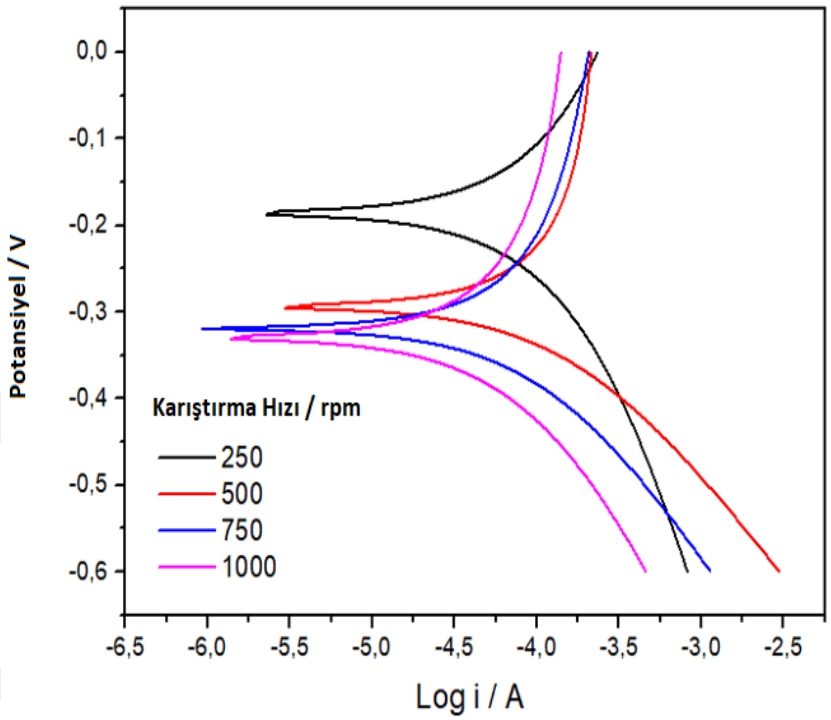
Katkı maddesi miktarı olarak kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit maddesi oranı ve optimum karıştırma süresi olan 30 dakika saptandıktan sonra yine jel oluşumunda önemli bir parametre olan en uygun karıştırma hızının belirlenebilmesi için çalışma yapılmıştır. Optimum anodik ve katodik pik akımı ve pik redoks kapasite değerlerine 500 rpm karıştırma hızında hazırlanan jel sisteminde ulaşılmıştır (Şekil 4.44). Bu durum ilgili karıştırma hızında hazırlanan jelde katkı maddesi ile fumed silikanın etkileştiğinin göstergesidir. Bu etkileşimin sonucu olarak elektrot elektrolit arayüzünde etkileşim artmış ve homojen bir dağılım göstermiştir. Bu değer süre ve miktar optimizasyonlarında da elde edilen değerlerin sağlayacağı elektrokatalitik etkinin sağlanması için en uygun karıştırma hızı değeridir. Elde edilen jel yapısının kararlılığını yükseltici etki yapmıştır. Çözelti direnci ve şarj transfer direnci görece yüksek olmasına rağmen kapasite artışı bu olumsuzluğu tolore edebilecek seviyededir (Şekil 4.45 ve Tablo 4.9). Korozyon testleride bu durumu destekler niteliktedir (Şekil 4.46). Uygulanan katkı maddesinin sağladığı jel yapısı oluşumu, grafenin radikal hidroksil gruplarının fumed silikayla sağladığı uygunluk ile beklenen elektrokatalitik etkinin gerçekleşmesine olanak sağlamıştır ve optimum değerde sülfatlaşmanın olmadığı ve optimum değer dışındaki değerlerde sülfatlaşmanın başladığı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 4.47).



Şekil 4.44 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.45 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan EIS spektrumları

