

KURŞUN ASİT AKÜLERDE JEL ELEKTROLİT KULLANIMI

Koray Bahadır DÖNMEZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2013

Bu tez çalışması SAN-TEZ programı kapsamında T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Anadolu Üniversitesi ve Ericsson Türkiye Tarafından desteklenmiştir.

Proje Kodu: 00897.STZ.2011-1

Bu tez çalışması yüksek lisans projeleri kapsamında Anadolu Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 1206F095

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Koray Bahadır DÖNMEZ'in “**Kurşun Asit Akülerde Jel Elektrolit Kullanımı**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 24.06.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN	
Üye	: Prof. Dr. Ender SUVACI	
Üye	: Doç. Dr. Ali ÖZCAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KURŞUN ASİT AKÜLERDE JEL ELEKTROLİT KULLANIMI

Koray Bahadır DÖNMEZ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2013, 96 sayfa**

Bu çalışmada kurşun asit aküler için kullanılabilecek yapıda polisiloksan sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Fumed silika temelli, sodyum silikat temelli ve polisiloksan temelli jel elektrolit sistemleri hazırlanarak sistemlerin elektrokimyasal çalışmaları ve akü testleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılacak uygun tarama hızı 20 mV.s^{-1} olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak jel oluşturmak için optimum fumed silika (kütlece % 6, hacimce % 66), sodyum silikat (kütlece % 54,6, hacimce % 61,5) ve polisiloksan derişimleri (kütlece % 24,5, hacimce % 63,3) belirlenmiştir. Daha sonra bu uygun bileşimlerde jel elektrolitler kullanılarak akü prototipleri hazırlanmış ve bu prototipler akü testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca hem fumed silika hem de sodyum silikat içeren hibrit jel sistemleri hazırlanarak elektrokimyasal çalışmaları ve akü testleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan jel ajanlarının sülfürik asit içerisindeki optimum derişimlerinin saptanması için dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Uygun jel elektrolit sistemlerinin deşarj kapasitelerini belirlemek için dönüşümlü şarj-deşarj (akü testi) tekniği kullanılmıştır. Farklı jel elektrolit sistemleri bu yöntemlerle birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Uygun jel elektrolit sistemleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kurşun Asit Akü, Dönüşümlü Voltametri (CV), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Dönüşümlü Şarj- Deşarj, Jel Elektrolit.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

GELLED ELECTROLYTE USAGE ON LEAD ACID BATTERIES

Koray Bahadır DÖNMEZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program**

Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

2013, 96 pages

In this study, polysiloxane which could be used for lead acid batteries as a gelled electrolyte was synthesized by sol-gel method. After the preparation of fumed silica, sodium silicate and polysiloxane based gel electrolytes, electrochemical tests and cyclic charge-discharge tests were carried out. Firstly, suitable scanning rate was determined as 20 mV.s^{-1} for cyclic voltammetry method. Optimum concentration of fumed silica (w/w; % 6, v/v; % 66), sodium silicate (w/w; % 54,6, v/v; % 61,5) and polysiloxane (w/w; % 24,5, v/v; % 63,3) based gelled electrolytes were determined by electrochemical methods. Then, cyclic charge-discharge tests were carried out for battery prototypes which were assembled with suitable amount of gelling agents. In addition, both sodium silicate and fumed silica containing hybrid gel system was prepared and then, investigated by electrochemical methods and battery tests.

Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were used for determine the appropriate concentration of gelling agents in sulfuric acid. And cyclic charge- discharge technique (battery test) was used for determine the discharge capacity of different battery prototypes. Finally, different gelled electrolytes were compared with these methods and suitable gelled electrolyte systems were determined.

Keywords: Lead-Acid Battery, Cyclic Vomtametry (CV), Electrochemical İmpedance Spectroscopy (EIS), Cyclic Charge-Discharge, Gel Electrolyte.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesi boyunca bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e gösterdiği hoşgörü, sabır ve desteğinden dolayı minnettarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Kadir PEKMEZ ve Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Çalışmalarım sırasında destek ve yardımını esirgemeyen laboratuvar grubumuza, Sezer ÖZENLER, Hakan GÖRÇAY ve çalışmalarımı birlikte yürüttüğüm arkadaşım Araştırma Görevlisi Metin GENÇTEN'e

Çalışmalarımızın yürütüldüğü 00897.STZ.2011-1 kodlu "Baz İstasyonlarında Kullanılan Akülerin Performanslarının Artırılması" isimli SAN-TEZ projesine destek sağlayan T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, ERICSSON Türkiye ve Anadolu Üniversitesi'ne,

Ve çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, ilgi, destek ve sevgilerini benden hiç esirgemeyen annem, babam ve abime,

Teşekkür ederim...

Koray Bahadır DÖNMEZ

Haziran- 2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv

1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1. Enerji ve Enerji Depolama Sistemleri.....	2
1.2. Pil Sistemleri	3
1.2.1. Birincil Piller.....	3
1.2.2. Yakıt Hücreleri	3
1.2.3. İkincil Piller.....	4
1.2.3.1. Kurşun Asit Aküler.....	5
<i>Sulu (Bakımlı Tip) Aküler.....</i>	<i>7</i>
<i>Kuru (Bakımsız Tip) Aküler.....</i>	<i>7</i>
1.3. Fumed Silika Temelli Jel Elektrolit Sistemleri	9
1.4. Polisiloksan Temelli Jel Elektrolit Sistemleri	11
1.5. Polisiloksanlar	11
1.5.1. Polisiloksanların Sentezi ve Sol-Jel Yöntemi	12
1.5.1.1. Hidroliz.....	17
1.5.1.2. Kondenzasyon.....	19
1.5.1.3. Çözücü ve Katalizör Seçimi.....	21
1.6. Sodyum Silikat Temelli Jel Elektrolit Sistemleri.....	22

2. DENEYSEL TEKNİKLER	24
2.1. Dönüşümlü Voltametri	24
2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	25
2.2.1. Eşdeğer Devre	27
2.2.2. Nyquist Grafikler	27
2.3. Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri.....	28
2.4. Taramalı Elektro Mikroskopu (SEM)	29
2.5. Infrared(IR) Spektroskopisi.....	30
2.6. Termal Analiz(TG-DTA)	31
2.7. Zetametre	32
 3. KULLANILAN KİMYASAL VE EKİPMANLAR	 33
3.1. Cihazlar	33
3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar.....	34
3.3. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrolitlerin Analizlere Hazırlanması	35
3.4. Kullanılan Kimyasallar	36
3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektrumlarının Fit Edilmesi.....	36
 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	 38
4.1. Polisiloksan Yapılarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu	38
4.2. Polisiloksanın Yüzey Analizleri.....	43
4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar ve Akü Testleri.....	44
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları İçin Optimum Tarama Hızının Belirlenmesi	46
4.3.2. Sülfürik Asit Derişim Optimizasyonu ve Akü Testi	47
4.3.3. Fumed Silika Miktar Optimizasyonu ve Akü Testi.....	52
4.3.4. Polisiloksan Optimizasyonları	56
4.3.4.1. Polisiloksanın Miktar Optimizasyonu	57
4.3.4.2. Polisiloksanın Karıştırma Hızı Optimizasyonu	60
4.3.4.3. Polisiloksanın Karıştırma Süresi Optimizasyonu	62
4.3.4.4. Polisiloksanın Akü Testleri.....	65

4.3.5. Sodyum Silikat Temelli Jel Elektrolitler İçin Sülfürik Asit Bileşiminin Optimizasyonu ve Hazırlanan Jel Elektrolitlerin Akü Testleri	67
4.3.6. Hibrit Jel Yapısının Elektrokimyasal Çalışmaları ve Akü Testi	71
5. TARTIŞMA	76
5.1. Optimum Jel Formülasyonlarının Birbirleri ile Karşılaştırılması	76
5.1.1. Fumed Silika Kullanımının Kapasiteye Olan Etkisi	77
5.1.2. Polisiloksan Kullanımının Kapasiteye Olan Etkisi	79
5.1.3. Sodyum Silikat Kullanımının Kapasiteye Olan Etkisi	81
5.1.4. Hibrit Sistemin Performansa Olan Etkisi	85
5.2. VRLA Tip Kurşun Asit Akülerin Performanslarının Arttırılması	88
5.3. Maliyet Hesaplamaları	91
5.4. Gelecek Dönem için Çalışma Önerileri	92
KAYNAKLAR	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bir kurşun asit akünün genel şekli ve bileşenleri.....	5
1.2. Kurşun asit akülerin sınıflandırılması.....	7
1.3. Sentezlenmiş bir polisiloksan filme ait zincir taslağı	12
1.4. Silikaların polimerleşmesine ait basamaklar	16
1.5. Sol-Jel yöntemiyle elde edilebilecek olası yapılar ve bazı kullanım alanları.....	17
1.6. Cam suyu yapılarının jelleşmesi	23
2.1. Kurşun plakanın sülfürik asit içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı	24
2.2. Kurşun asit aküler için yapılan bir jel elektrolit çalışmasında verilen elektrokimyasal empedans spektrumu (Nyquist diagramı)	27
2.3. Şekil 2.2.' de verilen empedans spektrumunun eşdeğer devresi.....	27
2.4. Ohmik direnç, şarj transfer direnci ve difüzyonun Nyquist grafiği üzerinde yorumlanması.....	28
2.5. Farklı bileşimlerde elektrolit çözeltileri için elde edilen şarj-deşarj döngüsü verileri	29
2.6. Bir SEM şeması (Skoog ve ark., 1998)	30
2.7. Çift yönlü bir IR spektrofotometresinin şeması	31
3.1. CHI 660 D model potansiyostat/galvanostat cihazı	33
3.2. Gamry Reference 3000 model Potentiostat/Galvanostat ZRA cihazı	33
3.3. CV ve EIS ölçümlerinin yapıldığı sıcaklık kontrollü deney düzeneği	34
3.4. Şarj-deşarj testleri için oluşturulmuş elektrokimyasal hücre	35
3.5. Jel elektrolit sistemlerinin hazırlanışı	36
3.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonucunda elde edilen bazı ham veri ve bu verilerin fit edilmiş görüntüleri.....	37
4.1. IR spektrumları.....	39
4.2. TEOS temelli polisiloksanın olası zincir taslağı ve üç boyutlu yapısı	41
4.3. Polisiloksan temelli polimere ait boyut dağılım eğrisi	41

4.4. Elde edilen polisiloksanın saflaştırılmadan önceki	
termal analizine ait eğri.....	42
4.5. Polisiloksanın izoelektronik titrasyon grafiği.....	42
4.6. Sentezlenen polisiloksanın SEM fotoğrafları.....	43
4.7. SEM-EDX analizi sonucunda polisiloksanda belirlenen atomlar	44
4.8. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren akü prototipinin fotoğrafı	45
4.9. 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızları	
kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	46
4.10. 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında	
elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi değerleri	47
4.11. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında	
sülfürik asit içeren elektrolitlere ait dönüşümlü voltamogramlar	48
4.12. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında	
sülfürik asit içeren elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramlarından	
elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi verileri.....	49
4.13. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 oranlarında sülfürik asit	
içeren elektrolitlere ait	
elektrokimyasal empedans spektrumları	49
4.14. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 oranlarında sülfürik asit	
içeren elektrolitlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri	
sonucunda elde edilen ohmik ve şarj transfer dirençleri	50
4.15. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolitin döngü sayısı	
ile değişen deşarj kapasitesi değerleri.....	51
4.16. Kütlece % 30 sülfürik asit içerisinde % 2, 4, 6, 8, 10 ve 12	
(hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren	
jel elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar	52
4.17. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12	
(hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren	
jel elektrolit yapılarına ait pik akımı ve pik kapasitesi verileri.....	53
4.18. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12	
(hacimce 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren	
jel elektrolitlere ait empedans spektrumları	54

4.19. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12 (hacimce 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren jel elektrolitlere ait ohmik ve şarj transfer değerleri.....	55
4.20. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolitin döngü sayısı ile değişen deşarj kapasitesi değerleri.....	56
4.21. Kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 oranlarında polisiloksan ve % 30 oranında sülfürik asit çözeltisi içeren elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar.....	58
4.22. Kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 oranlarında polisiloksan ve % 30'luk sülfürik asit çözeltisi içeren elektrolit yapılarına ait anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.....	58
4.23. Kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan içeren elektrolit yapılarına ait EIS spektrumları.....	59
4.24. Kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan ve %30'luk sülfürik asit çözeltisi içeren elektrolit yapılarına ait ohmik ve şarj transfer de�erlerleri.....	60
4.25. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar	61
4.26. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	61
4.27. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait EI spektrumları	62
4.28. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait R_s ve R_{ct} değerleri.....	62
4.29. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait dönüşümlü voltamogramlar	63
4.30. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri	63

4.31. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait EI spektrumları	64
4.32. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait ohmik ve şarj transfer değerleri	65
4.33. Kütlece % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolitin döngü sayısı ile değişen kapasite değerleri	65
4.34. Elektrolit yapıları a) Kütlece % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolit yapısına ait fotoğraf b) kütlece % 24,5 oranında polisiloksan içeren jel elektrolit yapısına ait fotoğraf (faz ayrışmasının meydana gelmediği jel elektrolit yapısı)	66
4.35. Kütlece % 24.5 oranında polisiloksan içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi değerleri	67
4.36. Kütlece % 25, 30, 35, 40 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltilerle hazırlanmış, sodyum silikat temelli jel elektrolitlere ait dönüşümlü voltamogramlar	68
4.37. Kütlece % 25, 30, 35, 40 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltilerle hazırlanmış, sodyum silikat temelli jel elektrolitlere ait pik akımı ve pik kapasitesi verileri	69
4.38. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren çözeltiyle hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolite ait elektrokimyasal empedans spektrumlar	69
4.39. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolitin döngü sayısı ile değişen deşarj kapasitesi değerleri	70
4.40. Yüzeyi sodyum silikat ile kaplanan kurşun elektrotun, kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit içersinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı	72
4.41. Yüzeyi sodyum silikat ile kaplanan kurşun elektrotun, kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit içersinde elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumu	73

4.42. Elektrot yüzeyleri sodyum silikat ile kaplanan fumed silika temelli jel elektrolitin döngü sayısı ile değişen deşarj kapasitesi değerleri	74
4.43. Hazırlanan tüm akü prototipleri için elde edilen deşarj kapasitesi grafikleri	74
5.1. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolite ve kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramları ve B) elektrokimyasal impedans spektrumları	77
5.2. Deşarj kapasitesi grafikleri. Yeşil: Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait deşarj kapasitesi grafiği. Kırmızı: Sadece kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren jelleşmemiş elektrolite ait deşarj kapasitesi grafiği	78
5.3. % 24,5 oranında polisiloksan içeren koloidal elektrolit ile % 6 oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramları ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları	79
5.4. Deşarj kapasitesi grafikleri. Yeşil: Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait deşarj kapasitesi grafiği. Kırmızı: Kütlece % 24,5 oranında polisiloksan içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi grafiği	80
5.5. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit ve kütlece % 54,6 (hacimce % 61,54) oranında sodyum silikat içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramları ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları	81
5.6. Deşarj kapasitesi grafikleri. Kırmızı: Kütlece % 30 oranında sülfürik asit ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolite (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,4 oranlarında cam suyu içeren) ait deşarj kapasitesi verileri. Yeşil: Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi verileri	83
5.7. Akü testlerinde şarj sırasında gerilimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren eğriler	84
5.8. Akü testlerinde deşarj sırasında gerilimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren eğriler	85

5.9. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit ve sodyum silikat içeren jel elektrolite ait A) d�n����ml� voltamogramlar ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları	86
5.10. Deşarj kapasitesi grafikleri. Kırmızı: Elektrolit yüzeyleri sodyum silikat ile kaplanan elektrotların kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit içerisinde elde edilen deşarj kapasitesi verileri. Yeşil: Sadece kütlece (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit	87
5.11. Ak� testlerinde deşarj sırasında gerilimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren eğriler	88
5.12. Hazırlanan tüm ak� prototipleri için elde edilen deşarj kapasitesi grafikleri (Ak� Testleri)	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. TMOS ve TEOS maddelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	15
1.2. Kullanılan katalizöre bağlı olarak jelleşme süresinin değişimi.....	22
5.1. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak belirlenen jel formülasyonları.....	76
5.2. Jelleşmiş ve jelleşmemiş elektrolitlerin kullanımıyla elde edilen kapasite değerleri ve kg jel başına düşen maliyet değerleri	91

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
Ah	: Amper-saat
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
R_s	: Çözelti direnci
R	: Direnç
CV	: Dönüşümlü voltametri
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
VRLA	: Emniyet subaplı kurşu asit akü (Valve regulated lead acid battery)
Z	: Empedans
Z_{re}	: Empedansın gerçek kısmı
Z_{im}	: Empedansın sanal kısmı
Hz	: Herz
C	: Kapasite
KHz	: Kiloherz
I_p	: Maksimum pik akımı
E_p	: Maksimum pik potansiyeli
mAh	: Miliamper-saat
mHz	: Miliherz
ML	: Mililitre
MV	: Milivolt
Nm	: Nanometre
cm^2	: Santimetrekare
SiO_2	: Silisyum dioksit (Silika)
H_2SO_4	: Sülfürik asit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TiO_2	: Titanyum (IV) oksit
V	: Volt
W	: Warburg empedansı

R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
PbO_2	: Kurşun (IV) Oksit
$PbSO_4$	: Kurşun Sülfat
$Si(OCH_3)_4$	: Tetrametil Ortosilikat
$Si(OC_2H_5)_4$	: Tetrametil Ortosilikat
IR	: Kızılötesi Spektroskopisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji günümüzde çok büyük öneme sahip bir konudur. Bu konunun önemini kavrayan gelişmiş ülkeler enerji üzerine yoğun çalışmalar yapmakta ve yapılan çalışmaları önemli ölçekte desteklemektedir. Buna karşın pek çok gelişmemiş ülke enerji ihtiyaçlarını yenilenemeyen kaynaklarını kullanarak gidermektedir.

Elektrokimyasal temelli enerji kaynakları çevre dostu ve yenilenebilir özelliklerinden dolayı bilim ve teknolojiye bu alanda ciddi AR-GE çalışmaları yapılmaktadır. Bu AR-GE çalışmalarının öncülüğünü şarj edilebilen pil sistemleri (aküler) oluşturmaktadır. Aküler dünyanın her yerinde gündelik enerji ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla kullanılan sistemlerdir. Kurşun asit aküler akü sistemleri içerisinde en eski ve önemli olanlarından. Kurşun asit aküler otomobil, telekomünikasyon, güç kaynakları ve uzak alan güç sistemlerinde en çok kullanılan akü tipleridir. Kurşun asit akülerin farklı çeşitleri bulunmaktadır. Telekomünikasyon sektöründe en çok jel elektrolit içerikli kurşun asit aküler kullanılır.

Jel elektrolit teknolojileri basınç düzenlemeli kurşun asit (VRLA) akülerde yüksek dayanıklılık, düşük self-deşarj (kendiliğinden deşarj olma) oranı, uzun kullanım süresi, iyi şarj kararlılığı ve elektrolit katmanlaşmaması gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan sistemler arasında yer almaktadır. Telekomünikasyon sistemleri için yüksek dayanıklılık ve uzun servis süresi önemli parametrelerdir. Bu nedenle telekomünikasyon uygulamalarında en uygun akü sistemleri jel-VRLA teknolojileridir (Kölbel, 1998; Kramm, 1998; May, 1993; May, 1996). Jel teknolojisinde jelleşme ajanı olarak silika bileşikleri kullanılır. Silika bileşikleri su-cam, fumed silika veya kolloidal silikalar olmak üzere üç şekilde elektrolit yapısı oluştururlar. Su-cam jeli genel olarak kurşun-asit hücrelerde kullanılmaz. Fumed silikadan jel üretimi en sık kullanılan yöntemdir. Katılaşmadan önce oluşan jel gözeneklerine elektrolitin girmesi gerekmektedir. Oluşan jelin maliyetinin düşük sülfürik asit miktarının da maksimum olması için minimum miktarda silika (silika yoğunluğu $2,2 \text{ g/cm}^3$) kullanılmalıdır (Lambert, 2002). Ayrıca, fumed silika pahalı bir silika türevidir. Fumed silika silisyum

tetraklorürün (SiCl_4) çok yüksek sıcaklıklarda yakılması ile elde edilmektedir. Bu nedenle elde edilen jel elektrolitlerin içeriğinde fumed silikanın üretim prosesinden kalan klorür (Cl^-) iyonları bulunmaktadır. Klorür iyonları kurşun asit akülerde istenmeyen iyonlardır ve akünün kendiliğinden deşarjına neden olurlar (Lambert, 2002). Bu çalışma kapsamında, ucuz, üretimi kolay, jelleşme zamanı uzun, viskozitesi ve iç direnci düşük, iletkenliği yüksek, gözenek hacmi büyük, optimum gözenek boyutuna sahip ve içerisinde kurşun asit akülerde istenmeyen iyon ve metalleri içermeyen jel sistemleri geliştirmek ve VRLA akü performansını artırmak amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, tetraetil ortosilikat (TEOS) ve tetrametil ortosilikat (TMOS) monomerleri kullanılarak kurşun asit akülerde kullanılabilecek niteliklerde polisiloksan türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, uygun nitelikte sodyum silikat temelli jel elektrolit yapıları üretilerek fumed silika temelli jel elektrolit yapılarına alternatif olabilecek jel sistemleri incelenmiştir.

1.1. Enerji ve Enerji Depolama Sistemleri

Enerji, bir cisim ya da sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanır. İnsanların enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün biraz daha artmaktadır. Tüketilen enerjinin büyük kısmı klasik enerji kaynakları olarak bildiğimiz kömür, petrol ve LPG gibi karbon temelli yeraltı kaynaklarından karşılanır. Ancak günümüzde enerji üretimi amacıyla alternatif enerji kaynakları olarak bilinen güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, termal enerji, biokütle, hidroelektrik enerjisi ve nükleer enerji kaynakları da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Anonim, 2011).

Değişik kaynaklardan elde edilen enerjinin büyük kısmı elektrik enerjisi olarak tüketilmektedir. Bu sebeple elektrik enerjisinin üretilmesi kadar depolanması da önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Elektrik enerjisinin depolanması amacıyla kullanılan elektrokimyasal sistemler piller ve yakıt hücreleridir.

1.2. Pil Sistemleri

Elektrokimyasal güç kaynakları veya piller, kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır (Bagotsky, 2006). Bu tür reaksiyonlar, elektronların bir malzemeden diğerine elektrik devresi yardımıyla taşınması ile gerçekleşir (Linden D., 1984). Piller temel fonksiyonlarına göre üç gruba ayrılır; birincil (şarj edilemeyen) piller, ikincil (şarj edilebilen) piller ve yakıt hücreleridir (Bagotsky, 2006).

1.2.1. Birincil Piller

Birincil (şarj edilemeyen) pillerde, elektrokimyasal reaksiyona giren reaktantlar tükendiğinde pil yeniden kullanılamaz, yani tek kullanımlıktır. Bu tür pillere örnek olarak çinko-karbon ve alkalın mangan dioksit pilleri verilebilir (Bagotsky, 2006).

1.2.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi, kullanılan yakıtın sahip olduğu enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir hücredir. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlere hidrojen yakıt hücresi adı verilir. Hidrojenin dışında metanol veya etanol de yakıt olarak kullanılırlar. Yakıt hücrelerinde yanıcı (hidrojen) ve yakıcı (oksijen) maddeler elektrot ve elektrolit bulunan ortamlarda tepkimeye girdiğinde elektrik, ısı ve su açığa çıkar. Yakıt hücreleri ve piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdükleri için sıklıkla birbirleri ile karıştırılır. Yakıt hücrelerinde, reaksiyona girecek olan hammaddelerin miktarı üretilecek olan elektrik miktarını belirler. Sürekli olarak bir hammadde beslemesi olduğunda enerji üretimi de sürekli olur. Piller ise kapalı bir sistem içinde elektrik enerjisi üretirler. Birincil pil içinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkime sonlandığında tekrar şarj edilemez ve yenisi ile değiştirilir. Örneğin cep telefonlarında, diz üstü bilgisayarlarda ve birçok aletlerde kullanılan Li-iyon pilinin performansı, hiç kullanılsa bile, belirli bir süre sonra düşer (Şahin, Y., 2010).

Yakıt hücreleri kullanılan yakıt-oksitleyici türlerine, yakıtın sistemin içinde veya dışında işlenmesine, elektrolitin tipine ve işletme sıcaklığına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitlerin türüne göre sınıflandırılır. Bunların başlıcaları; polimer elektrolit yakıt hücresi, alkalın yakıt hücresi, fosforik asit yakıt hücresi, erimiş karbonat yakıt hücresi, katı oksit yakıt hücreleri, doğrudan metanol yakıt hücresidir.

Hidrojen yakıt hücrelerine alternatif olarak üzerinde en çok çalışılan konu doğrudan metanol yakıt hücreleridir. Doğrudan metanol (CH_3OH) yakıt hücresi, proton değişim membranlı yakıt hücresinin alt kategorisidir. Burada metanol doğrudan yakıt hücresine beslenir. Metanolün depolanması ve taşınması hidrojene göre daha kolay ve daha güvenlidir. Metanolü önemli bir yakıt haline getiren özelliklerinden bir tanesi de çevre kirliliğine ve sera etkisine neden olan karbondioksit gazından elde edilebiliyor olmasıdır. Karbondioksit gazı elektrokimyasal olarak indirgendiğinde metanole dönüşür. Şu anki teknolojiye bu sistem maliyetinden dolayı yeterince kullanılmıyor olsa da geleceğin enerji kaynağı gözü ile bakılmaktadır.

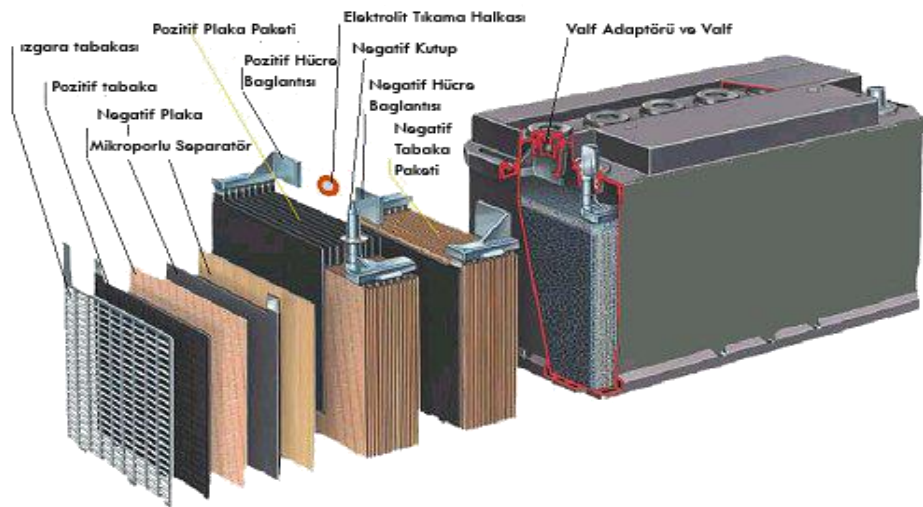
1.2.3. İkincil Piller

İkincil piller şarj edilebilen piller olarak da adlandırılırlar. Deşarj sonrasında pile karşı yönde bir akım uygulanarak tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon ile başlangıç reaktantlarının yeniden oluşması sağlanır. Bu tür pillerde harici bir güç kaynağından elde edilen elektrik enerjisi pil içerisinde depo edilir. Deşarj boyunca bu enerji bağımsız bir alıcıya boşaltılır. Bir pilde birbirini izleyen bir şarj ve deşarj tek döngü olarak tanımlanır ve iyi bir şarj edilebilen pilde dönüşümlü şarj-deşarj sayısı yüzleri hatta binleri bulmalıdır (Bagotsky, 2006). Şarj-deşarj sayısı pilin ömrünü belirler. Genel olarak ikincil pillerin şarj-deşarj veriminin yüksek ve pil ömrünün uzun olması istenir. Şarj edilen pillere örnek olarak ise Li-iyon piller ve kurşun asit aküler verilebilir.

1.2.3.1. Kurşun Asit Aküler

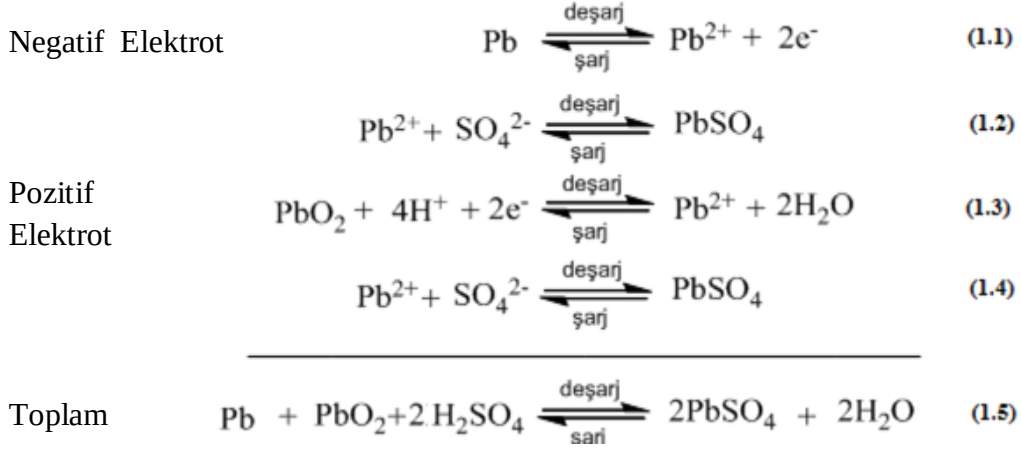
Kurşun-asit aküler şarj edilebilen piller arasında en yaygın ve en eski olan türdür. Kurşun-asit aküler ilk kez 1860 yılında Gaston Plante tarafından kullanılmıştır (Plante', 1860). Genel olarak kurşun-asit aküler birbirine benzer ve birçok hücreden oluşur. Bir hücre negatif elektrotlar, pozitif elektrotlar ve bunları birbirlerinden ayıran seperatörlerden oluşmaktadır. Keşfedildiğinden bu güne kadar akü teknolojisinde önemli değişiklikler olmakla birlikte temel kimyasal süreç değişmemiştir. Seperatör teknolojisi odundan doğal ve sentetik kauçuğa, camsı fiberlere ve diğer sentetik fiberlere kadar ciddi bir gelişme göstermiştir. Plakaları (elektrotları) korozyondan korumak ve yüzeyinde hidrojen ve oksijen gaz oluşumunun aşırı gerilimi yükseltmek için saf kurşundan (McClelland ve ark., 1975) kurşun-antimon (Mao ve ark., 1979), kurşun-kalsiyum (Schumacher ve ark., 1941), kurşun-gümüş (Albert ve ark., 1997) ve kurşun-kalay (Bui ve ark., 1997) gibi alaşımlar kullanılmıştır. Eski açık tank ve cam akü kavanozları yerini farklı plastik kaplarda (polipropilen, PVC, ABS, vb.) akülere bırakmıştır.

Bir kurşun asit akünün genel şekli ve bileşenleri Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Bu şekilde yalın kurşun ızgaraların pozitif ve negatif plakalara dönüşümü, plakaların seperatörler ile birleşerek hücrelerin oluşumu ve akünün son hali görülmektedir.



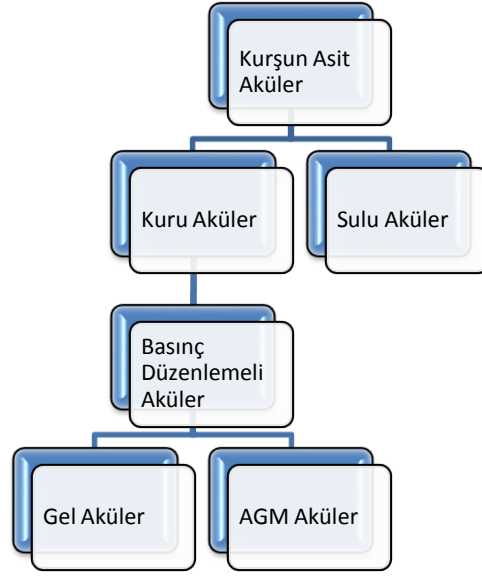
Şekil 1.1. Bir kurşun asit akünün genel şekli ve bileşenleri (Doe Handbook, 1995).

Kurşun-asit hücrelerde gerçekleşen genel tepkimeler aşağıdaki gibidir (Salkind ve ark., 2002).



Kurşun-asit akünün sülfürik asit çözeltisi içindekideşarj tepkimesinde; Pozitif plakadaki PbO_2 , Pb^{2+} iyonuna indirgenirken (Eşitlik 1.3) negatif plakadaki Pb , Pb^{2+} iyonuna yükseltgenir (Eşitlik 1.1). Pb^{2+} iyonları, sülfürik asit çözeltisinde bulunan sülfat iyonlarıyla tepkimeye girerek plakalar yüzeyinde PbSO_4 katısı oluştururlar (Eşitlik 1.2 ve 1.4). Her ikideşarj tepkimesi sonucunda katı faz hacminde yükselme meydana gelir. PbO_2 'nin PbSO_4 'e dönüşüm yüzdesi % 92 iken Pb 'nin PbSO_4 'e dönüşüm yüzdesi % 164'dür (Moseley ve ark, 2004). Plaka uzun süreli şarjda tutulursa plaka yüzeyinde oluşan kurşun sülfat tepkimenin geri dönüşümünü azaltır ve bunun sonucu olarak akünün ömrü azalır.

Kurşun asit aküler genel olarak sulu (bakımlı) aküler ve kuru (bakımsız) aküler olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 1.2). Kuru aküler basınç düzenlemeli aküler olarak da isimlendirilirler. Bu tür aküler, üretimleri sırasında kullanılan hammaddeler dikkate alındığında kendi içinde iki gruba ayrılırlar. Bunlar; Jel aküler ve AGM (Absorptive Glass Material) akülerdir. Şekil 1.2'de kurşun-asit akülerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1.2. Kurşun asit akülerin sınıflandırılması.

Sulu (Bakımlı Tip) Kurşun Asit Aküler

Sulu aküler pozitif ve negatif elektrotların sülfürik asit (elektrolit) çözeltisine daldırılması ile oluşan akü türüdür. Bu tür kurşun-asit akülerde aşırı şarj esnasında pozitif ve negatif plakalarda oksijen ve hidrojen gazları açığa çıkar. Bunlar doğrudan dışarıya atıldığında elektrolit miktarı ve bunun sonucu olarak plakaların elektrolit çözeltisi ile temas yüzeyleri azalır. Bu nedenle şarj süresince aşırı ısınma meydana gelir ve akünün performansı düşer (Moseley ve ark, 2004). Bu durumda aküye sürekli su veya elektrolit ilavesi gerektiğinden bu tür aküler bakım gerektiren aküler olarak bilinir.

Kuru (Bakımsız Tip Kurşun Asit Aküler

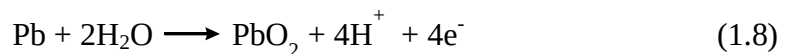
Son yıllarda kurşun-asit akü teknolojisinde gelinen nokta emniyet-subaplı kurşun-asit (Valve-Regulated Lead-Acid, VRLA) teknolojisidir. İlk ticari VRLA aküleri 1969 yılında Sonnenschein GmbH (Jache, 1966) ve 1970’li yıllarda Gates Energy Products, Inc (McClelland ve ark., 1975) tarafından üretilmiştir. Günümüzde birçok sektörde uzun ömürlü, bakıma ihtiyaç duymayan ve yüksek performansa sahip VRLA tipi aküler kullanılmaktadır. Bu akülerde sülfürik asit

elektroliti çözelti şeklinde olmayıp silika türü bir maddeye (jel) (Misra, 2007; Toniazzo, 2006) veya cam elyaf ayırıcılara (AGM) (Tuphorn, 1993) emdirilmiş halde bulunur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda her iki teknolojinin de birleştiği hibrit sistemler geliştirilmiştir (Cuplin, 2005; Martha ve ark. 2005; Gerner, 1994). Normal kurşun-asit akülerde aşırı şarj esnasında pozitif ve negatif plakalarda oksijen ve hidrojen gazları açığa çıkar ve bunlar doğrudan dışarıya atılır. VRLA tipi akülerde ise tek yönlü bir gaz subapı gazların akü içerisinde kalmasını sağlar. Sistem kapalı olduğu için şarj esnasında pozitif plakada oluşan oksijen gazı dışarı çıkamaz ve negatif plakaya giderek orada moleküler oksijen iyonuna indirgenir. Bu iyonlar negatif plaka yüzeyinde elektrolitten difüzlendiği proton ile tepkimeye girerek suyu oluştururlar. Böylece aküde su kaybı olmadığı için normal kurşun-asit akülerde olduğu gibi belirli aralıklarla su ve asit ekleme ihtiyacı olmaz (Pavlov ve ark.,1970a, Pavlov ve ark., 1970b). Bu nedenle VRLA aküler bakımsız veya kuru tip aküler şeklinde de isimlendirilir.

Aküler genel olarak şarj-deşarj sırasında ısınır ve aküyü korumak için bu ısının çevreye verilmesi gerekir. Isı hücre tepkimesinin entropisini değiştirir ('tersinir ısı etkisi') ve aşırı potansiyel faktörleri ve ohmik dirençten kaynaklanan enerji kaybını ('Joule ısıtma') etkiler. Tersinir ısı etkisi küçüktür ve şarj sırasında ısı oluşur. Buna karşın Joule ısıtma hem şarj hem dedeşarj sırasında oluşur. Aşırı şarj VRLA akülerde sıcaklık artışına neden olur. Oluşan ısının büyük bir kısmı şarj sırasında oluşan gazlar ile dışarı atılır. Ayrıca VRLA akülerde iç oksijen döngüsü sonucu ısı açığa çıkar (Eşitlik 1.6)



Bir VRLA hücrenin şarjı sırasında iki önemli tepkime gerçekleşir (Eşitlik 1.7 ve 1.8). Bunlar, negatif plakada hidrojen gazı oluşumu (Eşitlik 1.7) ve pozitif plakanın korozyonudur (Eşitlik 1.8)



Oksijen döngüsü negatif elektrotun potansiyelini daha küçük negatif değere kaydırır ve böylece hidrojen oluşum hızı azalır. Akü içinde çok az miktar hidrojen gazı oluşması durumunda emniyet subapı yardımıyla dışarı atılır. VRLA hücrelerde boşluğu sağlamak için jel elektrolit veya AGM separator sistemi kullanılır. Gaz jel içindeki gözeneklerden ve çatlaklardan geçerken AGM’de fiber tabakalar arasından geçer.

VRLA akülerin performanslarını etkileyen parametreler genel olarak; plaka (elektrot) malzemelerinin cinsi (saf kurşun veya kurşun-kalsiyum, kurşun kalsiyum-kalay, kurşun-kalsiyum-kalay-gümüş kurşun-antimon-kadmiyum gibi alaşımlar), pozitif ve negatif plakaların özellikleri (kristal yapıları, kalınlıkları, katkı eklenmesi vb. yüzey özellikleri) ve seperatör fonksiyonları (jel aküler için seperatörler, AGM seperatörleri, elektrolit özellikleri) olarak bilinmektedir.

Basınç düzenlemeli kurşun asit bataryaların bazı avantajları şunlardır (Salkind ve ark., 2002);

- Su veya elektrolit eklemesine gereksinim duymaması
- Yüksek spesifik güç veya enerji yoğunluğuna sahip olması
- Düşük iç direnç
- -18 °C’ de sıcaklıkta dahi çalışabilir
- Sandviç yapısı ile titreşime karşı duyarlıdır
- Sistemde emdirilmiş halde bulunan elektrolitin dökülmesi söz konusu değildir
- Yüksek şarj etkinliği
- Yüksek kapasite oranı
- Hafıza etkisi yoktur
- Göreceli düşük maliyet
- Küçük tek bir hücre ile 2 V potansiyel elde edilebilir. Daha büyük hücreler ile 48 V gerilim elde edilebilir.

1.3. Fumed Silika Temelli Jel Elektrolit Sistemleri

Jel elektrolit sistemleri çeşitli silika bileşiklerinin sülfürik asit, su ve çeşitli katkı maddeleriyle farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilirler (Tang ve ark, 2007). Jel elektrolit sistemlerinde en çok kullanıma sahip silika bileşikleri

fumed silika ve kolloidal silikadır (Chen ve ark., 2008). Kolloidal silika ucuzdur ve kolloidal silika içeren jel elektrolitler uzun jelleşme süreleri ile hazırlanarak kolaylıkla kurşun asit akülerde kullanılabilir. Fakat kolloidal silika temelli elektrolit içeren kurşun asit aküler düşük kapasiteye sahiptir. Ayrıca, elektrolit yapıları düşük kararlılığa ve zayıf jel yapısına sahiptir (Chen ve ark., 2008). Fumed silika temelli jel elektrolitler ise oldukça viskoz yapıdadır ve yüksek dayanıklılığa sahiptir. Ayrıca, jel yapısı oldukça kuvvetlidir. Fakat fumed silika pahalıdır ve kurşun asit akülerde yüksek iç dirence neden olurlar. Jelleşme süreleri de çok kısadır (Li ve ark., 2010). Ayrıca, fumed silika silisyum tetraklorürün (SiCl_4) yakılması ile elde edilir. Bu nedenle, elde edilen fumed silika ne kadar saflaştırılırsa saflaştırılsın yapısında klorür iyonları kalır. Klorür iyonları kurşun asit akülerde self-boşalma neden olur ve istenmeyen iyonlardır (Lambert ve ark., 2002).

Fumed silika ilk olarak Degussa tarafından 1940 yılında keşfedilmiştir. Fumed silika silikon dioksit yapısının kabul edilebilir en saf hallerinden birisidir ve silisyum tetraklorürün (SiCl_4) yakılması ile elde edilir. Yakılma sürecinde farklı sıcaklıklar kullanılarak 5 ile 50 nm arasında gözenek boyutuna sahip fumed silika yapıları sentezlenebilir (Chen ve ark., 2008). Fumed silika yapıları sülfürik asit ile karıştırıldığında yüksek yüzey alanına sahip gözenekleri sayesinde sülfürik asidi emerek jel yapıları meydana getirebilir. Fumed silika içeren elektrolit yapıları kurşun asit akülerde en çok kullanılan jel yapılarından. Fumed silika temelli jel elektrolit yapıları silika sol temelli elektrolit yapılarına göre oldukça yüksek viskoziteye sahiptir.

Fumed silika, üretim işleminin zorluğundan dolayı oldukça pahalıdır (Lambert, 2002). Ayrıca, fumed silikanın ülkemizde üretimi bulunmamaktadır. Kısaca, avantajlarının yanı sıra fumed silika içeren jel aküler ülkemizde oldukça pahalıdır. Bu nedenlerle SAN-TEZ kapsamında desteklenen bu tez ile fumed silika temelli jel elektrolit yapılarına alternatif veya daha yüksek performans sağlayabilecek jel elektrolit yapıları araştırılacaktır. Bu amaç doğrultusunda, tez kapsamında polisiloksan ve sodyum silikat temelli jel elektrolit yapılarının performansları incelenecektir.

1.4. Polisiloksan Temelli Jel Elektrolit Sistemleri

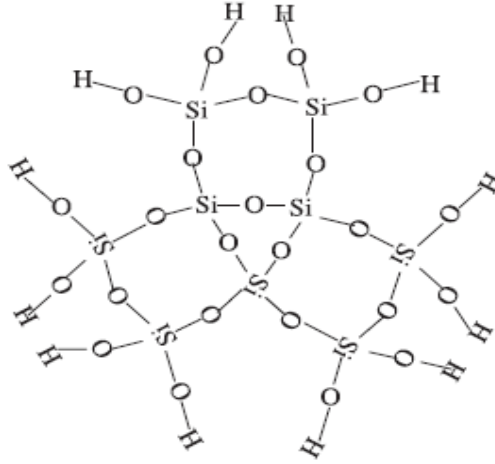
Silika bileşiklerinin dezavantajlarından dolayı kurşun asit akülerde jel elektrolit olarak farklı yapılar denenmeye başlanmıştır. Bu yapılardan bir tanesi polisiloksan temelli elektrolittir. Polisiloksan yapıları oldukça düşük maliyetli bir şekilde kolaylıkla sentezlenebilirler. Jelleşme süreleri uzundur ve akü içerisinde yüksek mukavemet gösterirler (Tang ve ark 2007). Sentezlenen polisiloksan yapıları kurşun asit akülerde self-boşalma neden olabilecek herhangi bir iyon içermezler. Bu avantajlarından dolayı, uygun yapıda organik silikaların sentezleri gerçekleştirilecek ve kurşun asit akülerde jel elektrolit olarak kullanılabilirlikleri incelenecektir. Ayrıca literatür incelendiğinde kurşun asit akülerde elektrolit olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş polisiloksanların uygun miktarlarının belirlenmediği gözlemlenmiştir. Çalışmalarla sentezlenen polisiloksanların kurşun asit akülerde kullanılacak optimum miktarı ilk defa bu tez kapsamında belirlenecektir.

1.5. Polisiloksanlar

Son yıllarda yüksek mukavemete sahip organik silika malzemeleri üzerine olan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Çünkü bu yapılar farklı organik fonksiyonel gruplarla aktifleştirilerek farklı özelliklere sahip organik silika malzemeleri elde edilmekte ve bu yeni özelliklerdeki organik silikalar de çok geniş uygulama alanlarında rahatlıkla kullanılabilmektedir (Bergna ve ark., 1994).

Silikon olarak da isimlendirilen polisiloksanlar silisyum atomlarının oksijen atomlarıyla en az bir bağ ile bir araya gelmesi sonucu oluşan polimerik bileşiklerdir. Geri kalan valansları ise en az bir organik grup ile doyurulmuş biçimdedir (İspir ve ark, 2006). Kısaca, polisiloksan bileşikleri temel yapılarında Si-O bağları içeren polimerik yapılardır (Şekil 1.3). Polisiloksan yapıları çok yaygın olarak kaplama malzemesi, tekstil yapı malzemeleri, boyacılık vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Li ve ark., 1997). Ayrıca, polisiloksan bileşikleri yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek termal, kimyasal ve mekanik

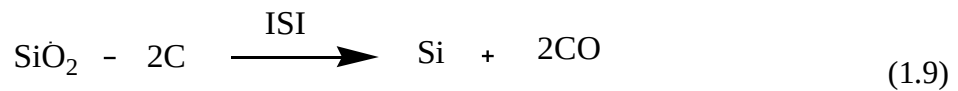
kararlılıklarından dolayı katı polimer elektrolit olarak elektrokimyasal sistemlerde de kullanılabilmektedir. Bu elektrokimyasal sistemlere en güzel örnek lityum-polimer pilleridir (Tang ve ark., 2007).



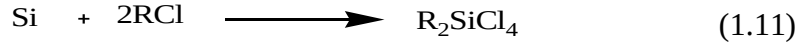
Şekil 1.3. Sentezlenmiş bir polisiloksan filme ait zincir taslağı (Hongting Pu ve ark., 2006).

1.5.1. Polisiloksanların Sentezi ve Sol-Jel Yöntemi

Polisiloksan sentez çalışmaları ilk olarak elementel silisyumun silisyum tetraklorür (SiCl_4) ve triklorosiloksana (SiHCl_3) çevrilmesi ile başlamıştır (Mavinahalli ve ark., 2002). Daha sonra, bu yapılar dietil çinko benzeri bileşikler ile reaksiyona sokulmuş ve RSiX_3 gibi organometalik yapılar elde edilmiştir (Arkles, 1983). Polisiloksan monomerlerinin hazırlanması elementel silisyumun elde edilmesi ile başlar. Elementel silisyum ise silikanın karbon ile yüksek sıcaklıkta indirgenmesi ile elde edilir. Silisyum daha sonra silisyum tetraklorüre çevrilir (Eşitlik 1.9 ve 1.10).



Silisyum tetraklorür ise bir organosilan oluşturmak üzere Grignard reaksiyonu verir. Bu reaksiyon ‘Rackov Prosesi’ olarak da bilinen bir yöntem ile elementel silisyumun başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla da farklı bir mekanizma ile elde edilebilir (Eşitlik 1.11).



Bu yöntemde distilasyon ile ayrılan RSiCl_3 ve R_3SiCl ürünleri de oluşur. RSiCl_2 yapılarının hidroliz edilmesiyle birlikte birbirini tekrar eden temel $-\text{SiR}_2\text{O}-$ birimleri vermeye meyilli dihidroksi yapıları oluşur. Hem anorganik hem de organik yapıda bileşik türetmek için kullanılan R_2SiCl_2 yapılarının hidrolizi ile SiR_2O monomeri içeren polimerik yapılar meydana gelir. Bu polisiloksan türleri 5 kategoride toplanır.