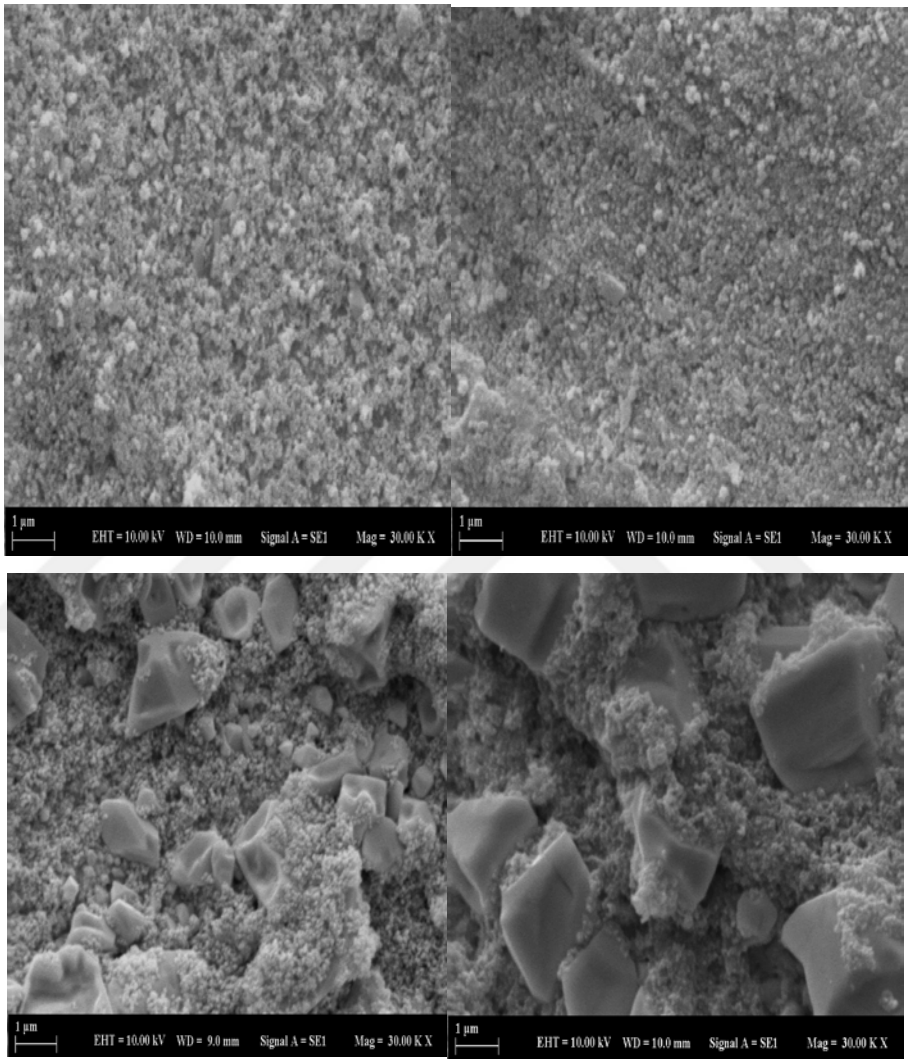


Şekil 4.46 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan Tafel eğrileri

Tablo 4.9 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolitin 30 dk ve farklı karıştırma hızlarında R_s, R_{ct}, W, E_{cor}, I_{cor} değerleri

Karıştırma hızı / rpm	**R_s (ohm)**	**R_{ct} (ohm)**	**W**	**E_{cor} (V)**	**I_{cor}(mA)**
250	0.506	73.11	0.0072	-0.186	0.000202
500	0.500	10.99	0.0058	-0.294	0.000197