-Çizgisel siloksan polimerleri $[-\text{SiR}'\text{RO}-]$ (R ve R' değişik alkil veya aril grupları)

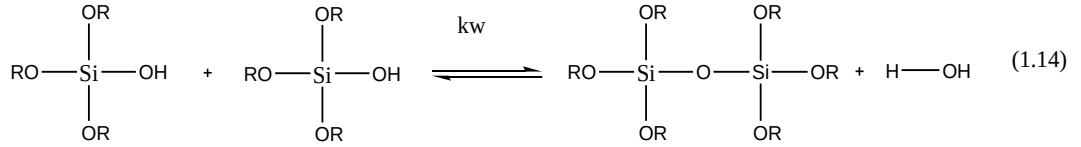
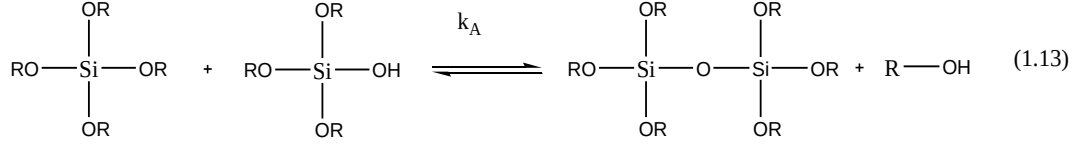
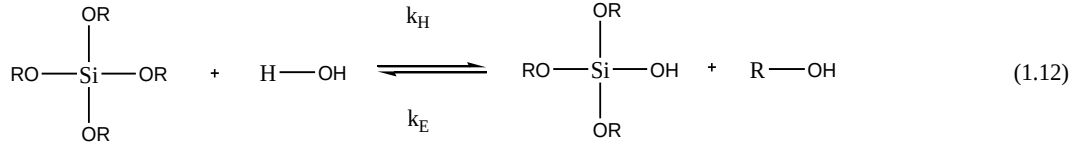
- Merdiven yapısındaki seskuisiloksan polimerleri

-Siloksan-silarilen polimerleri $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_m-]$

- Silalkilen polimerleri $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_m-]$

- Rastgele blok polimerler ve devam eden karışımlar. (İspir ve ark, 2006)

Günümüzde farklı fonksiyonel gruplar içeren polisiloksanları sentezlemek için oldukça fazla yöntem kullanılabilmektedir. Bu yöntemler içerisinde en çok bilineni ve kullanılanı sol-jel metodudur. Silisyum alkoksitlerinin hidroliz ve kondenzasyonu önemli bir çalışma alanıdır. Sol-jel yöntemi oldukça yüksek saflıktaki monomerlerin kullanımı ile düşük sıcaklıklarda fiber, monolit, kaplama ve toz halindeki yapıların sentezlenmesini amaçlamaktadır (Bergna, 1994). Bu yöntemde iki temel reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonlar hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları olarak bilinmektedir (Eşitlik 1.12- 1.14).



k_H , k_E , k_A ve k_W bileşenleri sırasıyla su oluşumu, hidroliz, esterleşme, alkol oluşumu kondenzasyonu ve su oluşumu kondenzasyonuna ait hız sabitleridir. Genellikle, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları eşzamanlı gerçekleşir (Roberts, 2006). Yukarıda gerçekleşen reaksiyonları kısaca açıklamak gerekirse; ilk olarak hidroliz reaksiyonu ile hidroksil grupları alkoksit gruplarının yerini alır. Daha sonra gösterilen ilk kondenzasyon reaksiyonu ile silanol grupları siloksan bağları oluşturmak üzere alkol açığa çıkarır. Hidroliz reaksiyonunun tersi olan esterleşme reaksiyonu ile hidroksil gruplarının yerini alkoksitler olarak Si-O-Si bağlarının oluşumu gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonu asit veya baz katalizörlüğünde gerçekleştirebileceği gibi nötr ortamda da çok uzun sürelerde gerçekleştirilebilir. Asit katalizörlüğünde alkoksit grupları protonlanarak geçiş durumunda proton transferinden kaçınarak daha kolay bir alkol çıkışı gerçekleşir. Baz katalizörlüğünde ise güçlü bir nükleofil olan OH^- grubu oluşarak su çıkışı meydana gelir. pH değerinin 2'den büyük ortamlarda meydana gelen kondenzasyon reaksiyonu ile asidik silanoller deprotone olur ve güçlü nükleofillerden olan SiO^- oluşumu meydana gelir. pH değerinin 2'nin altındaki ortamlarda meydana gelen kondenzasyon reaksiyonlarına göre asidik silanol veya etoksitler protonlanır ve iyi çıkıcı gruplardan olan su ile alkol oluşturulur. Çok düşük pH'larda ya da pH 4'ün üzerindeki asiditelerde siloksan bağının

hidrolizlenme hızı oldukça yavaşlar. Benzer bir olay siloksan bağının alkolleme reaksiyonunda da meydana gelir (Roberts, 2006).

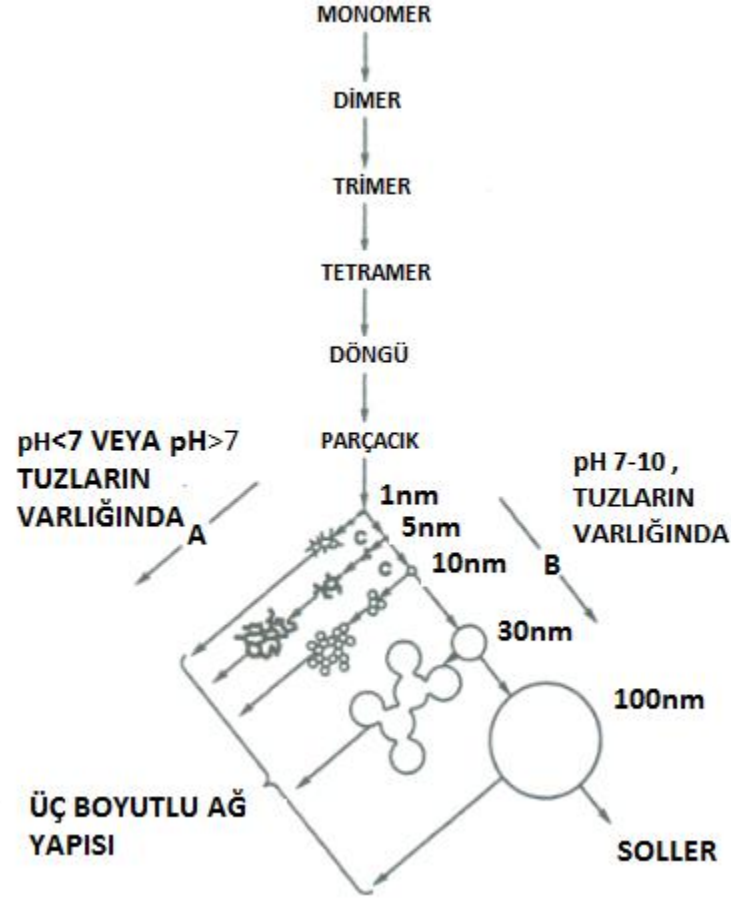
Sol-jel proseslerinde en çok kullanılan iki monomer, literatürde TEOS ve TMOS olarak bahsedilen tetraetoksilan ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ve tetrametoksilan ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) kimyasallardır. Bu tetraalkoksilanların geleneksel sentezi ise tetraklorosilanın alkol ile reaksiyonu ile gerçekleştirilebilir. Tetraetoksilan ve tetrametoksilan kimyasallarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1’de verildiği gibidir (Brinker, 1990).

Çizelge 1.1. TMOS ve TEOS maddelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal	Molekül Kütlesi (g/mol)	Kaynama Noktası (° C)	Kırılma İndisi (20° C)	Yoğunluk (20° C)	Çözünürlük
Tetrametoksilan (TMOS)	152,2	121	1,3688	1,02	Alkoller
Tetraetoksilan (TEOS)	208,3	169	1,3838	0,93	Alkoller

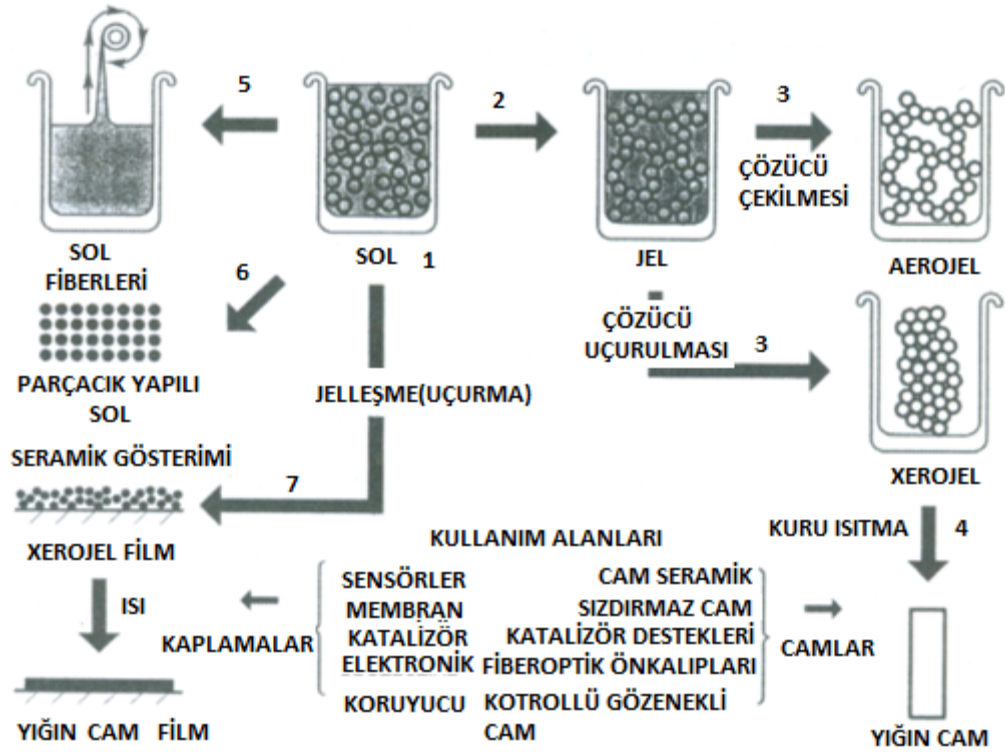
Bazı sol-jel sentezlerinde, sentezlenecek polisiloksana farklı özellikler kazandırmak için organik olarak modifiye edilmiş silikatlar (OROMSIL) kullanılmaktadır. Organik olarak modifiye edilmiş silikatlar farklı fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş melez malzemelerdir. Bu yapılar genellikle, alkil süstitüe edilmiş tetraalkoksilan ve organofonksiyonel alkoksilanlardan meydana gelir: $\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{YR}'\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (R-Alkil grubu, R' alkilen grubu ve Y ise $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-O-NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ gibi organofonksiyonel bir gruptur.) (Brinker, 1990).

Silikatların polimerleşmesi bazı basamaklara göre gerçekleşir (Şekil 1.4). Monomer parçacıkları zincir yapılarını ve ağ yapılarını oluşturmak üzere bir araya gelirler. Elde edilen yapının parçacık boyutu ve özellikleri çok önemli ölçüde kullanılan katalizöre dolayısıyla da ortamın pH'ına bağlıdır (Roberts, 2006).



Şekil 1.4. Silikaların polimerleşmesine ait basamaklar.

Sol jel yöntemleri ile elde edilen sol yapıları farklı basamaklardan geçirilerek farklı kullanım alanlarına uygun yapılar elde edilebilir. Bu yapılardan bazıları jel, aerogel, xerogel veya filmler olarak sınıflandırılabilir. Örneğin sol yapılarının belirli sürelerde bekletilmesiyle jel yapıları elde edilebilir. Bu jel yapılarından çözücünün uçurulmasına veya ekstrakte edilmesine bağlı olarak aerogel veya xerogel yapıları elde edilebilir. Sol-jel sürecinin basamakları ve elde edilen yapıların bazı kullanım alanları Şekil 1.5’de verilmiştir (Roberts, 2006).



Şekil 1.5. Sol-Jel yöntemiyle elde edilebilecek olası yapılar ve bazı kullanım alanları.

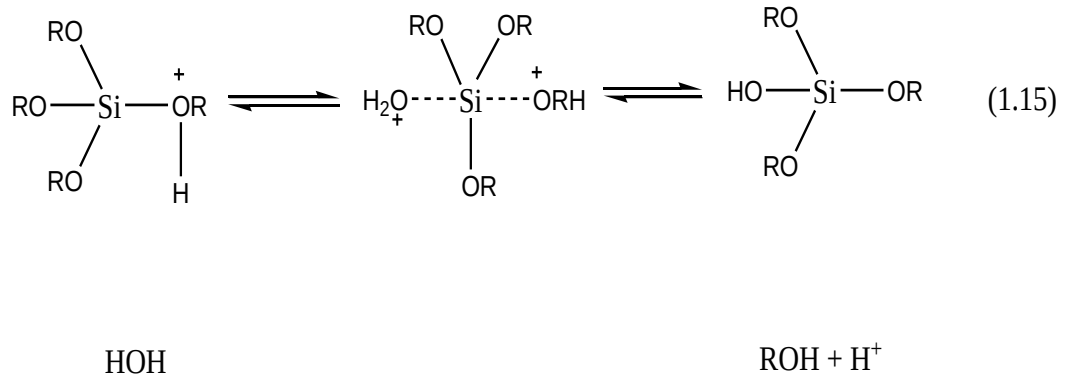
Polisiloksan sentezinin gerçekleştiği hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının mekanistik olarak aydınlatılması sentezlenen yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli yer tutar.

1.5.1.1. Hidroliz

Organoalkilsiloksanların hidrolizleri sterik ve indüktif etkilerden dolayı önemli ölçülerde etkilenirler. İndüktif ve sterik etkiler ortamdaki spesifik H_3O^+ ve OH^- iyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Hidroliz reaksiyonları asidik veya bazik ortamda gerçekleşebilmektedir. Fakat reaksiyonun mekanizması indüktif ve mezomerik etkilere, yani ortamdaki H_3O^+ ve OH^- iyonlarına bağlı olarak farklılık gösterir. Eğer herhangi bir asit veya baz kullanılmadan ($pH=7$) reaksiyon gerçekleştirilirse reaksiyon minimum hızda gerçekleşir. Monomer üzerindeki organik grupların artmasıyla hidrolizleme hızında düşme meydana geldiği

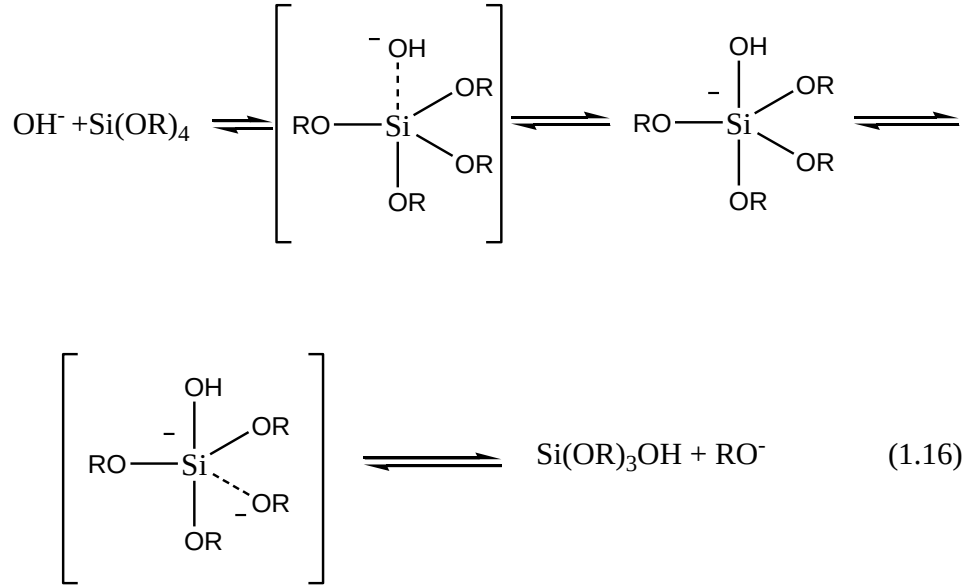
bilinmektedir (Robets, 2006). Hidroliz işlemi mekanistik olarak incelendiğinde; düşük pH’larda su molekülleri silisyuma arka kısmından saldırarak 5 koordine geçiş bölgesi silisyum oluştururken yüksek pH’larda silisyum atomuna saldırmak üzere hidroksil iyonları oluşturulur ve 5 koordine geçiş bölgesi veya kararlı ortanca oluşturur. Düşük pH’larda gerçekleşen mekanizmayı açıklamak için bir alkoksit grubunun protonlanması gerekmektedir. Böylece, silisyum atomları elektron verici gruplarla daha kolay hidroliz olurlar. Çünkü –OH ve –OSi grupları –OR gruplarından daha fazla elektron çekicidirler. Yüksek pH ortamında ise bu olayın tam tersi meydana gelir (Robets, 2006).

Asit katalizörlüğünde organoalkilsiloksanların hidroliz reaksiyonları aşağıdaki mekanizma doğrultusunda gerçekleşmektedir (Eşitlik 1.15). Bu mekanizma kısaca açıklanacak olursa, alkoksit grubu hızlı birinci basamak reaksiyonuyla protonlanarak suyun daha rahat saldırabileceği elektrofilik bir yapı meydana getirir. Su molekülü yapıya kısmi pozitif yükü fazla olan arka kısmından saldırır ve protonlanmış alkoksit ile pozitif yüklenmeyi azaltarak alkolü çıkıcı bir grup haline getirir (Brinker, 1990).



Eğer reaksiyon baz katalizörlüğünde gerçekleştirilirse, su molekülleri ortamda hidroksil iyonlarını meydana getirir. Daha sonra hidroksil iyonları direkt olarak silisyum atomuna saldırır. Böylece, OH⁻ iyonlarının silisyum atomları üzerindeki OR⁻ grupları ile yer değiştirdiği ve SN₂-Si mekanizmasıyla gerçekleşen bir reaksiyon meydana gelir. Bu mekanizma asit katalizörlüğünde olduğu gibi

hem indüktif hem de sterik etkiden etkilenir. Fakat, bu reaksiyonda silisyum atomu geçiş bölgesi sırasında daha düşük miktarda bir yüklenme gösterdiği için sterik etkilerin daha önemli olduğu bir mekanizmada gerçekleşmektedir (Eşitlik 1.16.) (Brinker., 1990).

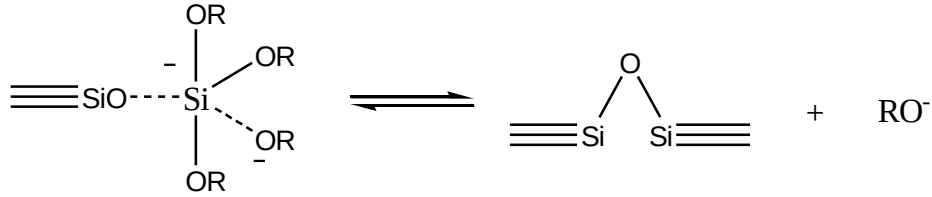
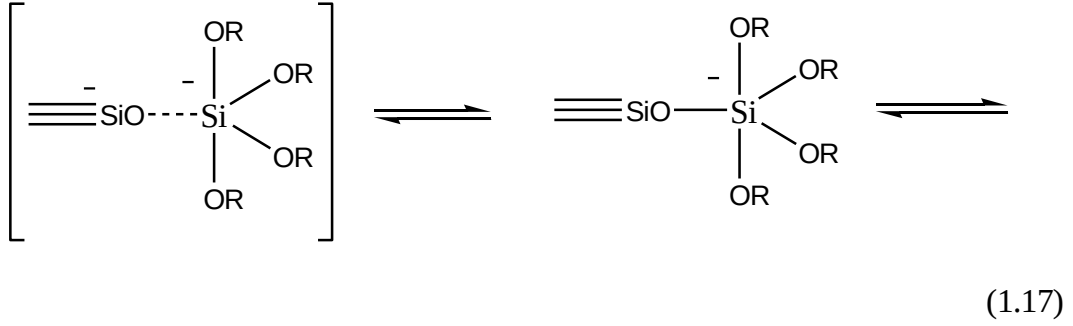


1.5.1.2. Kondenzasyon

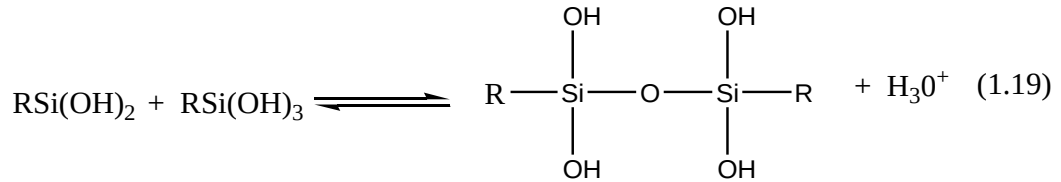
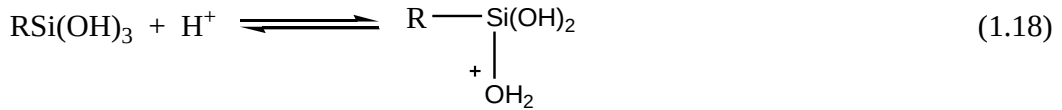
Polimerleşme ile siloksan bağları oluşturmak için su veya alkol çıkışına neden olacak bir kondenzasyon reaksiyonu ile yapıda üç boyutlu bir ağ yapısı meydana gelir (Roberts, 2006). Kondenzasyon reaksiyonu mekanistik olarak incelendiğinde; silikanın izoelektronik noktasından yüksek pH’larda (pH=2,5) kondenzasyon reaksiyonu deprotone olmuş silanol gruplarının nötral silikatlara olan nükleofilik saldırısıyla meydana gelir. Silikanın izoelektronik noktasından düşük pH’larda silanollerin protonlanması elektrofilik saldırı mekanizmasıyla gerçekleşir (Roberts, 2006).

Baz katalizli reaksiyonlar en çok nükleofilik olarak deprotone edilmiş bir silanol grubunun nötral silikat türlerine saldırdığını kabul eden mekanizmayla açıklanmaktadır. Reaksiyon yaklaşık olarak silikanın izoelektronik noktasında meydana gelmektedir (> pH 2- 4.5, silika türlerinin kondenzasyon varlığına bağlı olarak). Bu pH’larda yüzey silanolleri asiditelerine bağlı olarak deprotone edilir.

Bir silanol grubunun asiditesi silisyum atomu üzerindeki diğer fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişir. OSi grubunun bazik olan OR ve OH gruplarının yerini almasıyla Si atomu üzerinde elektron yoğunluğu düşer ve artık silanoller üzerindeki protonların asitliği artar. Bazik ortamda gerçekleşebilecek reaksiyona ait olası mekanizma Eşitlik 1.17’de gösterildiği gibidir (Brinker, 1990).



Asit katalizörlüğünde kondenzasyon, protonlanan silanoller üzerinden gerçekleşir. Silikanın izoelektronik noktasının altındaki pH’larda jelleşme süresinin düştüğü bilinmektedir. Asit katalizörlüğünde gerçekleşebilecek reaksiyona ait mekanizma aşağıda Eşitlik 1.18 ve 1.19’da verilmiştir.



1.5.1.3. Çözücü ve Katalizör Seçimi

Sol- jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen polisiloksan sentezlerinde çözücü seçimi ve ortamın pH'ı önemli parametrelerdir. Çözücünün önemi ortamın polaritesi ve kararsız protonun varlığından kaynaklanmaktadır. Çözücünün anyon, katyonlar üzerindeki solvatasyon ve hidrojen bağlanması gibi ikincil etkileri de doğrudan reaksiyonun hızını ve sentezlenen polisiloksanın parça boyutu gibi fiziksel özelliklerini belirler. Formamid-TMOS-metanol sistemi üzerine yapılan çalışmalarda ortamın viskozitesi ve hidrojen bağlanmasının artmasıyla hem asidik hem de bazik ortamda hidroliz hızının düştüğü belirlenmiştir (Roberts, 2006).

Çözücü olarak hem protik hem de aprotik çözücüler kullanılarak sentez gerçekleştirilebilir. Ortamın pH'ına göre hem protonlanmış hem de protonu alınmış silanoller kondenzasyon mekanizmasında bulunabilirler. Çünkü protik çözücüler nükleofilik deprotone edilmiş silanollerle hidrojen bağlanması yaparken aprotik çözücüler elektrofilik protone olmuş silanollerle hidrojen bağlanması yaparlar. Protik çözücüler baz katalizini yavaşlatırken asit katalizörlü reaksiyonu hızlandırırlar. Aprotik çözücüler ise tam tersi etkiyi meydana getirirler. Ayrıca bu çözücüler polar protik (su, metanol, formamid) ve apolar protik (dioksan) çözücüler olarak da sınıflandırılırlar. Baz katalizörlü kondenzasyon ortamında (pH >2,5) aprotik bir çözücü olan dioksan SiO^- nükleofili ile hidrojen bağlanması yapamaz. Ayrıca, apolar olmasından dolayı, aktif kompleks oluşturarak kararlı yapı meydana getirme eğilimi göstermezler.

Seçilen katalizör ortamın pH'ını belirler. Bu nedenle katalizör seçimi polisiloksanın sentezlenme süresini ve sentez mekanizmasını önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. TEOS'un polimerleşmesine yönelik katalizör seçiminin jelleşme süresine olan etkisi aşağıdaki tabloda verilmiştir (Roberts, 2006).

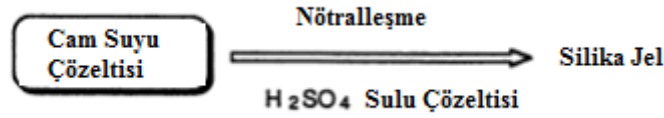
Çizelge 1.2. Kullanılan katalizöre bağlı olarak jelleşme süresinin değişimi.

KATALİZÖR	BAŞLANGIÇ ÇÖZELTİ pH Değeri	JELLEŞME SÜRESİ (saat)
HCl	0,05 ^a	92
HNO ₃	0,05 ^a	100
H ₂ SO ₄	0,05 ^a	106
HF	1,90	12
HOAc	3,70	72
NH ₄ OH	9,95	107
Katalizörsüz	5,00	1000
a = 0,01 ve 0,05 aralığı - Sistem TEOS:Etanol:Su:Asit-1:4:4:0,05		

1.6. Sodyum Silikat Temelli Jel Elektrolit Sistemleri

Sodyum silikat oldukça kolay bir şekilde ev şartlarında dahi sentezlenebilecek bir kimyasaldır. Alüminyum içermeyen, tabakalı sodyum silikatlar iki boyutlu yoğunlaştırılmış yapılara sahiptir. Bu silikat yapıları, yüksek iyon seçiciliği ve seçicilik kapasitesi, katalizör ve katalizör desteği gibi özellikleri nedeniyle sanayide oldukça kullanım alanı bulan kimyasallardır (Brenn, 2000). Sodyum silikat yapısı cam suyu olarak da bilinmektedir. Cam suyu içeriğinde farklı oranlarda SiO₂ ve Na₂O içeren yapılardır. Sodyum silikat yapıları içeriğindeki SiO₂ ve Na₂O oranlarının değişmesi ile farklı özellikler kazanarak sanayide sızdırmazlık, bağlayıcılık, emülgatör ve tampon gibi çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Tognonvi ve ark,2010)

Cam suyu yapılarının sülfürik asit veya hidroklorik asit gibi yapılar ile karıştırılması ile jel yapılarının meydana gelebildiği bilinen bir özellikleridir (Şekil 1.6) (Bergna ve ark,1994).



Şekil 1.6. Cam suyu yapılarının jelleşmesi(Bergna ve ark,1994).

Sodyum silikat yapıları bilinen özellikleri nedeniyle, daha önce yapılan çalışmalarda sülfürik asit ve fosforik asit gibi yapılarla karıştırılarak elde edilen jel yapılarının bazı elektrokimyasal özellikleri ve şarj deşarj çalışmaları yürütülmüştür (Vinod ve ark, 1998). Bu çalışmalar incelendiğinde kurşun asit aküler için sodyum silikat kullanılarak hazırlanan jel elektrolit yapılarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizlerinin bulunmadıkları görülmektedir. Ayrıca literatür incelendiğinde sodyum silikat ile hazırlanan jel yapılarına ait performans parametrelerinin fumed silika temelli jel elektrolit yapıları ile kıyaslanmadığı görülmektedir.

SAN-TEZ kapsamında desteklenen bu tez çalışmasında;

1) Sodyum silikat temelli jel elektrolit ve fumed silika temelli jel elektrolit yapılarının dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve akü testleri gibi elektrokimyasal çalışmalar ile karşılaştırılması,

2) Sodyum silikat yapıları farklı kütle bileşimlerine sahip sülfürik asit optimizasyonuna ait elektrokimyasal çalışmalar,

3) Polidimetilsiloksan-ko-alkilmetilsiloksan kimyasalı kullanılarak TEOS ve TMOS monomerleri ile sentezlenen ve hazırlanan polisiloksan temelli jel elektrolitin elektrokimyasal çalışmaları ilk defa bu tez çalışması ile gerçekleştirilecektir.

Çalışmalar kapsamında, fumed silika gibi ülkemizde üretimi bulunmayarak akü firmalarının ithal ettiği jel ajanına, sodyum silikat gibi üretimi kolay bir kimyasalın alternatif olarak aranması bu çalışma açısından oldukça yüksek öneme sahiptir.

2. DENEYSEL TEKNİKLER

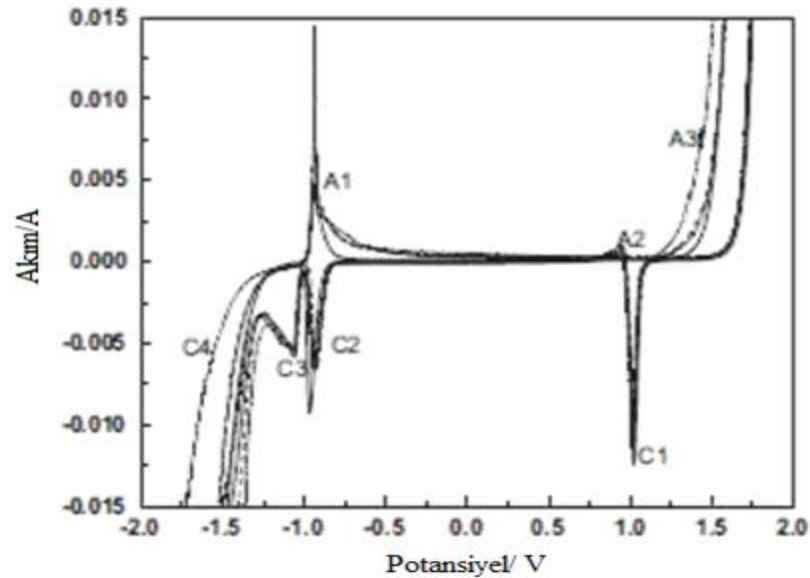
2.1. Dönüşümlü Voltametri

Dengede bulunan elektrot/çözelti sistemi akım veya gerilim uygulanarak bozulduğunda sistemin yeniden dengeye ulaşabilmesi için gösterdiği davranışların incelendiği yöntemlere “voltametrik yöntemler” denir.

Dönüşümlü voltametri (CV), ideal olarak polarize edilebilen bir elektrot yüzeyinde elektro aktif türlerin gerilim kontrolü ile yükseltgenip indirgenmeleri sonucu oluşan akımın ölçülmesine dayanan elektro analitik bir yöntemdir.

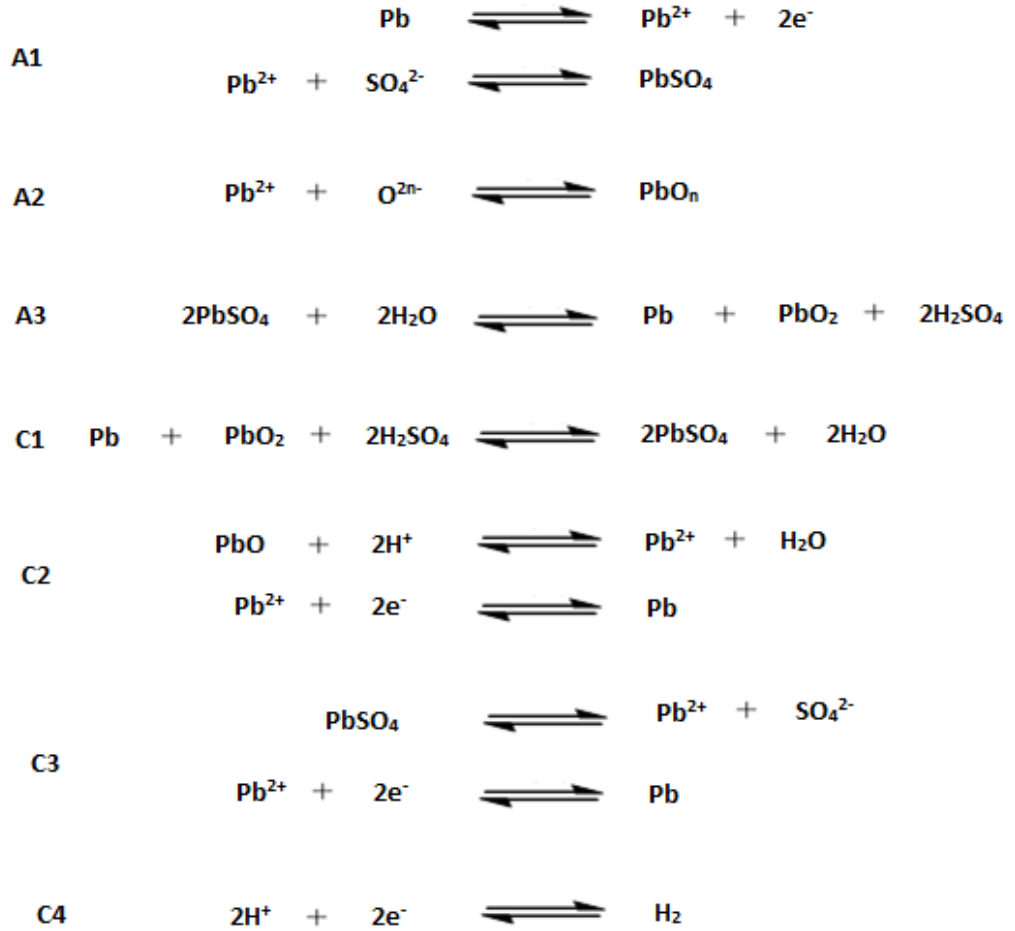
Akü çalışmalarında dönüşümlü voltametri kullanılarak hazırlanan jel yapıların optimizasyonları yapılabilir. Yöntem ile belirli bir gerilim aralığındaki indirgenme-yükseltgenme piklerinden yararlanarak pik akım ve pik redoks kapasitesi değerleri ölçülür ve hazırlanan jel elektrolitlerin optimum değişimlerinin bulunması sağlanır (Chen ve ark. 2008; Tantichanakul ve ark, 2011).

Kurşun elektrotun sülfürik asit çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal davranışı Şekil 2.1’de gösterilmektedir (Li ve ark., 2010).



Şekil 2.1. Kurşun plakanın sülfürik asit içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Li, 2010).

Kurşun (Pb) çalışma, platin (Pt) karşıt ve cıva/cıva sülfat (Hg/HgSO₄) karşılaştırma elektrotları kullanılarak 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramdaki (Şekil 2.1) piklere ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Alternatif akım devrelerinde direncin eşdeğerine empedans denir. İçeriğinde kondansatör ve indüktans gibi değişken direnç değerlerinde olan elemanlar bulunan devreler yerine empedans terimi kullanılır. Empedans temelde birisi reel birisi sanal olmak üzere iki kısımdan oluşan bir sayıdır. Reel kısım ohm

kurallarıyla çalışan dirençlerden meydana gelirken sanal kısım kondansatör gibi değişken dirençlere sahip değerlerden oluşur.

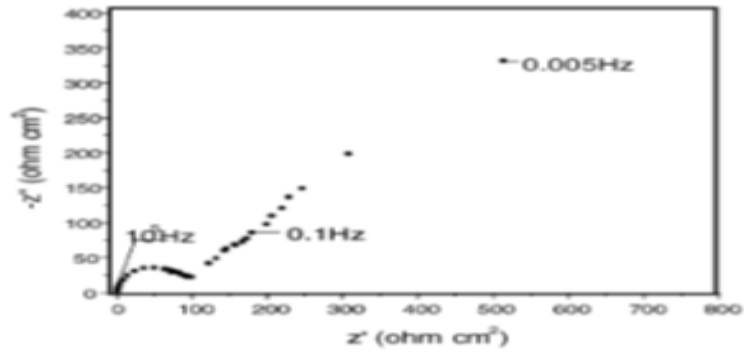
Akü çalışmalarında temel amaç; elektrot direncini azaltmak ve seperatörü mikro gözenekli yaparak elektrot ile elektrolitin temas yüzeyini arttırmaktır. Şarj edilebilir bir akünün ömrü, akünün aktif malzemelerinden kaynaklanan ohmik dirençler nedeni ile sınırlandırılır. Empedans spektroskopisi, aküde kullanılan elektrolitin direnci, elektrot dirençleri, aküdeki polar iyonların hareketliliği ve kapasitans gibi verilerin elde edilmesi için kullanılır (Lasia,1999). Bu ölçümler için üç elektrotlu empedans ölçümü yapan potantiyostat/galvanostat cihazları kullanılabilir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile bir sistemin hem elektrot hem de elektrolit malzemesi hakkında çok önemli veriler elde edilebilir. Bunlardan bazıları, ohmik direnç, şarj transfer direnci ve Warburg empedansıdır. Bu üç veri kullanılarak farklı elektrot ve elektrolit sistemleri kolaylıkla kıyaslanabilir.

Ohmik direnç (R_s) çözelti direnci olarak da bilinmekte olup temas yüzeyinin sınırlandırılmasından kaynaklanan iletkenlik düşmesi olarak tanımlanabilir (Hejabi ve ark, 2005). Ohmik direnç, kullanılan elektrolitin cinsine, aktif kütlesine, sıcaklık ve viskozite gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Thele ve ark., 2005).

Şarj transfer direnci (R_{ct}) elektrot malzemesinin elektron aktarımına karşı gösterdiği dirençtir. Şarj transfer direnci, kullanılan elektrot malzemesi, çift tabaka kapasitansı, sıcaklık, derişim ve elektrolit içerisindeki aktif polar iyonların elektrot malzeme yüzeyine nüfuz edebilme kapasiteleri gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Hejabi ve ark, 2005; Meiwes ve ark, 2011).

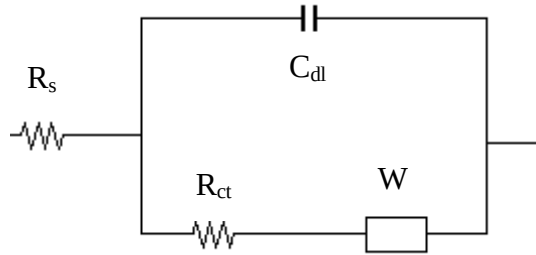
Warburg empedansı (W) elektrolit içerisindeki polar iyonların gözenekli elektrot yüzeyine nüfuz edebilme kapasiteleridir. Kullanılan elektrot malzemesinin türüne (gözenekli yapısına), elektrolit içerisindeki absorplayıcı madde miktarına ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Hejabi ve ark, 2005; Vinod ve ark. 1999). Jel elektrolit sistemi içeren kurşun asit aküler için elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumu Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Kurşun asit aküler için yapılan bir jel elektrolit çalışmasında verilen elektrokimyasal empedans spektrumu (Nyquist diagramı) (Wu ve ark, 2001).

2.2.1. Eşdeğer Devre

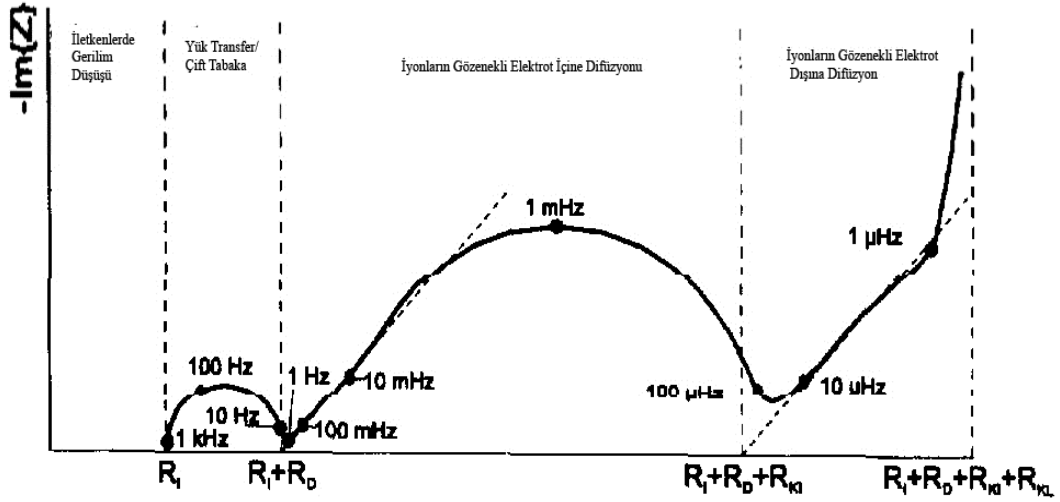
Eşdeğer devre, empedans spektroskopisi ile elde edilen verilerin çeşitli bilgisayar programlarında işlenmesiyle elde edilen devre sistemleridir. Bu sistemlerden elde edilen grafikler sayısal verilere dönüştürülerek direnç ve difüzyon gibi parametrelerin yorumlanması kolaylaştırılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Şekil 2.2' de verilen empedans spektrumunun eşdeğer devresi (Wu ve ark,2001).

2.2.2. Nyquist Grafikleri

Bu eğriler kurşun asit aküler üzerine yapılan çalışmalarda en çok kullanılan grafik türleridir. Nyquist grafikleri sanal empedans (Z_{sanal}) verilerinin gerçek empedans (Z_{reel}) verilerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir (Lasia, 1999). Elde edilen eğri yorumlanarak sistemin direnç ve iletkenlik gibi verileri belirlenebilir.



Şekil 2.4. Ohmik direnç, şarj transfer direnci ve difüzyonun Nyquist grafiği üzerinde yorumlanması (Mauracher, Karden, 1996).

Kurşun asit aküler için gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmalarıyla spektrumda gözlemlenen birinci yarım daire yük transferini temsil eden verileri sunar. Kullanılan elektrotun ne kadar dirençli olduğu hakkında ve elektrot çözelti ara yüzeyinde meydana gelen çift tabaka sebebiyle iletkenlik düşmesi hakkında bilgi verebilir. Çok daha geniş frekans aralıklarında çalışılırsa (daha düşük frekanslara kadar analizin devam ettirilmesiyle) ikinci bir yarım daire oluşumu gözlemlenir. Bu yarım daire, elektrot yüzeyi hakkında bilgi verebildiği kadar yüzeyde oluşan kurşun sülfat filminin artışı hakkında da bilgi verebilmektedir (Budde-Meiwes, 2011).

2.3. Dönüşümlü Şarj-Deşarj Testleri

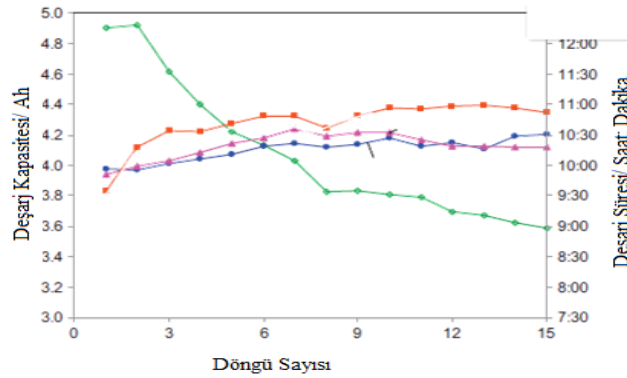
Bir batarya için ömür kavramı gün, ay, yıl gibi kavramlardan ziyade çevrim sayısı ile ifade edilir. Birbirlerini izleyen bir şarj ve deşarj ise bir döngü olarak tanımlanır. Tek kullanımlık bataryalarda çevrim sayısı bir olarak ifade edilebilir ancak şarj edilebilir batarya sistemlerinde bu rakam batarya türüne göre 1000-1500 sayısına dahi ulaşabilmektedir (Anonim, 2005).

Bir batarya sistemi için yaşam süresi (döngü yaşamı) başlangıç kapasitesi değerinin % 80 oranına geldiği noktadaki şarj ve deşarj sayısını ifade eder.

Kimyasal maddelerin transferini içeren her şarj-deşarj döngüsünde sistem yavaş da olsa bozulmaya uğrar. Bu bozulma istenmeyen reaksiyonlar sonucu oluşabilir ve elektrot bileşenlerinin kristal yapılarında meydana gelecek değişiklikler şeklinde gerçekleşebilir. Tüm bu olaylar sonucunda da aktif kimyasal maddelerin azalması ve dolayısıyla kapasite değerinin düşmesi, yani iç direncin artması olayı gerçekleşir (Anonim, 2005).

Döngü sayısı bataryalarının kıyaslanmasında kullanılan önemli bir parametredir. Farklı ortam koşullarında bataryaların ömürlerinde farklı döngü sayıları da gözlenebilir.

Dönüşümlü şarj-deşarj yönteminde ölçümler genellikle sabit akım değerinde farklı gerimler uygulanarak yapılır. Ancak şarj akımı, şarj basamağı için maksimum süre, şarj voltajı, voltaj uygulanacak süre, akım değerinde uç bitiş gerilimi,deşarj akımı,deşarj basamağı için maksimum süre vedeşarj voltajı gibi parametreler de kontrol edilebilir (Şekil 2.5).

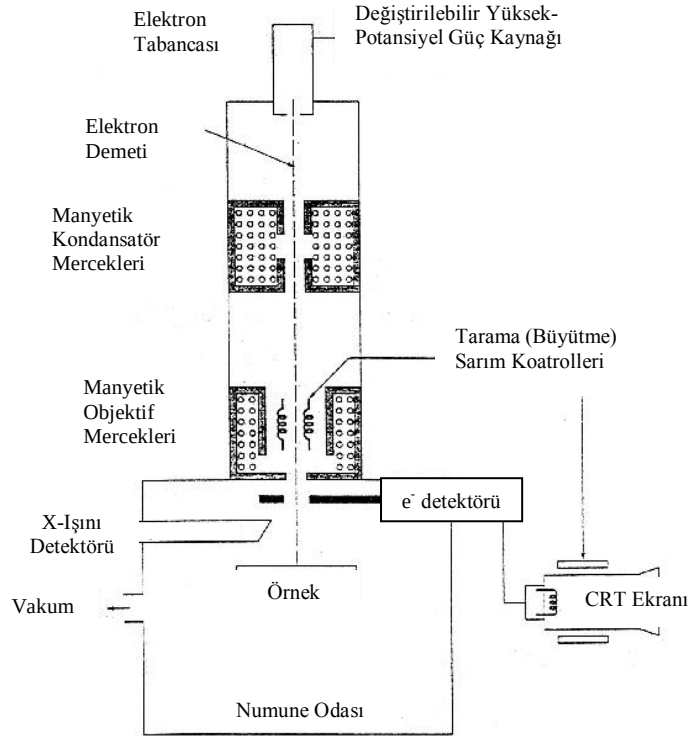


Şekil 2.5. Farklı bileşimlerde elektrolit çözeltileri için elde edilen şarj-deşarj döngüsü verileri (Tantichanakul ve ark, 2011).

2.4. Taramalı Elektro Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopunda, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyde çeşitli sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanmakla beraber, bunların içerisinde en yaygın olarak kullanılanları geri saçılmış ve ikincil elektronlar ile elektron mikro prob

analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur (Skoog ve ark., 1998). Taramalı elektron mikroskopu (SEM) bileşenleri Şekil 2.6.'de gösterilmektedir.



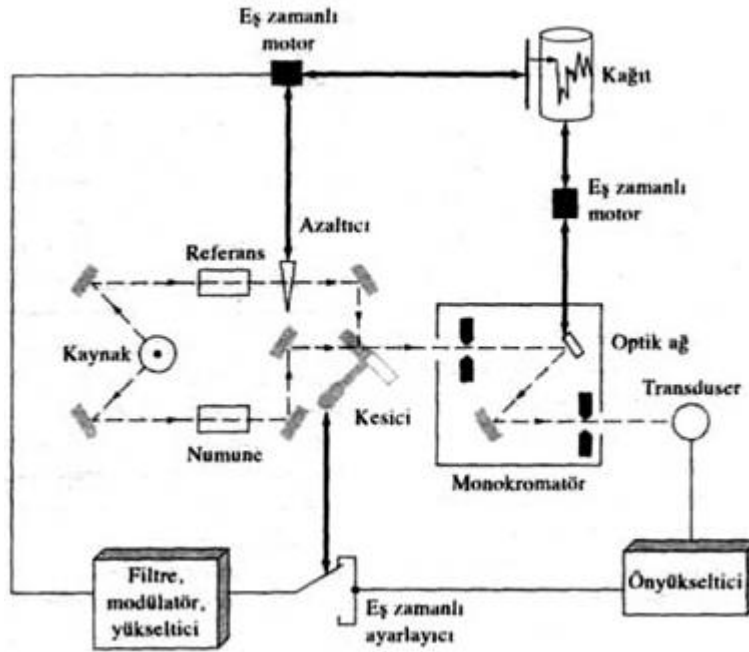
Şekil 2.6. Bir SEM şeması (Skoog ve ark., 1998).