750	0.493	9.402	0.0039	-0.319	0.000130
1000	0.393	3.317	0.0021	-0.329	0.000152

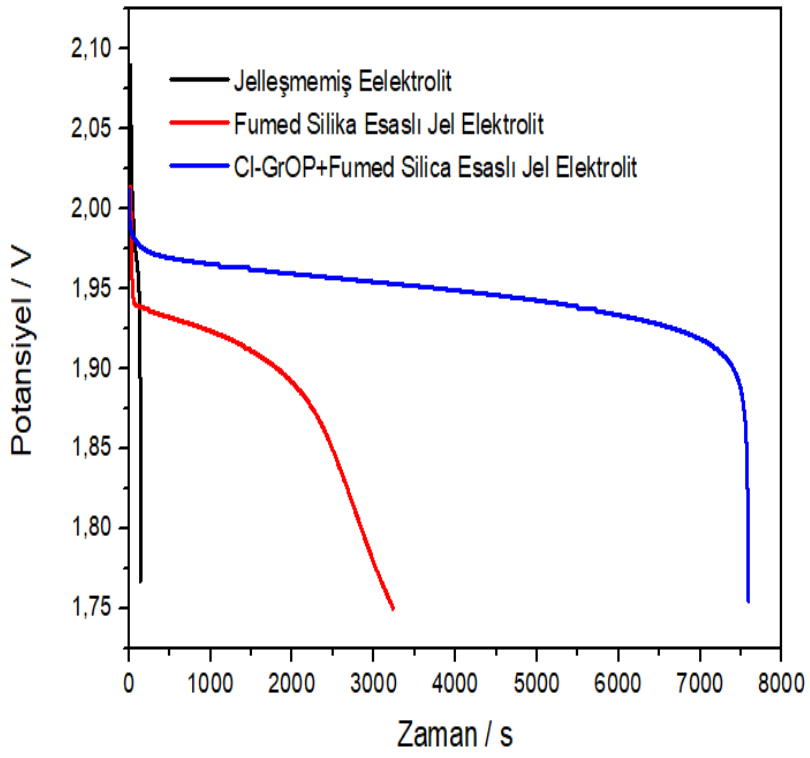


Şekil 4.47 Kütlece %0.6 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolit sisteminde dönüşümlü voltametri analizinden sonra kurşun elektrotların 30 dk ve 250, 500, 750, 1000 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmasıyla oluşan SEM görüntüleri

4.15 Cl- Katkılı Grafen Oksitin Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

Cl katkılı grafen oksit katkısının fumed silika esaslı jel elektrolitin akü içerisindeki performansının incelemek amacıyla kütlece %0.6 oranındaki Cl katkılı grafen oksit içeren katkı maddesi fumed silikaya eklenmiş ve jel sistemi 30 dakikada 500 rpm karıştırma

hızında hazırlanarak şarj deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Aşağıdaki şekilde bu kapsamda elde edilen deşarj eğrisi görülmektedir (Şekil 4.48). Hazırlanan Cl katkılı grafen oksit elektrolit sisteminin deşarj kapasitesi 20 $mA.cm^{-2}$ şarj deşarj yoğunluğunda 42.2 $mAh.cm^{-2}$ çıkmıştır. Bu sonuç klor katkılı grafen oksit katkısının kurşun asit akü performansını önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.48 Cl katkılı grafen oksit içeren fumed silika bazlı jel elektrolite ait deşarj eğrisi

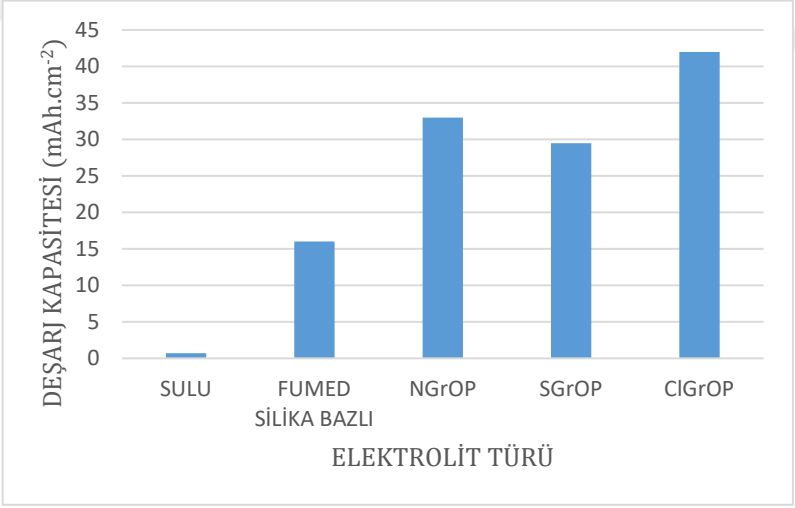
4.16 Genel Değerlendirme ve Öneriler

VRLA piller, kurşun cevherinin düşük maliyeti, yüksek miktarı, erişilebilirliği, pilin profesyonelleştirilmiş geri dönüştürülebilirliği ve güvenilirliği gibi avantajları nedeniyle kendisine pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Bu kadar yüksek kullanım alanı bulunan bu türdeki akümülatörlerin mevcut performansının ileriye götürülmesi ve karşılaşılan sorunların çözülmesi büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple VRLA akü sistemini içeren jelleşmiş elektrolitte yapılacak iyileştirmeler ile istenen sonuçların elde edilmesi amaçlanmıştır. Jelleşmiş elektrolitin oluşturulmasıyla, iyi üç boyutlu ağ yapıları iyi tiksotropi ve yüksek kapasite gibi avantajlarından dolayı dumanlı silika jel ajanı olarak kullanılmıştır. Ancake elektrolit içinde dumanlı silika kullanılması elektrolitin

iletkenliğini azaltır. Ayrıca Gel-VRLA pilin performansı, jelin pile doldurulma sürecinden doğrudan etkilenir. Bu, jel elektrolitin yapısı ve jelleşme süresi ile ilgilidir.