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile gerçekleştirilir. Sarım çiftlerinden biri demeti numune boyunca $-x$ ekseni yönünde kaydırırken diğeri $-y$ ekseni yönünde kaydırır (Skoog ve ark., 1998).

2.5. Infrared (IR) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi (IR) ışıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasında bulunur ve dalga boyu $0,8-500 \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-20 \text{ cm}^{-1}$) olan ışımalardır. Kırmızı ötesi ışınların enerjisi moleküldeki bağları kırmaya yetmez. Kırmızı ötesi ışınları soğurabilen bir moleküle bu dalga boylarında ışın gönderildiğinde molekülde titreşim ve dönme hareketleri meydana gelir. Yani kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşim ve

dönme düzeylerini uyarır. Bu titreşim hareketleri genel olarak molekül üzerindeki tüm fonksiyonel gruplar için spesifikdir. Ayrıca, gönderilen kırmızı ötesi dalga boyuna göre titreşim türü de değişmektedir. Örneğin; karbonil molekülü 1340 cm^{-1} dalga sayısında simetrik gerilme gösterirken 2350 cm^{-1} de asimetrik gerilme göstermektedir. Cihazın temel çalışma prensibi ise moleküle gönderilen kırmızı ötesi ışınla molekülde meydana gelen titreşim frekansındaki değişmeyi belirlemeye dayanmaktadır. Böylece bu cihaz kullanılarak moleküldeki fonksiyonel gruplar kolaylıkla belirlenebilmektedir. Şekil 2.7' de çift yollu bir IR spektrofotometresinin şeması verilmiştir (Erdik, 2007).



Şekil 2.7. Çift yollu bir IR spektrofotometresinin şeması.

2.6. Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiğe geçirilmesi termogram veya termal bozulma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetrik analizler için satılan ticari cihazlarda termal olarak

duyarlı analitik bir terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi ve cihaz kontrolü için mikrobilgisayar veya mikroişlemci bileşenleri bulunmaktadır.

Diferansiyel termal analiz tekniği ise; numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genel olarak sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı (T_s) zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune veya referans maddesi ısıtılır. Numune veya referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır. Böylece diferansiyel bir termogram elde edilmiş olur (Skoog ve ark,1997).

2.7. Zetametre

Yüzey ile çözelti arasındaki potansiyel fark zetametre cihazı yardımıyla ölçülebilmektedir. Elektriksel çift tabakanın sınırında oluşan ve yüklü kolloidal tanecikler arasındaki itme-çekme kuvvetinin bir ölçüsü olan bu potansiyele zeta potansiyeli veya elektrokinetik potansiyel adı verilmektedir. Zeta potansiyeli, tanecik üzerindeki yükün ve potansiyelin belirlenmesine ve kolloidal sistemin özelliklerinin anlaşılmasına olanak sağlar. Zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Yüzey yük yoğunluğu iyon derişimine ve pH'a bağlıdır. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif, büyük pH değerleri için ise negatif değerler alabilir. Zeta potansiyeli -30 mV veya $+30$ mV'dan daha düşük veya büyük olan sistemler kararlıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta izoelektrik nokta olarak adlandırılmaktadır [37, 42, 71]. Zetametre cihazı kullanılarak kolloidal bir çözeltinin kararlı olduğu pH aralıkları izoelektronik titrasyon yöntemi ile belirlenebilir (Özcan, 2010).

3. KULLANILAN KİMYASAL VE EKİPMANLAR

3.1. Cihazlar

Deneysel çalışmalarda, CV ve EIS analizleri CHI 660D model potantiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. CHI 660 D model potantiyostat/galvanostat cihazı.

Şarj deşarj testleri ise Gamry Reference 3000 model Potantiyostat/galvanostat ZRA cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Gamry Reference 3000 model Potentiostat/Galvanostat ZRA cihazı.

Kurşun elektrotların yüzey morfolojisi ile bilgiler için Zeiss-Ultraplus taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.

3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Dönüşümlü voltametri çalışmaları 50 mL'lik beherlerde yapılmıştır. Bu ölçümlerde $0,5 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip Pb elektrot çalışma elektrotu olarak, $0,6 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip Pb elektrot karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Empedans ölçümlerinde ise çalışma elektrotu yine $0,5 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip kurşun elektrot, karşıt olarak ise Pt (% 99,9, 1,0 mm, Sigma-Aldrich) elektrot kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde referans elektrot olarak $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 25°C 'de sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü sirkülayonlu su banyosu ile sağlanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. CV ve EIS ölçümlerinin yapıldığı sıcaklık kontrollü deney düzeneği.

Kurşun elektrotlar her ölçüm öncesi zımparalanarak yıkanmış ve katodik bölgede polarize edilmiştir.

Şarj-deşarj testleri cam bir hücre içerisine pozitif ve negatif elektrotların yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj testlerinde negatif elektrot olarak $6,25 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip kurşun plaka, pozitif elektrotlar olarak ise $6,25 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip PbO_2 plakalar kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Şarj-deşarj testleri için oluşturulmuş elektrokimyasal hücre.

3.3. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrolitlerin Hazırlanması

Elektrokimyasal hücrelerin hazırlanması aşamasında ilk olarak kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltiler hazırlanmış ve optimum değer olarak belirlenen kütlece %30'luk değer tüm çalışmalarda kullanılmıştır.

Jel formülasyonları kütlece % 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranında fumed silika içeren elektrolit çözeltiler ile hazırlanmıştır. Sentezlenen polisiloksanın kurşun asit akülerde elektrolit olarak kullanılabilen uygun miktarını belirlemek amacıyla % 2, 4, 6, 8, 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan içeren koloidal elektrolitler hazırlanmıştır. Daha sonra polisiloksan için belirlenen uygun miktar daha önceden fumed silika için belirlenmiş uygun bileşimdeki jel elektrolit ile akü testleri yardımı ile kıyaslanmıştır. Benzer şekilde kütlece % 25, 30, 25 ve 40 oranlarında sülfürik asit içeren sodyum silikat temelli jel elektrolitler hazırlanmıştır. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren sodyum silikat temelli jel elektrolit uygun değer olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda % 30 oranında sülfürik asit içeren sodyum silikat temelli jel elektrolitler kullanılmıştır. Bu jel elektrolit sisteminin hazırlanışı Şekil 3.5' de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Jel elektrolit sistemlerinin hazırlanışı.

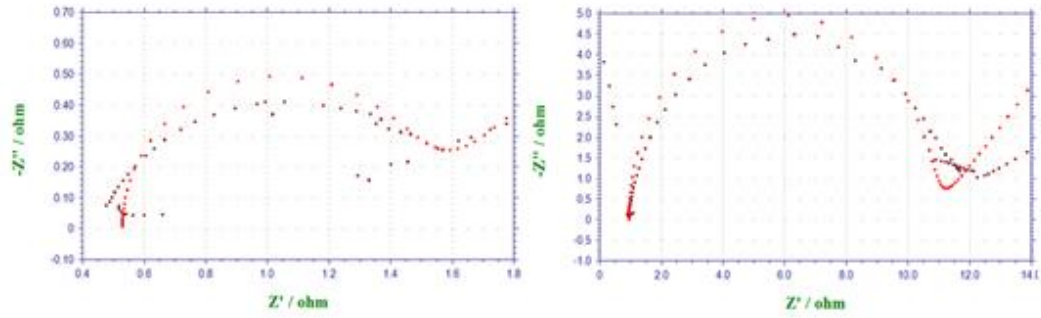
3.4. Kullanılan Kimyasallar

Tüm jelleşmiş veya jelleşmemiş elektrolitleri hazırlamak amacıyla J.T. Baker marka, % 95-97'lik sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. Fumed silika temelli jel elektrolitleri hazırlamak için Sigma marka (7 nm parçacık boyutuna sahip) fumed silika kullanılmıştır. Polisiloksan sentezini gerçekleştirmek için Sigma-Aldrich marka silikon yağı, Fluka marka TEOS (Tetraetil ortosilikat % 98) ve Fluka marka TMOS (Tetrametil ortosilikat % 98) kullanılmıştır. Sodyum silikat temelli jel elektrolitleri hazırlamak için teknik sodyum silikat çözeltisi kullanılmıştır.

3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektrumlarının Fit Edilmesi

Deneyisel çalışmalar sırasında, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile elde edilen ham veriler Şekil 2.3'de verilen eşdeğer devre kullanılarak fit edilmiştir. Deneyisel olarak elde edilen ham elektrokimyasal empedans spektrumlar ile fit edilmiş spektrumların bazı uyuşmazlıkları gözlenmiştir. Bu durumun temel sebebinin kullanılan sülfürik asidin derişikliliği olduğu düşünülmektedir. Çünkü bir elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü çalışılan frekans aralığı dolayısı ile yaklaşık 15 dakika sürmektedir ki kullanılan elektrotların bu derişimdeki korozyon hızı göz önünde bulundurulduğunda; bir sisteme ait ölçüm sonucunda elde edilen ohmik direnç ve warburg empedansının birbiri ile beklenen uyumu göstermemesi bu derece hassas ölçümler için normaldir. Kısaca, analiz sırasında kendiliğinden gerçekleşen

korozyon reaksiyonu ile elektrot yüzeyinde kurşun sülfat oluşarak gözenekli yapının değişmesi dolayısıyla Warburg empedansı beklenildiği gibi gözlemlenmemiştir. Bu durum göz önünde bulundurularak, farklı jel yapılarını kıyaslama yaparken daha sağlıklı sonuçlar elde etmek amacıyla sadece ohmik direnç ve şarj transfer direnci kullanılmıştır. Analizler boyunca elde edilmiş bazı ham veriler ile bunların fit edilmiş görüntüleri Şekil 3.6’da görülmektedir.



Şekil 3.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonucunda elde edilen bazı ham veri ve bu verilerin fit edilmiş görüntüleri.

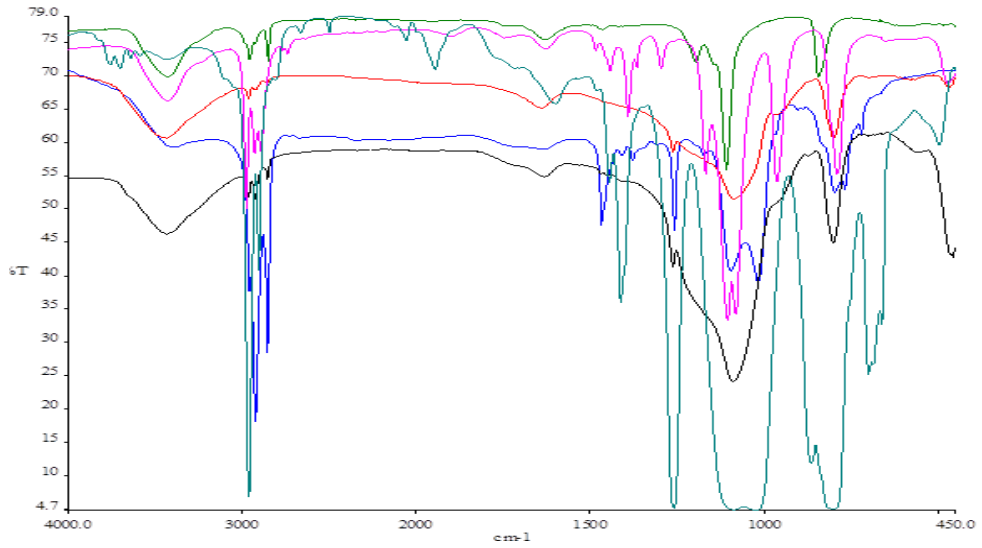
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

4.1. Polisiloksan Sentezi ve Karakterizasyonu

Polisiloksan sentezinde iki farklı (TEOS ve TMOS) başlangıç maddesi (monomer) kullanılmıştır. Polisiloksan sentezi TEOS monomeri, polidimetilsiloksan-co-alkilmetilsiloksan, silikon yağı (polidimetilsiloksan) ve deiyonize su ile geri soğutuculu balon içerisinde yaklaşık 90 °C’de 4 saat boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polisiloksan saflaştırılma amacı ile yaklaşık 1 gün boyunca 80 °C’de bekletilerek silikon yağı ve tepkimeye girmeyen TEOS uçurulmuştur. Çözünürlük testlerinde sentezlenen polisiloksanın diklorometan (CH_2Cl_2) içerisinde çözünmediği fakat başlangıç maddelerinin çözündüğü belirlenmiştir. Bu nedenle elde edilen polisiloksani tam olarak saflaştırabilmek için diklorometan çözücüsü kullanılmıştır. Böylece başlangıç maddesinden artık kalan TEOS ve silikon yağı ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra diklorometanın tamamı yüksek sıcaklıkta (80 °C) polimerden uzaklaştırılmıştır. TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksanın piknometre yardımı ile yoğunluğu 0,7 g/mL olarak belirlenmiştir.

İkinci sentez yönteminde TMOS monomeri, polidimetilsiloksan-co-alkilmetilsiloksan, silikon yağı ve deiyonize su ile geri soğutuculu balon içerisinde 90 °C’de 90 dakika boyunca karıştırıldığında yapının tamamının katılaştığı gözlenmiştir. Elde edilen polisiloksan yapısı saflaştırılmak için bir süre etüvde beklendikten sonra diklorometan ortamından süzülerek başlangıç kimyasalları uzaklaştırılmıştır. Benzer şekilde ürün yüksek sıcaklıkta bekletilerek diklorometan da ortamdan uzaklaştırılmıştır.

Sentezlenen polimerik yapıları karakterize etmek amacıyla kızıl ötesi spektroskopisi ve SEM-EDX yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen yapının parçacık boyutunu belirlemek amacıyla tanecik boyut ölçüm cihazı (Malvern Master-Sizer) kullanılmıştır. Ayrıca, sentezlenen polisiloksanın sülfürik asit çözeltisi içerisindeki kararlılığı zeta potansiyel ölçer cihazı ile belirlenmeye çalışılmıştır. Sentezlenen polisiloksana ve başlangıç maddelerine ait kızılötesi spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.



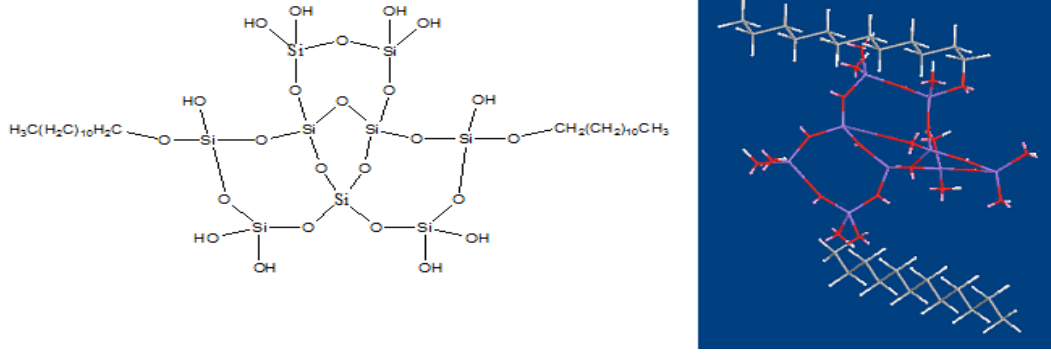
Şekil 4.1. IR spektrumları (Mavi: Polidimetilsiloksan-ko-alkilmetilsiloksan, Su Yeşili: Silikon Yağı, Yeşil: TMOS, Pembe: TEOS, Kırmızı: Polisiloksan-TMOS, Siyah: Polisiloksan-TEOS).

TEOS monomeri kullanılarak elde edilen ürünün saflaştırılmış haline ait infrared spektrumunda yaklaşık 3500 cm^{-1} civarında gözlemlenen yayvan pik silanol gruplarına ait O-H (SiOH) gerilme pikidir ve yaklaşık 1600 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik ise suya ait O-H gerilmesine ait piktir. 1100 cm^{-1} ve 450 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler ise Si-O-Si bağlarına ait gerilme ve eğilme pikleridir. 2840 cm^{-1} civarında görülen pikler Si-OCH₃ gruplarına aittir. 1280 cm^{-1} civarında gözlenen keskin pik Si-CH₂(CH₂)_xCH₃ fonksiyonel grubuna aittir. Bu fonksiyonel grubun polisiloksan yapısına polidimetilsiloksan-ko-alkilmetilsiloksan molekülünden geldiği düşünülmektedir. Yaklaşık 1197 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik ise yapıya katılan C-H gruplarına ait eğilme pikidir. 800 cm^{-1} civarında görülen keskin pik ise Si-C bağlarına ait eğilme pikidir.

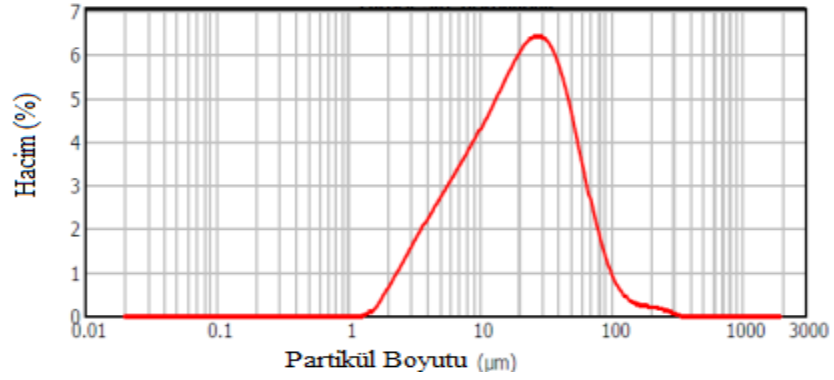
TMOS monomeri kullanılarak elde edilen polisiloksan yapısına ait IR spektrumunda yaklaşık 3500 cm^{-1} civarında gözlemlenen yayvan pik silanol gruplarına ait O-H gerilme pikidir. Hemen bu pikin sol tarafında küçük pikler görülmektedir (2956 cm^{-1}). Bu küçük pikler yapıya katılan C-H gruplarına ait gerilme pikleridir. Yaklaşık 1100 cm^{-1} ve 450 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler Si-O-Si bağlarına ait gerilme ve eğilme pikleridir. 2840 cm^{-1} civarında görülen pikler Si-OCH₃ gruplarına aittir. 1280 cm^{-1} civarında gözlenen keskin pik Si-

$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ fonksiyonel grubuna aittir. Bu fonksiyonel grubun polisiloksan yapısına polidimetilsiloksan-ko-alkilmetilsiloksan molekülünden geldiği düşünülmektedir. Yaklaşık 1197 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik yapıya katılan C-H gruplarına ait eğilme pikidir. 800 cm^{-1} civarında görülen keskin pik ise Si-C bağlarına ait eğilme pikidir.

Elde edilen polisiloksanın yapısına başlangıç maddelerindeki C-H gruplarının katıldığı gözlenmiştir. TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan, sülfürik asit ile karıştırıldığında jel yapısı meydana getirdiği, fakat TMOS monomeri kullanılarak elde edilen polisiloksan yapısının sülfürik asit ile jel oluşturmak için uygun olmadığı, hangi oranlarda hangi süre ile karıştırılırsa karıştırılsın sülfürik asit ve polisiloksanın faz ayrışması meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni sentezlenen her iki polimerin benzer yüzey yüklenmesine sahip olamaması olmalıdır. TEOS monomeri ile sentezlenen polisiloksana ait silanol gruplarındaki oksijen atomları sülfürik asit içerisinde hidrasyon kuvvetleri sayesinde hidrojen bağları oluşturabilmektedir. Fakat TMOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan kullanılan sülfürik asitin pH değerinde uygun yüzey yüklenmesini gerçekleştirememektedir. Zıt yüklere sahip oldukları için su molekülleri ile birbirlerini itmekteler. Bu durum deneysel olarak da gözlenmiştir. TMOS monomeri ile hazırlanan polisiloksanın su molekülleri ile başka pH değerlerinde jel yapısı oluşturabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, TMOS monomeri kullanılarak hazırlanan polisiloksan elektrokimyasal optimizasyon çalışmalarında kullanılmamıştır. Bundan sonraki TG-DTA, zetametre, boyut dağılım analizleri ve elektrokimyasal çalışmaları sadece TEOS monomeri kullanılarak elde edilen polisiloksan yapısı için gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen TEOS temelli polisiloksanın Şekil 4.2'deki molekül yapısına sahip olduğu düşünülmektedir. Elde edilen polisiloksanın parçacık boyut dağılımı Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



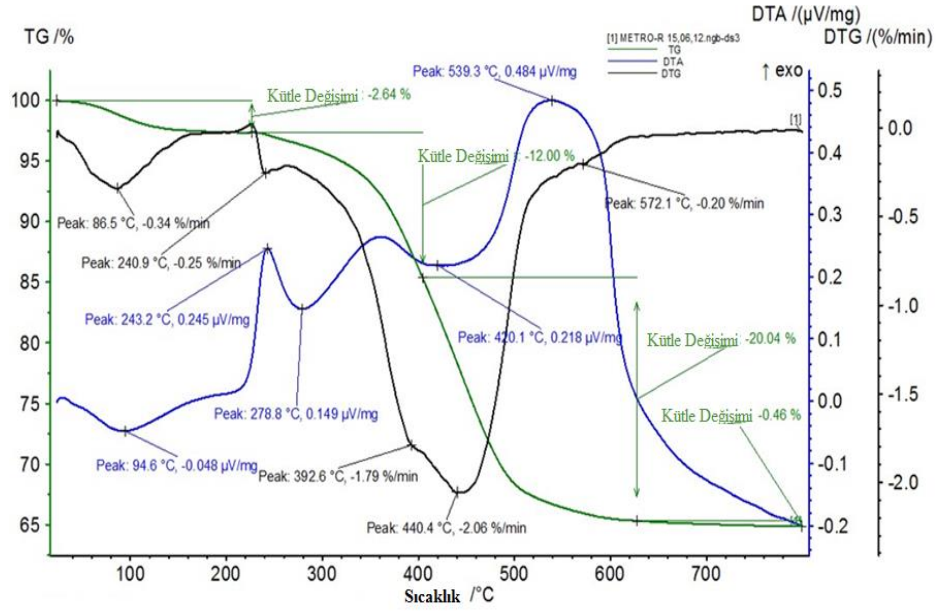
Şekil 4.2. TEOS temelli polisiloksanın olası zincir taslağı ve üç boyutlu yapısı.



Şekil 4.3. Polisiloksan temelli polimere ait partikül boyut dağılımı (Malvern Master-Sizer) analiz sonucu.

Şekil 4.3 incelendiğinde TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksanın partikül boyutunun en fazla 20 µm olduğu görülmektedir. Ayrıca grafik sonucundan sentezlenen polisiloksanın 1 µm ile 100 µm partikül boyutuna sahip parçacıklardan oluştuğu da görülmektedir.

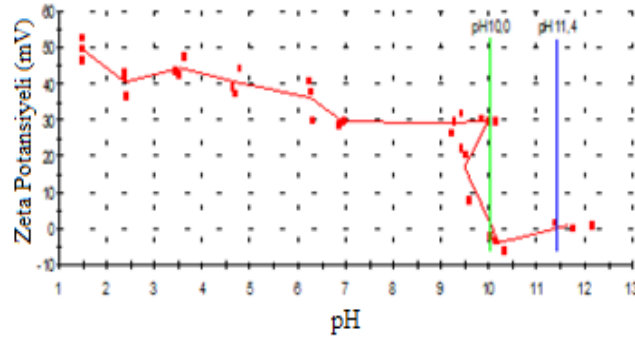
Sentezlenen ürün saflaştırılmadan önce içerisindeki safsızlıkları belirlemek amacıyla TG-DTA analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Elde edilen polisiloksanın saflaştırılmadan önceki termal analizine ait eğri.

Termal analiz eğrisi incelendiğinde yaklaşık 240 ve 300 °C’de büyük kütle kayıpları gözlenmektedir. Bu büyük kütle kayıpları başlangıç maddelerinden arta kalan TEOS ve silikon yağı olabilir. Çünkü bu iki maddenin kaynama noktaları belirtilen sıcaklıklara oldukça yakındır. Daha sonra sıcaklığın artmasıyla 700 °C üzerine çıkılmasına rağmen herhangi bir faz değişimi göstermemektedir. Yani sentezlenen polisiloksan çok yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık göstermektedir.

Sentezlenen polisiloksanın sülfürik asit ile karıştırılarak elde edilen elektrolit yapısının hangi pH aralıklarında kararlı olduğunu belirlemek amacıyla zeta potansiyeli ölçümü gerçekleştirilmiştir. İzoelektronik titrasyon grafiği Şekil 4.5’de görülmektedir.

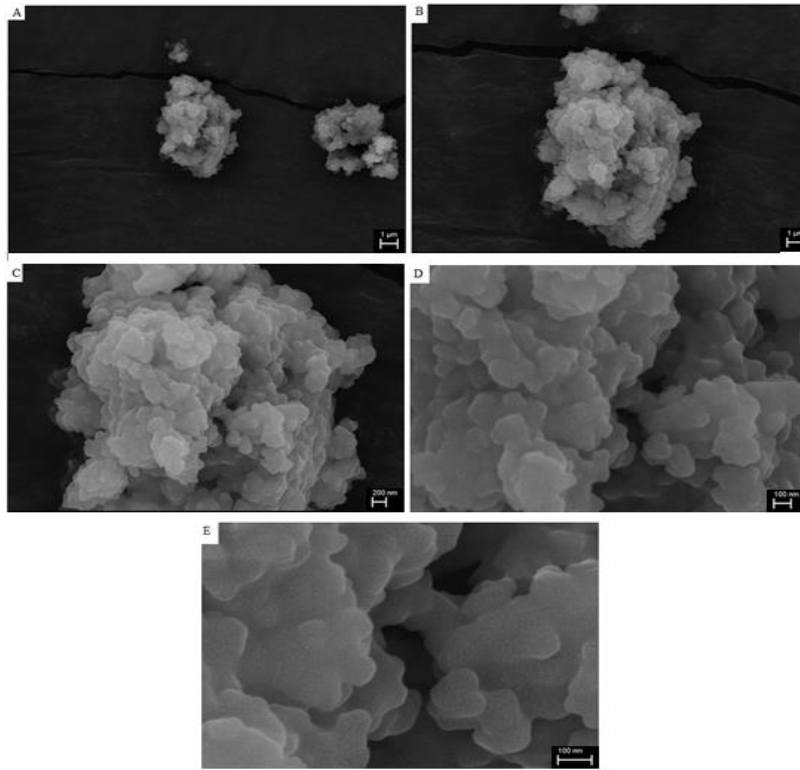


Şekil 4.5. Polisiloksanın izoelektronik titrasyon grafiği.

Elde edilen izoelektronik titrasyon grafiği incelendiğinde TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksanın elektrokimyasal çalışmalar ve akü testlerinde kullanılan sülfürik asit içerisinde koloidal kararlılığa sahip olacağı belirlenmiştir.

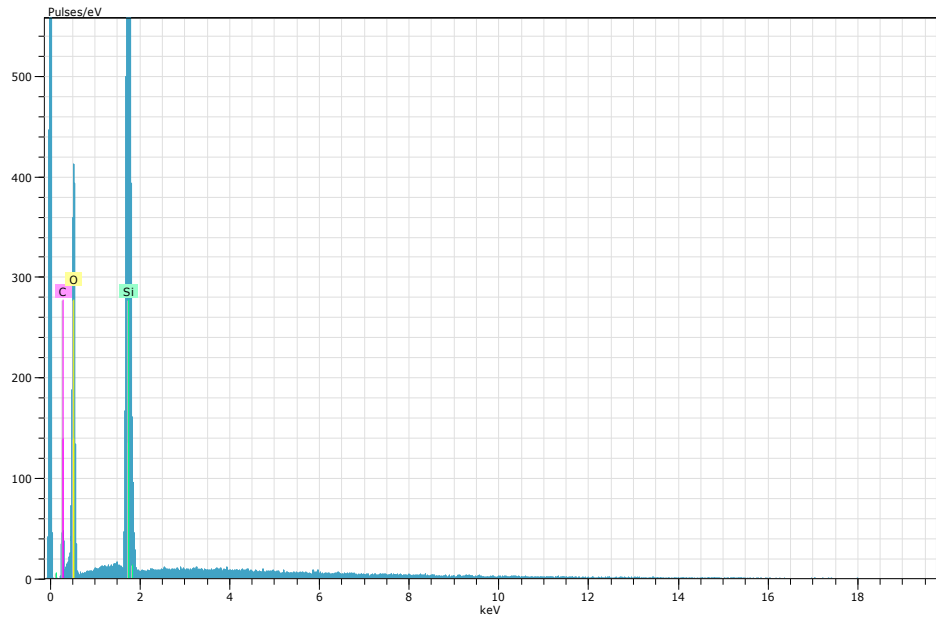
4.2. Polisiloksanın Yüzey Analizleri

TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan uygun yöntemlerle yeterli derecede saflaştırıldıktan sonra gözenek, parçacık boyutu ve bunlar gibi üç boyutlu özelliklerini inceleyebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda polisiloksan partiküllerinin nanobouta sahip olduğu görölmüştür. Bu sonuçların Malvern Master-Sizer boyut analizi sonuçlarından farklı olduğu görölmektedir. Bu durum iki analiz yönteminin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Analizler sonucunda elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.6'de görölmektedir.



şekil 4.6. TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksanın A) 5000, B) 10000, C) 20000, D) 50000 ve E) 100000 büyötmeler ile alınan SEM fotoğrafları.

Sentezlenen polisiloksanın yapısındaki elementleri belirlemek amacıyla SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM- EDX analizi ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de görülmektedir. Analiz sonucunda yapıda silisyum ve oksijenin yanı sıra karbon atomunun da bulunduğu görülmüştür. SEM-EDX analizleri ile elde edilen sonuçlar IR spektrofotometrisi ile elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir.



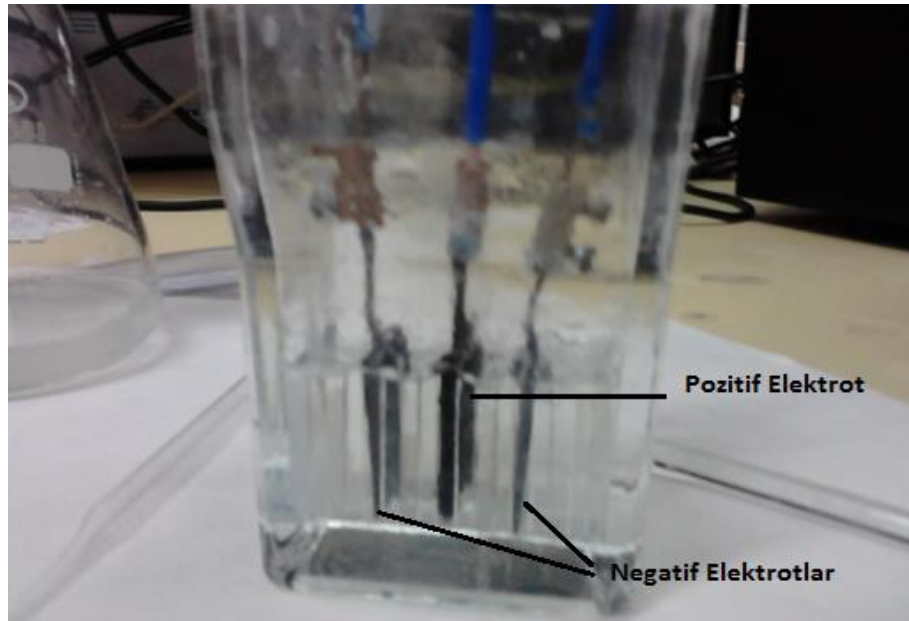
Şekil 4.7. SEM-EDX analizi sonucunda polisiloksanda belirlenen atomlar.

4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar ve Akü Testleri

Kurşun elektrotun sülfürik asit çözeltisi ve jel sistemleri içerisindeki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde -1,4 ile -0,6 V aralığında 20 mV s^{-1} tarama hızıyla analiz yapılarak kurşun elektrotun farklı elektrolit sistemlerinde yükseltgenmesine (Pb/PbSO_4) ait olan anodik pik incelenmiştir. Elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi verilerine göre elektrolit sistemlerine ait uygun kütle ve hacim bileşimi belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizlerinde 0,01 Hz ile 100000 Hz aralığında 0,01 V genliği ile çalışılmıştır.

Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları 50 mL'lik beherlerde gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri analizlerinde çalışma elektrotu olarak 0,5 cm² yüzey alanına sahip kurşun (Pb), karşıt elektrot olarak da 0,6 cm² yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmalarında benzer şekilde 0.5 cm² yüzey alanında kurşun (Pb), çalışma elektrotu olarak kullanılırken platin (Pt) tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Hem dönüşümlü voltametri hem de elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizlerinde Hg/HgSO₄/K₂SO₄ referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları sonucunda elde edilen en iyi elektrolit sisteminin dönüşümlü şarj ve deşarj testleri gerçekleştirilmiştir (akü testleri). Akü testlerini gerçekleştirmek amacıyla iki negatif ve bir pozitif elektrot içeren prototip aküler hazırlanmıştır. Akü prototipleri pozitif elektrot ortada olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 4.8'de sadece sülfürik asit içeren akü prototipi görülmektedir.



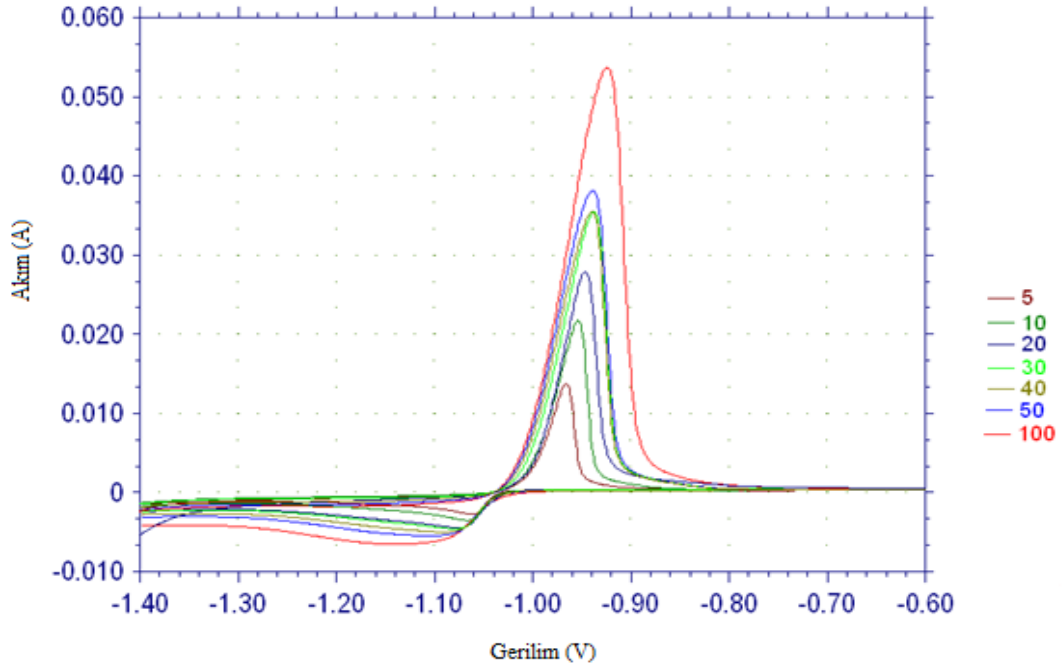
Şekil 4.8. Kütlice % 30 oranında sülfürik asit içeren akü prototipinin fotoğrafı.

Yapılan dönüşümlü şarj deşarj testleri, sistemlerin şarjı için 0,01 A, deşarjı için 0,025 A akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şarj ve deşarj işlemi 2,15 V ile

1,75 V gerilim aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm prototipler 100 döngülük akü testlerine tabi tutulmuştur. Pozitif elektrot olarak kurşun (IV) oksit (PbO_2) ve negatif elektrot olarak kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Negatif ve pozitif elektrotların yüzey alanları $6,25 \text{ cm}^2$ 'dir. Akü testleri sonucunda sistemleri karşılaştırmak için döngü sayısının kapasiteye karşı çizildiği deşarj kapasitesi grafikleri kullanılmıştır.

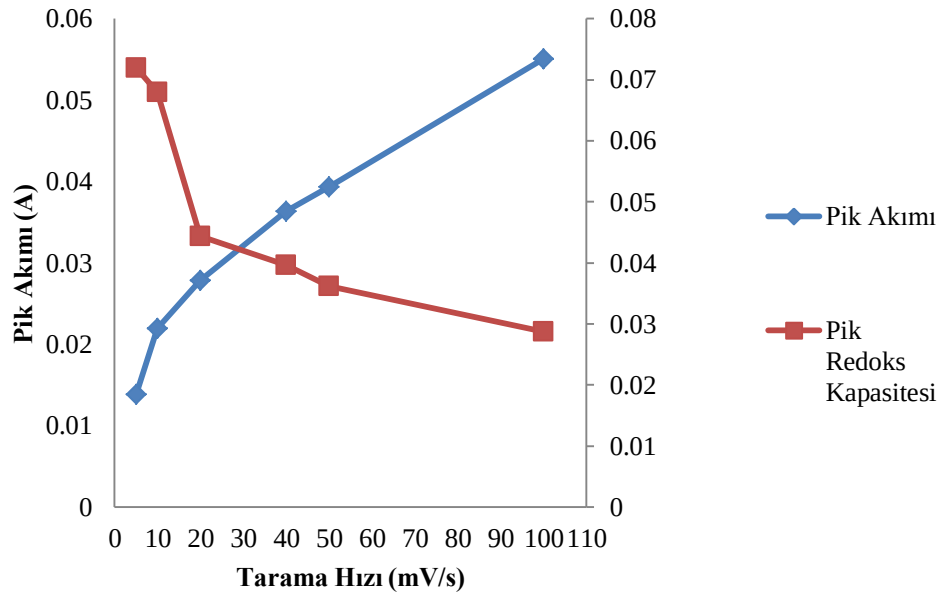
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları İçin Optimum Tarama Hızının Belirlenmesi

Dönüşümlü voltametri çalışmalarını gerçekleştirmeden önce, analiz sırasında kullanılacak en uygun parametreleri belirlemek amacıyla hazırlanan bir sülfürik asit çözeltisi üzerinde tarama hızı çalışması yapılmıştır. 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarında sülfürik asit çözeltisinin dönüşümlü voltametri analizleri gerçekleştirilerek elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızları kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

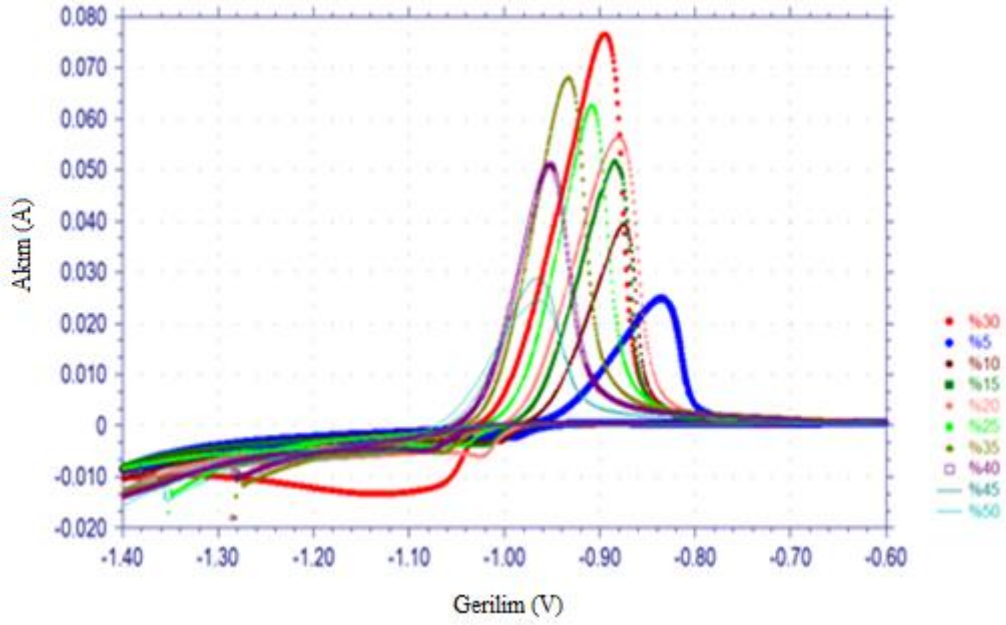
Elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi verileri Şekil 4.10'da görülmektedir (Pik akımı ve pik kapasitesi değerleri, analizlerin sonucunda cihaz tarafından hesaplanan değerlerdir). Grafik incelendiğinde, artan tarama hızı ile pik akımı artarken, pik kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Pik akımı ve pik kapasitesinin yaklaşık 20 mV.s^{-1} tarama hızında kesiştikleri görülmektedir. Bu nedenle, 20 mV.s^{-1} tarama hızının en uygun tarama hızı olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu tarama hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.10. 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarında elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi değerleri.

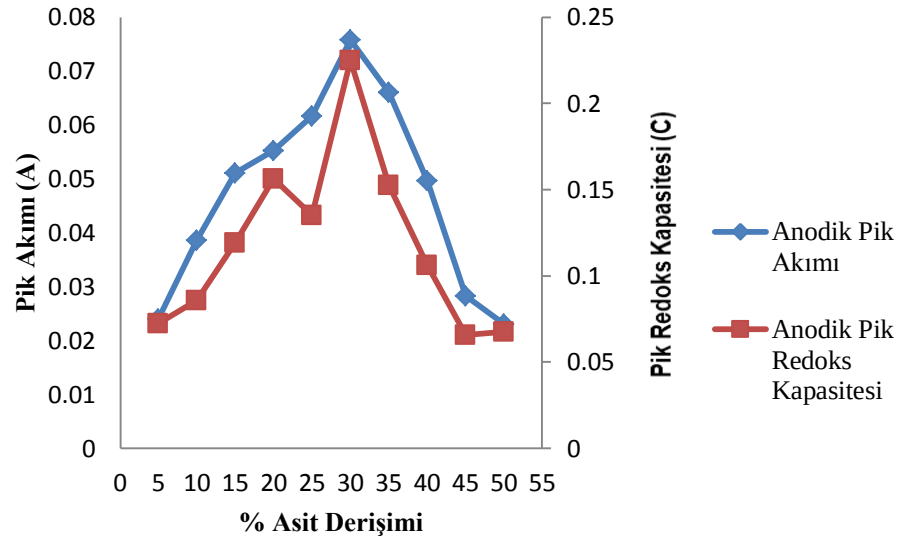
4.3.2. Sülfürik Asit Derişim Optimizasyonu ve Akü Testi

Sentezlenen polisiloksan ve ticari fumed silikayı sülfürik asit ile karıştırmadan önce kullanılacak uygun sülfürik asit derişimini belirlemek amacı ile kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin dönüşümlü voltamogramları alınarak uygun sülfürik asit derişimi belirlenmiştir (Şekil 4.11).



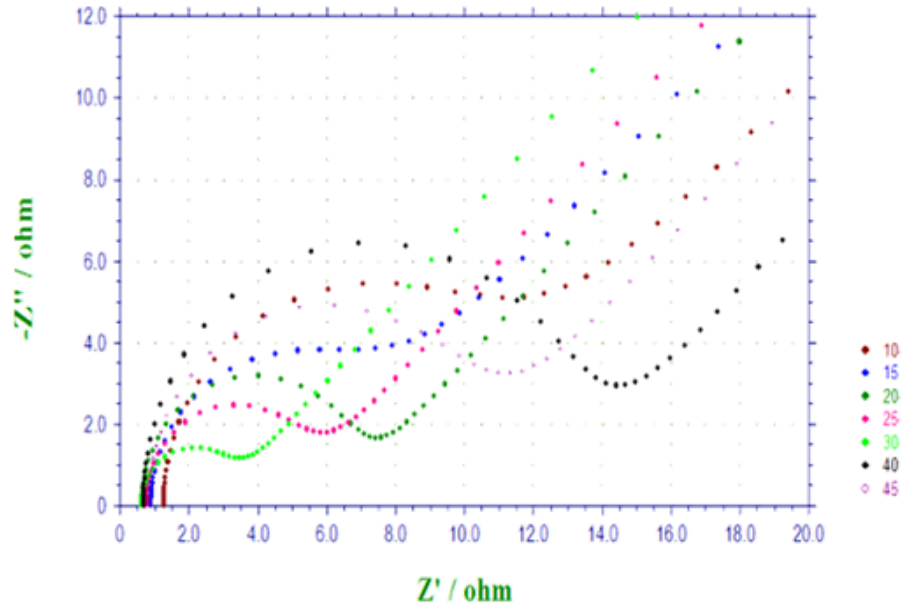
Şekil 4.11. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında sülfürik asit içeren elektrolitlere ait dönüşümlü voltamogramlar.

Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde en yüksek pik akımına kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit sisteminde ulaşıldığı, daha yüksek kütle yüzde bileşimine sahip elektrolit sistemlerinde pik akımı ve pik kapasitesi değerlerinin azaldığı görülmüştür. Optimum değere kadar çözelti içerisindeki iyonların (H^+ , SO_4^{2-}) yeterli olmaması pik akımı ve pik kapasitesinin düşük olmasına neden olurken, optimum bileşimden yüksek kütle bileşimlerinde çözelti içerisindeki iyonların fazlalığı faradayik olmayan akımların artışına neden olarak elektrot yüzeyinde kendiliğinden $PbSO_4$ filmi oluşumunu hızlandırmış ve yüzeyin iletkenliğini azaltarak elde edilen değerlerde düşmeye neden olmuştur(Chen ve ark.). Pik akımı ve pik kapasitesi verileri ile çizilen grafik incelendiğinde kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit yapısının en yüksek pik akımı ve pik kapasitesine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.12).



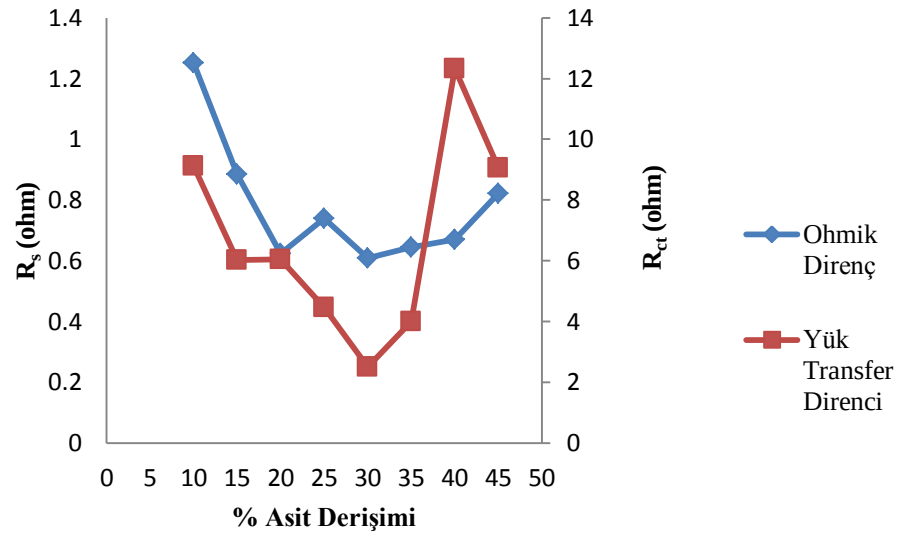
Şekil 4.12. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında sülfürik asit içeren elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi verileri.

Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 oranlarında sülfürik asit içeren elektrolitlerin, elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen empedans verilerinin de kütlece % 30 oranındaki sülfürik asit için en uygun değerler olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 oranlarında sülfürik asit içeren elektrolitlere ait elektrokimyasal empedans spektrumları.