Jelleşmiş sistemin iletkenliği arttıkça pilin performansı artmıştır. Bu nedenle, jelleşmiş sistem için katkı maddesi olarak grafen bazlı malzemelerin kullanılması, jelleşmiş sistemin artan jelleşme süresi ile artan performansı için yeni bir bakış açısı açabileceği öngürülmüştür. Özellikle, hetero atom katkılı grafen oksit, hidrolize füme silika parçacıkları ile iyi bir jel yapısı oluşturabilir. Grafen oksit -N, -S ve -Cl gibi heteroatom atomları ile katkılandığında, malzemelerin iletkenliği, kimyasal aktivitesi ve elektron yoğunluğu iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma neticesinde -N, -S ve -Cl katkılı grafen oksidin hidrolize füme silika parçacıkları ile birleştirildiğini göstermiştir. Bu aynı zamanda elektrolit sisteminin iletkenliğini ve deşarj kapasitesini de arttırmıştır (Şekil 4.49). Maliyet olarak bakılığında ise grafenin yüksek maliyetine ragmen şarj deşarj kapasitesinde yaptığı radikal artışla akü tüketim maliyetini azaltacağı öngörülmüştür. Dolayısıyla; ürün ve tüketim sürdürülebilirliği yönünden heteroatom katkılama ile grafen oksit kullanımı cazip gelmektedir.



Şekil 4.49 Kullanılan elektrolit türüne göre deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması

VRLA pillerin dumanlı silika bazlı jelleşmiş elektrolitinde heteroatom katkılı grafen oksit kullanılması, bu pillerin uygulama alanlarını arttırmış ve elektrolit hazırlama işlemi için yeni bir pencere açmıştır.

KAYNAKÇA

[1] Gencten M, Sahin Y. A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery. Int J Energy Res 2020;44:7903–23. doi:10.1002/er.5487.

[2] Islam S, Dincer I, Yilbas BS. A novel renewable energy-based integrated system with thermoelectric generators for a net-zero energy house. Int J Energy Res 2020;44:3458–77. doi:10.1002/er.4986.

[3] Gielen D, Boshell F, Saygin D, Bazilian MD, Wagner N, Gorini R. The role of renewable energy in the global energy transformation. Energy Strateg Rev 2019;24:38–50. doi:10.1016/j.esr.2019.01.006.

[4] Dincer I, Zamfirescu C. Renewable-energy-based multigeneration systems. Int J Energy Res 2012;36:1403–15. doi:10.1002/er.2882.

[5] Rand DAJ, Garche J, Moseley PT, Parker CD. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. Elsevier; 2004. doi:10.1016/B978-0-444-50746-4.X5000-4.

[6] Mansuroglu, A., Arvas, M. B., Kiraz, C., Sayhan, B., Akgumus, A., Gencten, M., ... & Sahin, Y. (2021). N-doped graphene oxide as additive for fumed silica based gel electrolyte of valve regulated lead acid batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, *168*(6), 060512.

[7] Mansuroglu, A., Gencten, M., Arvas, M. B., Sahin, M., Bozdoğan, A. E., & Sahin, Y. (2021). A novel electrolyte additive for gel type valve regulated lead acid batteries: Sulfur doped graphene oxide. *International Journal of Energy Research*, *45*(15), 21390-21402.

[8] Gençten M, Dönmez KB, Şahin Y, Pekmez K, Suvacı E. Voltammetric and electrochemical impedimetric behavior of silica-based gel electrolyte for valve-regulated lead-acid battery. J Solid State Electrochem 2014;18:2469–79. doi:10.1007/s10008-014-2507-y.

[9] Gencten M, Gursu H, Sahin Y. Anti-precipitation effects of TiO_2 and $TiOSO_4$ on positive electrolyte of vanadium redox battery. Int J Hydrogen Energy 2017;42:25608–18. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.111.

[10] Dönmez KB, Gençten M, Şahin Y. A performance comparison of protective silicate-coated lead and non-coated lead electrodes in various kind electrolytes of gel valve-regulated lead-acid battery. Ionics (Kiel) 2018;24:3655–64. doi:10.1007/s11581-018-2551-1.