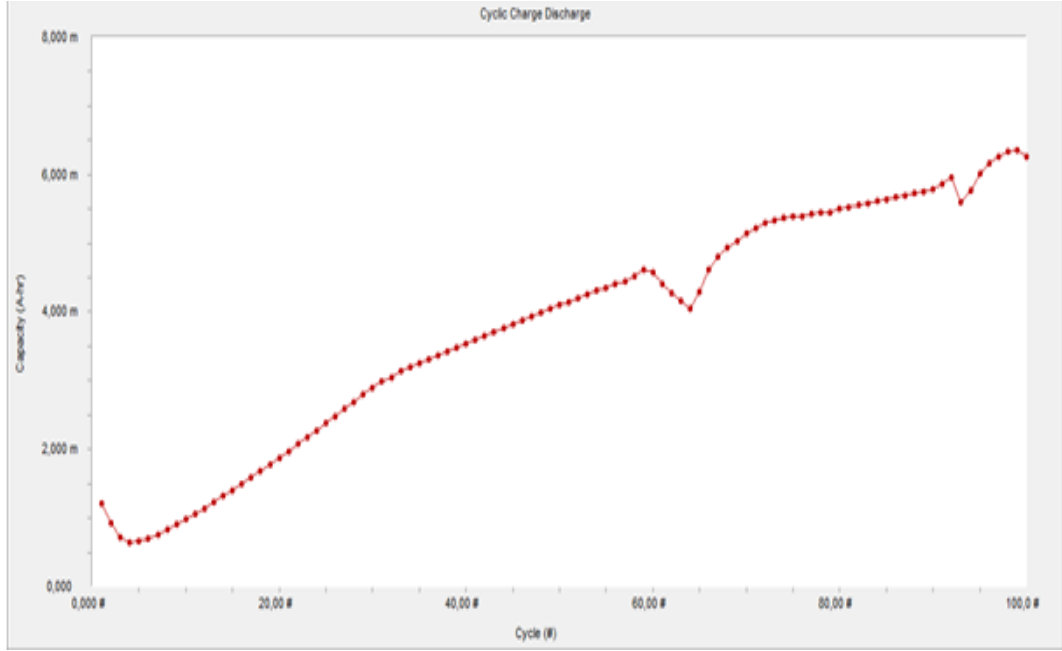
Elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde en düşük ohmik ve şarj transfer direncinin kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit sisteminde elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni, kütlece % 30 oranından düşük kütle bileşimlerinde iyonların yetersizliği ile iletkenliğin azalarak ohmik ve şarj transfer dirençlerini arttırmasıdır. Benzer şekilde, kütlece % 30 oranından yüksek kütle bileşimlerinde iyonların fazlalığı çalışma elektrotunun (Pb elektrot) yüzeyinde $PbSO_4$ filmi oluşumunu hızlandırarak ohmik ve şarj transfer dirençlerinde yükselmeye neden olmuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen ohmik ve şarj transfer dirençlerine ait veriler Şekil 4.14'deki grafikte görülmektedir.



Şekil 4.14. Kütlece % 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 oranlarında sülfürik asit içeren elektrolitlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen ohmik ve şarj transfer dirençleri.

Ohmik ve şarj transfer dirençleri kullanılarak çizilen grafik incelendiğinde en düşük ohmik ve şarj transfer dirençlerinin kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit sisteminde elde edildiği görülmektedir. Hem dönüşümlü voltametri hem de elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmalarında kütlece % 30'luk sülfürik asit çözeltisi optimum değer olarak belirlendiği için bundan sonraki çalışmalarda sadece % 30 oranında sülfürik asit içeren çözeltiler kullanılmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, sulu akülerde kullanılacak veya jel elektrolit hazırlamak için kullanılacak sülfürik asit bileşimi kütlece % 30 olarak belirlenmiştir ve akü testleri gerçekleştirilmiştir. Şarjdeşarj testi sonucunda elde edilendeşarj kapasitesi grafiğı Şekil 4.15’da görölmektedir.

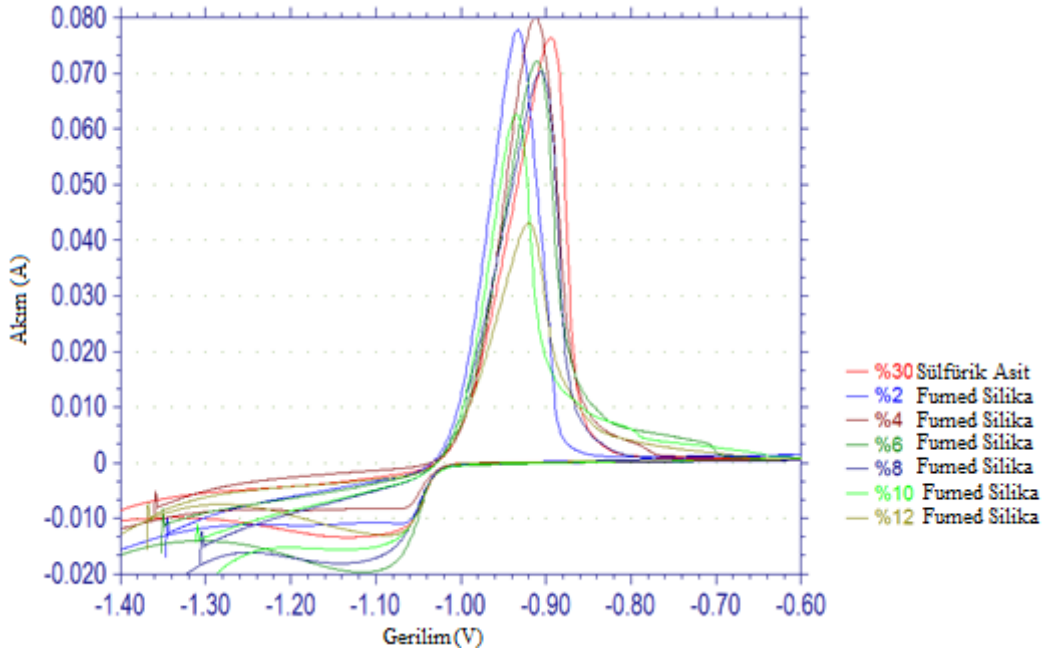


Şekil 4.15. Kütlece %30 oranında sülfürik asit içeren elektrolitin döngü sayısı ile değışendeşarj kapasitesi değeri.

Elde edilendeşarj kapasitesi grafiğı incelendiğinde, 4. döngüye kadar kapasitenin azaldığı ve 4. döngüden sonra tekrar artmaya başladığı görölmüştür. Yaklaşık 10. döngüye gelindiğinde başlangıç kapasitesine tekrar ulaşıldığı ve artan döngü sayısı ile kapasitenin sürekli artma eğilimi gösterdiği görölmüştür. 100. döngüye gelinmesi ile kapasitenin 6,3 mA.h’e kadar yükseldiğı görölmektedir. Bu analiz yapılacak diğeri akü testlerine referans olarak kullanılacaktır.

4.3.3. Fumed Silika Miktar Optimizasyonu ve Akü Testi

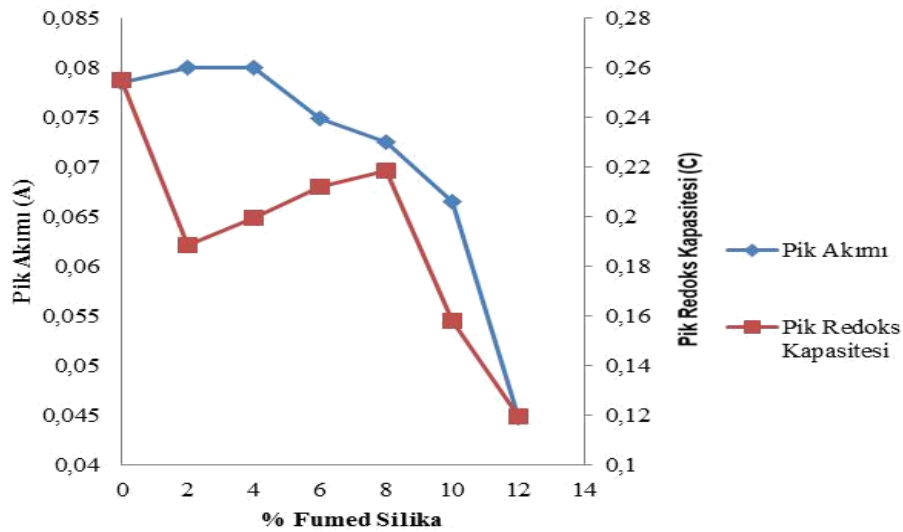
Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit yapısının 17,4 mL'sine kütlece % 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında olacak şekilde fumed silika eklenmiş ve elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fumed silika temelli jel elektrolit yapılarından kütlece % 2 ve 4 (hacimce % 39 ve 56) oranında fumed silika içerenlerde jel yapısının oluşmadığı gözlenmiştir. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika ile beraber jel yapısının oluştuğu görülmüştür. Kütlece %10 (hacimce % 77) oranında fumed silika içeren jel elektrolit yapısının oldukça yoğun olduğu, kütlece % 12 (hacimce % 81) oranında fumed silika içeren yapıda fumed silikanın bir miktarının etkileşime girmeden kaldığı görülmüştür. Gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri analizleri Şekil 4.16'de görülmektedir.



Şekil 4.16. Kütlece % 30 sülfürik asit içerisinde % 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar.

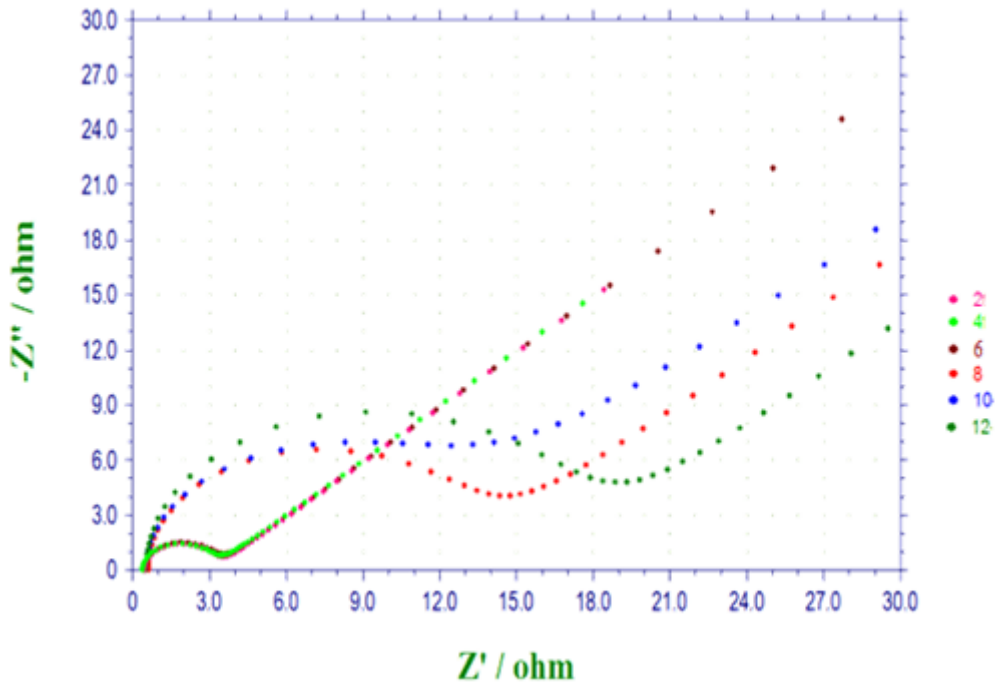
Farklı kütle bileşimlerinde fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, kütlece % 2 ve 4 (hacimce % 39, 56) oranında fumed silika içeren elektrolit yapılarının en yüksek pik akımı değerlerine

sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu yapılara ait pik akımı değerlerinin sadece kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolite ait değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Fakat bu yapıların pik kapasite değerleri kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren elektrolite ait kapasite değerinden düşüktür. Dönüşümlü voltamogramlarda artan fumed silika miktarı ile pik akımının düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni; artan fumed silika miktarı ile birlikte artan iç dirençtir. Artan iç direnç ile iletkenlik azalmış ve pik akımının düşmesine neden olmuştur. Kütlece % 2 ve 4 (hacimce % 39, 56) oranında fumed silika içeren elektrolit yapılarında jel oluşumu meydana gelmediği ve % 8, 10 ve 12 (hacimce % 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren yapılarının oldukça kompakt olması nedeniyle bu yapıların jel oluşumuna uygun olmadığı gözlenmiştir. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel sisteminde en yüksek pik akımı değeri ve kapasite değerinin elde edilmesi nedeniyle bu oran uygun kütle bileşimi olarak belirlenmiştir. Yapılan dönüşümlü voltametri analizleri sonucunda elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi değerleri Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren jel elektrolit yapılarına ait pik akımı ve pik kapasitesi verileri.

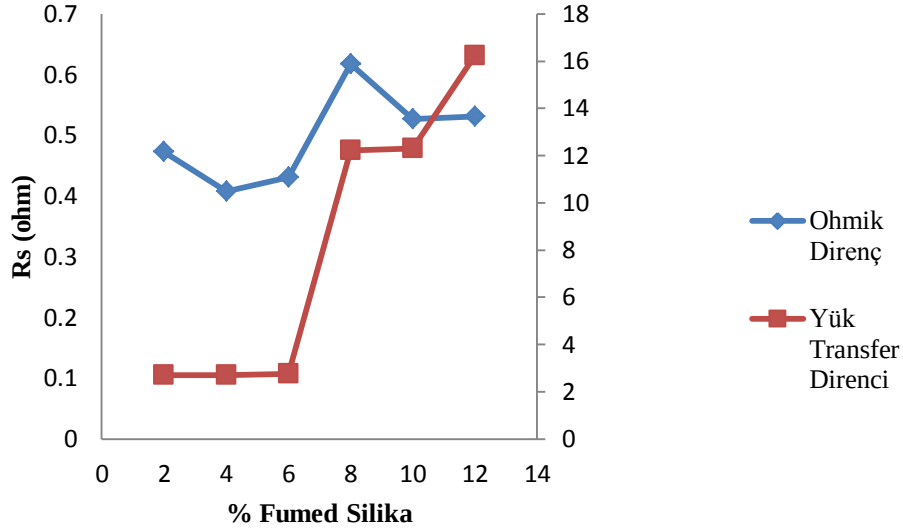
Kütlece % 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 (hacimce % 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren elektrolit yapılarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi verilerinin dönüşümlü voltametri sonuçları ile paralel olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 4.18’de görülmektedir.



Şekil 4.18. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12 (hacimce 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren jel elektrolitlere ait empedans spektrumları.

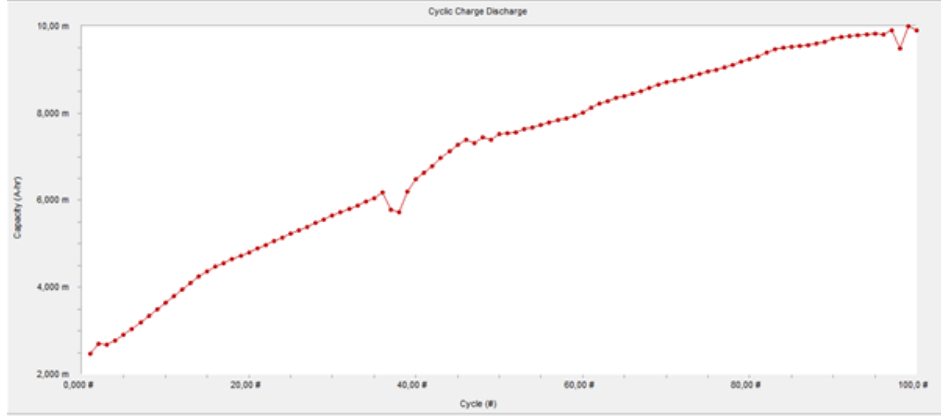
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerinde kütlece % 2 ve 4 (hacimce % 39, 56) oranlarında fumed silika içeren elektrolit yapılarına ait ohmik ve şarj transfer direnci verilerinin, kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit sistemine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Çünkü bu oranlarda fumed silika içeren elektrolitlerde jel yapısı oluşmamaktadır. Bu iki değerden sonra dönüşümlü voltametri sonuçlarına paralel şekilde artan kütle yüzde bileşimleri ile ohmik ve şarj transfer dirençlerinin de arttığı görülmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile elde edilen veriler

doğrultusunda ve kütlece % 2 ve 4 (hacimce % 39, 56) oranında fumed silika içeren elektrolitlerde jel yapısı oluşmaması göz önünde bulundurularak kütlece % 6 oranında fumed silika içeren jel elektrolit yapısının en uygun jel yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektrumlarına ait ohmik ve şarj transferi değerleri Şekil 4.19’de görülmektedir.



Şekil 4.19. Kütlece % 30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12 (hacimce 39, 56, 66, 73, 77 ve 81) oranlarında fumed silika içeren jel elektrolitlere ait ohmik ve şarj transfer değerleri.

Fumed silika temelli jel elektrolit için elektrokimyasal testler sonucunda optimum fumed silika miktarı kütlece % 6 (hacimce % 66) olarak belirlendiği için bu jel elektrolit sisteminin şarj deşarj testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deşarj kapasitesine ait sonuçlar Şekil 4.20’de görülmektedir.



Şekil 4.20. Kütlece %30 sülfürik asit çözeltisinde kütlece %6 (hacimce %66) oranında fumed silika içeren jel elektrolitin döngü sayısı ile değişen deşarj kapasitesi değerleri.

Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi değerleri incelendiğinde, ilerleyen döngü sayıları ile kapasitenin de sürekli artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. 100. döngüye gelinmesiyle kapasite değerinin 10 mA.h'e kadar ulaştığı görülmektedir. Fumed silika temelli jel elektrolit ile sadece kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolite göre çok daha yüksek deşarj kapasitesi değerleri elde edilmiştir.

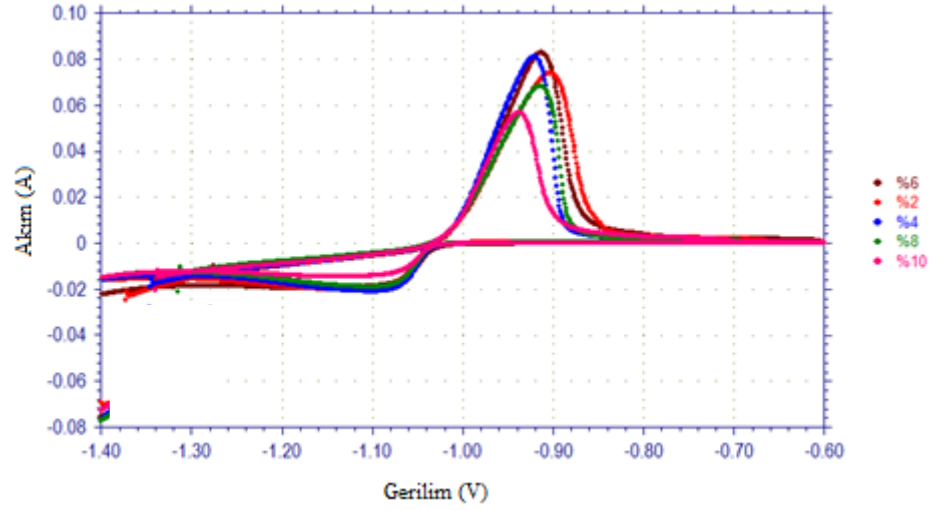
4.3.4. Polisiloksan Optimizasyonları

TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan yapıları için miktar, karıştırma hızı ve karıştırma süresi optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Miktar optimizasyonu gerçekleştirmek amacıyla kütlece % 2, 4, 6, 8, 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan içeren elektrolitlerin elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kütlece % 2, 4, 6 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3) oranlarında polisiloksan içeren % 30'luk sülfürik asit çözeltisinde faz ayrışması meydana getirdiği görülmüştür. Kütlece % 8 (hacimce 10,7) polisiloksan oranında kolloidal yapı oluşmuştur. Bu yüzden en uygun kütle bileşimi % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolit olarak belirlenmiştir. Polisiloksanın sülfürik asit içerisinde kütlece %8 gibi düşük bileşimlerinde de aküler için uygun jel yapısı oluşturmayacağı ve akülerde için bu miktarın oldukça düşük olacağı görülmüştür (Çünkü bu miktarlarda hazırlanan elektrolitler

kolloidal yapıdadır). Fakat kütlece % 2, 4, 6, 8, 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranları için gerçekleştirilen optimizasyon uygun karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi önemli parametrelerin belirlenmesinde kullanılacağı için gerçekleştirilmiştir. Uygun karıştırma hızını belirlemek amacıyla % 8 (hacimce 10,7) oranında polisiloksan içeren sülfürik asit çözeltileri 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızları ile karıştırılarak jel elektrolit yapıları elde edilmiştir. Bu elektrolit yapıların elektrokimyasal çalışmaları sonucunda uygun karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir. Sentezlenen polisiloksanın sülfürik asit içerisindeki uygun karıştırma süresini belirlemek amacıyla % 8 oranında polisiloksan içeren sülfürik asit çözeltileri 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakika boyunca karıştırılarak jel elektrolit yapıları elde edilmiştir. Bu elektrolit yapıların elektrokimyasal çalışmaları sonucunda en uygun karıştırma süresinin 150 dakika olduğu belirlenmiştir. Akü testlerinde analizi gerçekleştirilecek polisiloksan temelli jel elektrolit, ne kadar polisiloksan içerirse içersin optimum karıştırma hızı ve karıştırma süresi kullanılarak hazırlanmıştır.

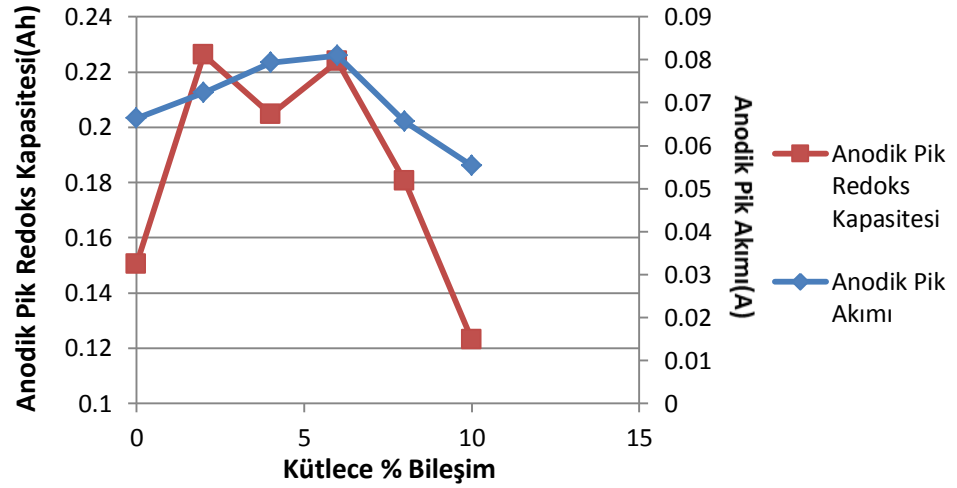
4.3.4.1. Polisiloksanın Miktar Optimizasyonu

TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan % 30'luk sülfürik asit çözeltisi ile 150 dakika boyunca 500 rpm karıştırma hızında karıştırılarak kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan içeren elektrolit yapıları elde edilmiştir. Bu elektrolit yapılarından içerisinde % 2, 4 ve 6 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3) oranlarında polisiloksan içeren kolloidal elektrolit yapılarında faz ayrışması meydana geldiği, % 8 ve 10 (hacimce % 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan içeren yapılarda faz ayrışmasının olmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen yapıların dönüşümlü voltametri sonuçları Şekil 4.21'de görülmektedir.



Şekil 4.21. Kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 oranlarında polisiloksan ve % 30 oranında sülfürik asit çözeltisi içeren elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar.

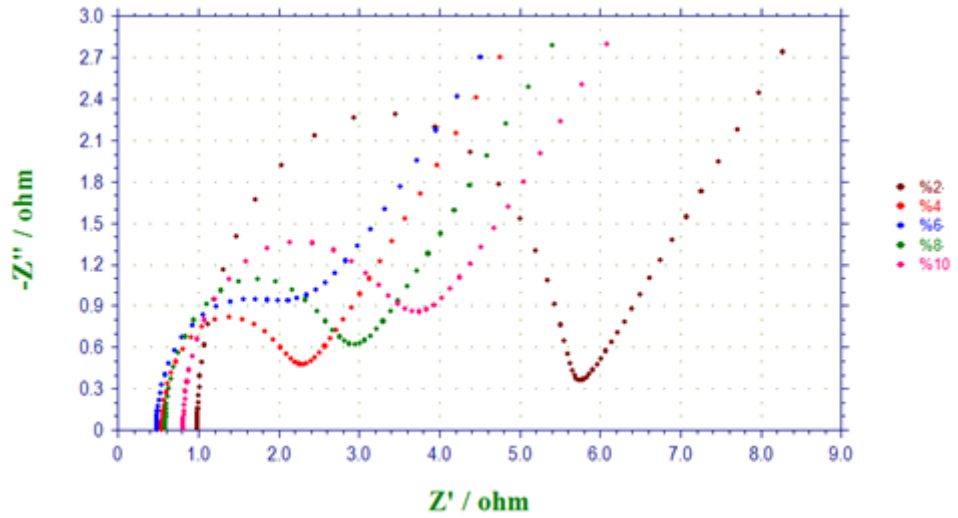
Elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre, başlangıçta artan polisiloksan miktarıyla (% 2, 4 ve 6) birlikte anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesinin de arttığı görülmektedir (Şekil 4.21). Daha sonra artan polisiloksan miktarıyla (% 8 ve 10) anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesi azalmıştır. Elde edilen bu verilere ait grafik Şekil 4.22’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.22. Kütlece %2, 4, 6, 8 ve 10 oranlarında polisiloksan ve % 30’luk sülfürik asit çözeltisi içeren elektrolit yapılarına ait anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.