[11] Gençten M, Gürsu H, Şahin Y. Electrochemical investigation of the effects of V(V) and sulfuric acid concentrations on positive electrolyte for vanadium redox flow battery. Int J Hydrogen Energy 2016;41:9868–75. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.200.

[12] Yang Y, Zhang Y, Tang L, Liu T, Peng S, Yang X. Improved energy density and temperature range of vanadium redox flow battery by controlling the state of charge of positive electrolyte. J Power Sources 2020;450:227675.

[13] Bogno B, Sawicki J-P, Salame T, Aillerie M, Saint-Eve F, Hamandjoda O, et al. Improvement of safety, longevity and performance of lead acid battery in off-grid PV systems. Int J Hydrogen Energy 2017;42:3466–78. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.011.

[14] Siridetpan W, Orawon C, Charoenkwan K, Nattaya N. Polyacrylamide as an Efficient Polymer Additive in Gel Electrolyte for Valve-regulated Lead-acid Battery. ECS Meet Abstr 2009;MA2009-01:188. doi:10.1149/MA2009-01/3/188.

[15] Gençten M, Dönmez KB, Şahin Y. A novel gel electrolyte for valve-regulated lead acid battery. Anadolu Univ J Sci Technol A- Appl Sci Eng 2017;18:146–60. doi:10.18038/aubtda.300420.

[16] Gürsu H, Gençten M, Şahin Y. One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries. Electrochim Acta 2017;243:239–49. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.065.

[17] Gursu H, Gencten M, Sahin Y. Preparation of Sulphur-Doped Graphene-Based Electrodes by Cyclic Voltammetry: A Potential Application for Vanadium Redox Flow Battery. Int J Electrochem Sci 2018;13:875–85. doi:10.20964/2018.01.71.

[18] Gursu H, Gençten M, Sahin Y. Novel chlorine doped graphene electrodes for positive electrodes of a vanadium redox flow battery. Int J Energy Res 2018;42:3303–14. doi:10.1002/er.4083

[19] Gürsu H, Gençten M, Şahin Y. Preparation of N-doped graphene-based electrode via electrochemical method and its application in vanadium redox flow battery. Int J Energy Res 2018;42:3851–60. doi:10.1002/er.4117.

[20] Gürsu H, Gençten M, Şahin Y. Cyclic voltammetric preparation of graphene-coated electrodes for positive electrode materials of vanadium redox flow battery. Ionics (Kiel) 2018;24:3641–54. doi:10.1007/s11581-018-2547-x.

[21] Soltani T, Lee B-K. Low intensity-ultrasonic irradiation for highly efficient, eco-friendly and fast synthesis of graphene oxide. Ultrason Sonochem 2017;38:693–703. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.08.010.

[22] Zhang W, Zeng Y, Xiao N, Hng HH, Yan Q. One-step electrochemical preparation of graphene-based heterostructures for Li storage. J Mater Chem 2012;22:8455. doi:10.1039/c2jm16315b.

[23] Aliyev E, Filiz V, Khan MM, Lee YJ, Abetz C, Abetz V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. Nanomaterials 2019;9:1180. doi:10.3390/nano9081180.

[24] Sun CF, Cheng FL, Chen MQ, Zhang M, Cai ZQ. Effect of Propanetriol on the Electrochemical Behavior of Nano Fumed Silica Gel. Appl Mech Mater 2011;110–116:514–8. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.110-116.514.

[25] Tundorn P, Chailapakul O, Tantavichet N. Polyaspartate as a gelled electrolyte additive to improve the performance of the gel valve-regulated lead-acid batteries under 100Â % depth of discharge and partial-state-of charge conditions. J Solid State Electrochem 2016;20:801–11. doi:10.1007/s10008-015-3117-z.

[26] Li H, Liu H, Wang Q, Chen H, Ren A, Hu J. Effects of covalently bonded siloxane on the electrochemical and physical behaviour of GEL-VRLA battery. Electrochim Acta 2010;56:663–6. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.075.

[27] Moseley PT, Garche J. Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing. 2014. doi:10.1016/C2012-0-01253-7.

[28] Keskin A V., Gençten M, Bozar S, Arvas MB, Güneş S, Sahin Y. Preparation of anatase form of TiO2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells. Thin Solid Films 2020;706:138093. doi:10.1016/j.tsf.2020.138093.

[29] Gencten, M. (2018). Investigation the effects of boehmite and gibbsite on the electrochemical behaviours of Gel-VRLA batteries. *Int J Electrochem Sci*, *13*, 11741-11751.

[30] Subtil Lacerda J, van den Bergh JCJM. Effectiveness of an ‘open innovation’ approach in renewable energy: Empirical evidence from a survey on solar and wind power. Renew Sustain Energy Rev 2020;118:109505. doi:10.1016/j.rser.2019.109505.

[31] Yu D, Li X, Xu J. Safety regulation of gel electrolytes in electrochemical energy storage devices. Sci China Mater 2019;62:1556–73. doi:10.1007/s40843-019-9475-4.

[32] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. Nat Mater 2007;6:183–91. doi:10.1038/nmat1849.

[33] Kumar R, Naqvi S, Gupta N, Gaurav K, Khan S, Kumar P, et al. Bulk synthesis of highly conducting graphene oxide with long range ordering. RSC Adv 2015;5:35893–8. doi:10.1039/C5RA01943E.

[34] Pavlov, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology*. Elsevier, 2011

[35] May, Geoffrey J., Alistair Davidson, and Boris Monahov. "Lead batteries for utility energy storage: A review." *Journal of Energy Storage* 15 (2018): 145-157.

[36] Lopes, Pietro P., and Vojislav R. Stamenkovic. "Past, present, and future of lead–acid batteries." *Science* 369.6506 (2020): 923-924.

[37] M. Barak, Electrochemical power sources, Peter Peregrinus Ltd., England, 1980, p. 159.

[38] Wang Z, Li P, Chen Y, He J, Zhang W, Schmidt OG, et al. Pure thiophene–sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties. Nanoscale 2014;6:7281. doi:10.1039/c3nr05061k.

[39] Li F, Shu H, Liu X, Shi Z, Liang P, Chen X. Electrocatalytic Activity and Design Principles of Heteroatom-Doped Graphene Catalysts for Oxygen-Reduction Reaction. J Phys Chem C 2017;121:14434–42. doi:10.1021/acs.jpcc.7b03093.

[40] Yu H, Zhang B, Bulin C, Li R, Xing R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. Sci Rep 2016;6:36143. doi:10.1038/srep36143

[41] Muzyka R, Kwoka M, Smędowski Ł, Díez N, Gryglewicz G. Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. New Carbon Mater 2017;32:15–20. doi:10.1016/S1872-5805(17)60102-1

[42] Soltani T, Lee B-K. Low intensity-ultrasonic irradiation for highly efficient, eco-friendly and fast synthesis of graphene oxide. Ultrason Sonochem 2017;38:693–703. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.08.010.

[43] Pedrosa M, Pastrana-Martínez LM, Pereira MFR, Faria JL, Figueiredo JL, Silva AMT. N/S-doped graphene derivatives and TiO2 for catalytic ozonation and

photocatalysis of water pollutants. Chem Eng J 2018;348:888–97. doi:10.1016/j.cej.2018.04.214.

[44] Zhang W, Zeng Y, Xiao N, Hng HH, Yan Q. One-step electrochemical preparation of graphene-based heterostructures for Li storage. J Mater Chem 2012;22:8455. doi:10.1039/c2jm16315b.

[45] Lasia A.(1999), Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. Mansuroglu, A., Arvas, M. B., Kiraz, C., Sayhan, B., Akgumus, A., Gencten, M., Sahin, M. & Sahin, Y. (2021). N-doped graphene oxide as additive for fumed silica based gel electrolyte of valve regulated lead acid batteries. Journal of The Electrochemical Society, 168(6), 060512.

2. Mansuroglu, A., Gencten, M., Arvas, M. B., Sahin, M., Bozdoğan, A. E., & Sahin, Y. (2021). A novel electrolyte additive for gel type valve regulated lead acid batteries: Sulfur doped graphene oxide. International Journal of Energy Research, 45(15), 21390-21402.

Projeler

1. Araştırmacı, 'Jel Tipi Kurşun Asit Akülerin Performanslarının Grafen Oksit Esaslı Malzemeler İle Artırılması' FOA-2020-3782, Yıldız Teknik Üniversitesi, 11.02.2020-17.06.2021

2. Araştırmacı, 'Jel Tipi Kurşun Asit Akülerde Grafen Oksit Esaslı Malzemelerin Katkı Maddesi Olarak Kullanılması' FOA-2020-3782, Yıldız Teknik Üniversitesi, 22.10.2020-22.06.2022