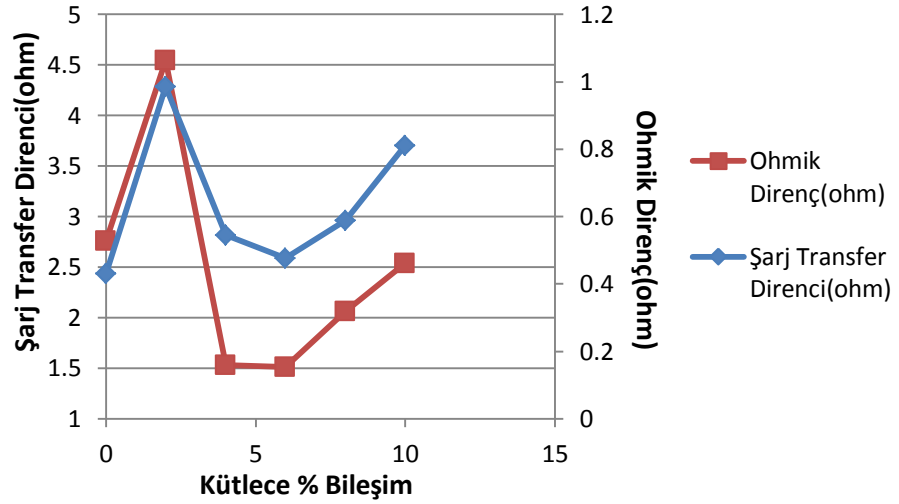
Kütlece % 2, 4, 6 oranlarında polisiloksan içeren elektrolit yapılarında ait anodik pik akımı ve pik kapasitesi değerlerinin kütlece % 8 ve 10 oranında polisiloksan içeren elektrolitlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat kütlece % 2, 4 ve 6 oranlarında polisiloksan içeren elektrolitlerde faz ayrışması meydana geldiği için bu yapıların kurşun asit akülerde kullanılamayacağı düşünülmüştür. Kütlece % 8 ve 10 oranlarında polisiloksan içeren elektrolit yapılarında ise artan polisiloksan miktarı ile pik akımı ve pik kapasitesi değerlerinin azaldığı görülmektedir.

% 2, 4, 6, 8 ve 10 oranlarında polisiloksan içeren elektrolitlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.23). Spektrumlar incelendiğinde, % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolite kadar ohmik direnç ve şarj transfer direncinin azaldığı, % 6 oranında polisiloksan içeren elektrolitten sonra ohmik direnç ve şarj transfer direncinin arttığı gözlenmektedir. Elde edilen bu veriler dönüşümlü voltametri sonuçları ile oldukça uyumludur.



Şekil 4.23. Kütlece % 2, 4, 6, 8 ve 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan içeren elektrolit yapılarına ait EIS spektrumları.

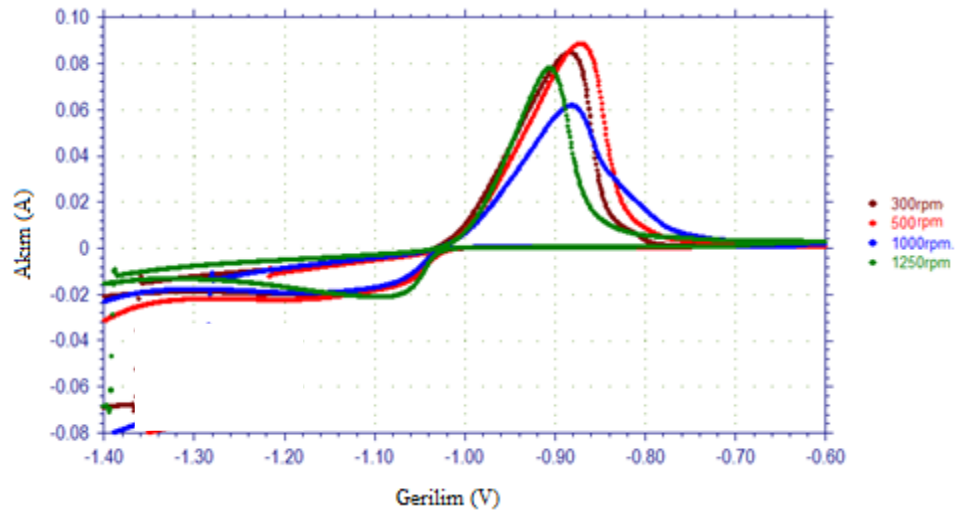
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonucunda elde edilen ohmik direnç ve şarj transfer direnci verilerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafik Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



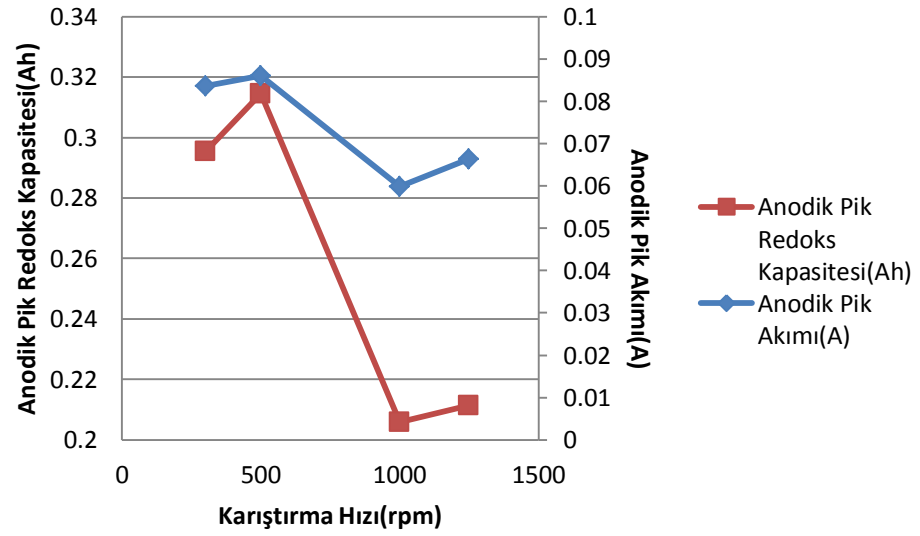
Şekil 4.24. Kütlegece % 2, 4, 6, 8 ve 10 (hacimce % 2,9, 5,7, 8,3, 10,7 ve 13) oranlarında polisiloksan ve %30'luk sülfürik asit çözeltisi içeren elektrolit yapılarına ait ohmik ve şarj transfer değerleri.

4.3.4.2. Polisiloksanın Karıştırma Hızı Optimizasyonu

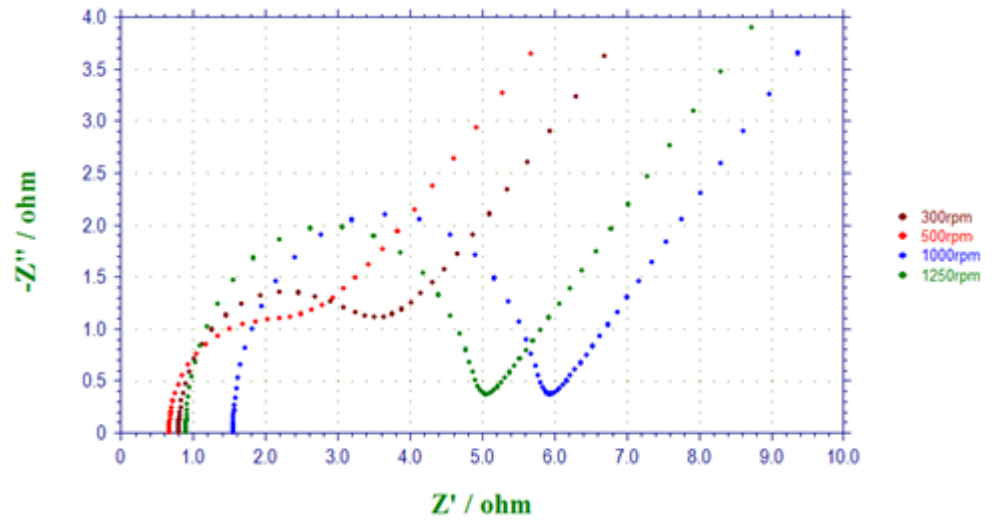
Uygun karıştırma hızını belirlemek amacıyla % 8 oranında polisiloksan içeren sülfürik asit çözeltileri 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızları ile karıştırılarak jel elektrolit yapıları elde edilmiştir. Elde edilen yapıların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir. 500 rpm karıştırma hızında hazırlanan elektrolit yapısının dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre hem en yüksek anodik pik akımı hem de anodik pik redoks kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.25 ve 4.26). Benzer şekilde elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde 500 rpm karıştırma hızı ile hazırlanan koloidal elektrolit yapısının en düşük ohmik ve şarj transfer direncine sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.27 ve 4.28). Bu nedenle % 8 oranında polisiloksan içerecek elektrolit yapısı için en uygun karıştırma hızının 500 rpm olduğu belirlenmiştir.



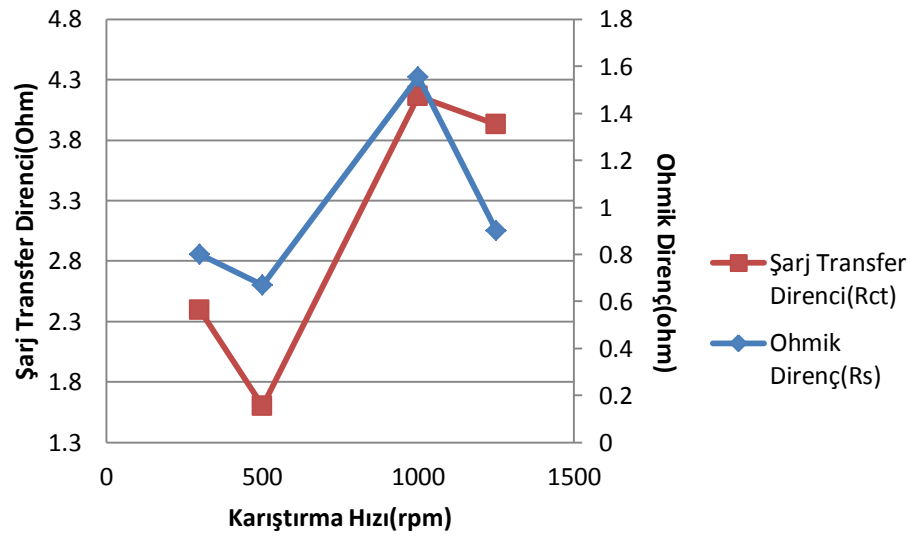
Şekil 4.25. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.26. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri.



Şekil 4.27. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait EI spektrumları.

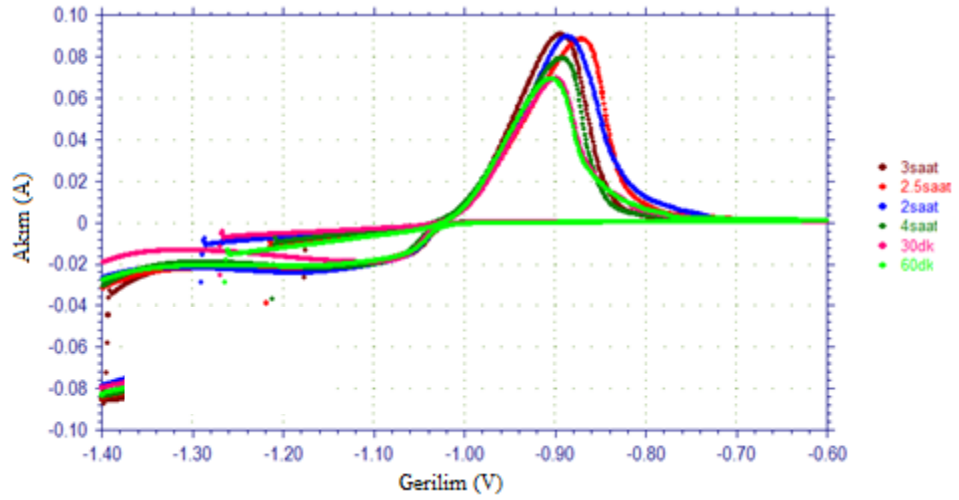


Şekil 4.28. 300, 500, 1000 ve 1250 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan elektrolit yapılarına ait R_s ve R_{ct} değerleri.

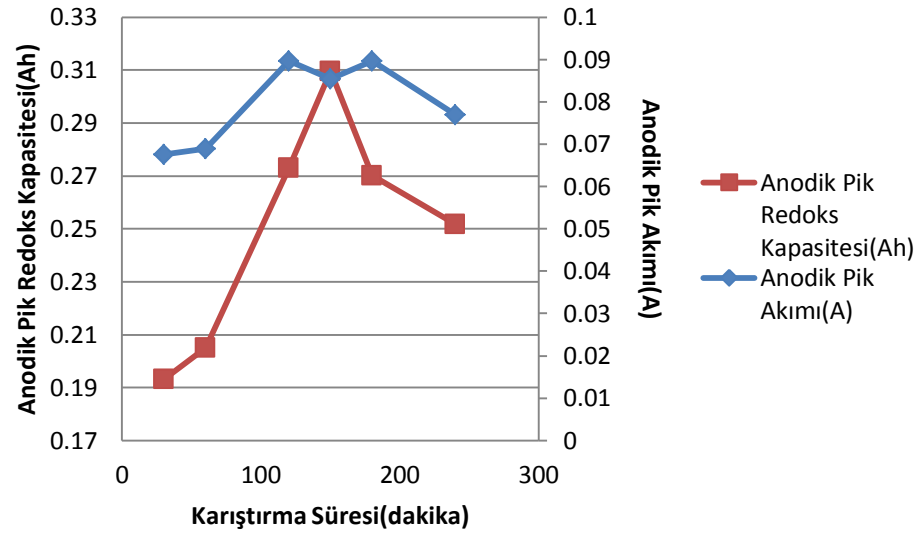
4.3.4.3. Polisiloksanın Karıştırma Süresi Optimizasyonu

TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksanın sülfürik asit içerisindeki uygun karıştırma süresini belirlemek amacıyla % 8 oranında polisiloksan içeren sülfürik asit çözeltileri 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakika boyunca karıştırılarak jel elektrolit yapıları elde edilmiştir. Hangi karıştırma

süresinin daha uygun olduğunu belirlemek amacıyla hazırlanan elektrolit yapılarının dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 150 dakikaya kadar olan karışırmalarda 3 boyutlu bir yapının oluşmadığı, elektrolitlerde topaklanma olduğu görülmüştür. Yani, sülfürik asit çözeltisi polisiloksan ile yeterince etkileşmemiştir. Fakat 150 dakikadan sonra hazırlanan elektrolit yapılarında polisiloksan sülfürik asit ile tam olarak etkileşmiş ve 3 boyutlu yapı elde edilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları incelendiğinde, 150 dakika karıştırma hızı ile hazırlanan elektrolit yapısının en yüksek anodik pik redoks kapasitesine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.29). Benzer şekilde anodik pik akımının da oldukça yüksek olduğu görülmektedir. 150 dakikadan fazla karıştırma süresi ile hazırlanmış elektrolit yapılarının anodik pik akımı ve anodik pik redoks kapasitesinin artan karıştırma hızı ile azalmıştır.

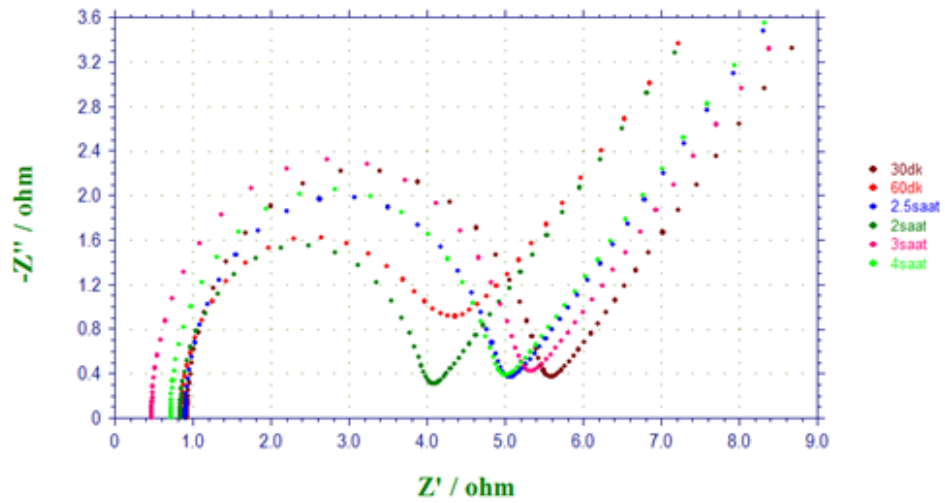


Şekil 4.29. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait dönüşümlü voltamogramlar.

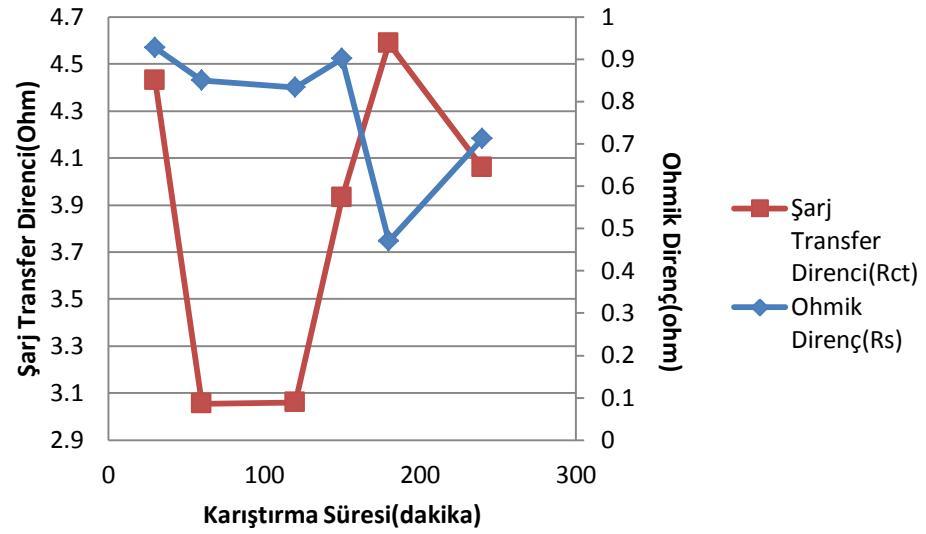


Şekil 4.30. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait anodik pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerleri

30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan jel sistemlerine ait EI spektrumları Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarında (Şekil 4.30) en uygun değer olarak görülen 150 dakika karıştırma süresinde R_s değeri yüksek olmakla beraber R_{ct} değeri beklenildiği gibi düşük bir değer gelmiştir (Şekil 4.32). Optimum sürenin belirlenmesinde maksimum kapasite değeri dikkate alındığından R_{ct} değeri diğer sürelerle oranla ortada bir değer olmasına rağmen 150 dakika olarak belirlenmiştir.



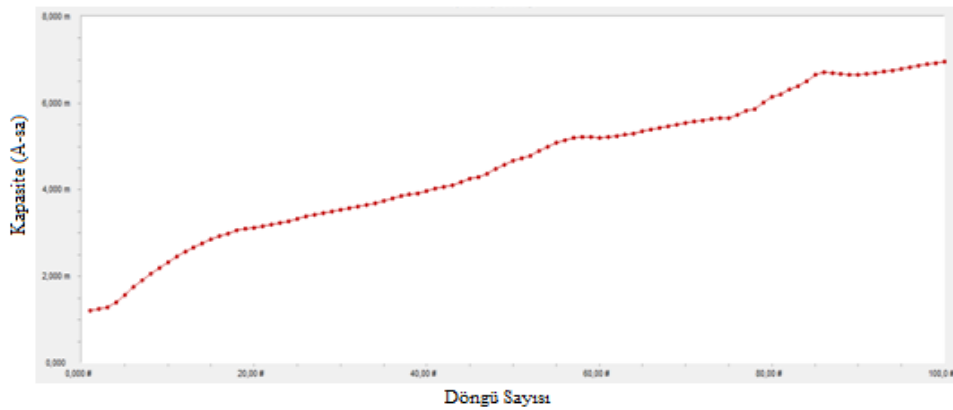
Şekil 4.31. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait EI spektrumları.



Şekil 4.32. 30, 60, 120, 150, 180 ve 240 dakikada hazırlanan elektrolit sistemlerine ait ohmik ve şarj transfer değerleri.

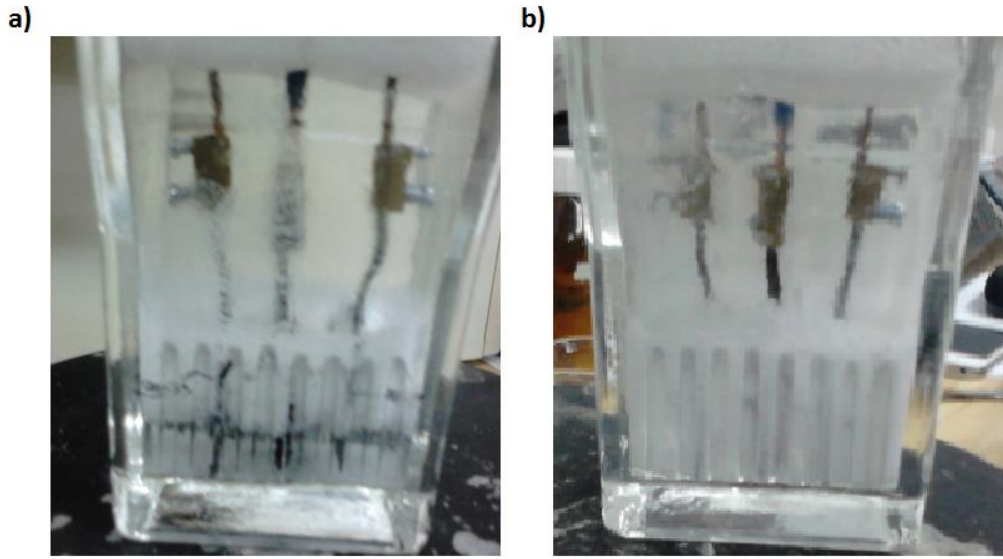
4.3.4.4. Polisiloksanın Akü Testleri

TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan yapısının sülfürik asit içerisinde optimum koşullar kullanılarak hazırlanan jel elektrolit sisteminin şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.33). Bu nedenle kütlece % 8 oranında polisiloksan içeren polimerik yapının şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilendeşarj kapasitesi eğrisi Şekil 4.33’de görülmektedir.



Şekil 4.33. Kütlece % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolitin döngü sayısı ile değişen kapasite değerleri.

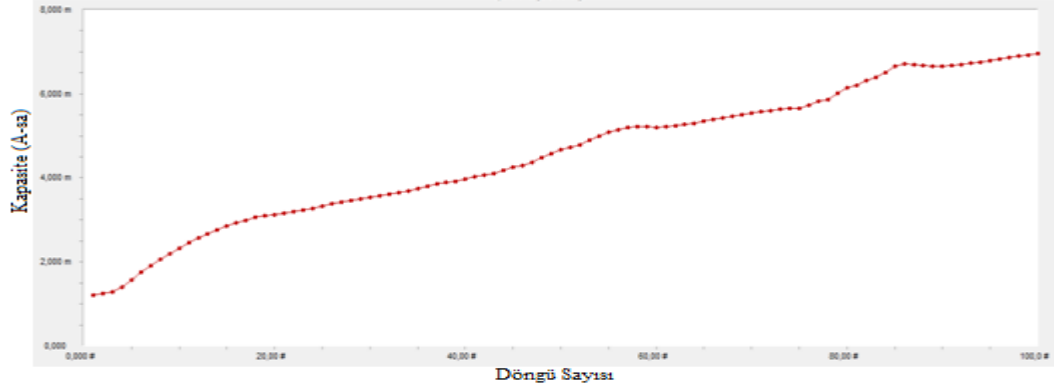
Şekil 4.33’de kütlece % 8 oranında polisiloksan içeren kolloidal elektrolitin, döngü sayısı arttıkça ile deşarj kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Ayrıca deşarj kapasitesi değerleri sadece sülfürik asit içeren akü prototipine ait deşarj kapasitesi verilerinden daha yüksektir. Fakat polisiloksan temelli kolloidal elektrolitin, uzun süren akü testleri sırasında (yaklaşık 5 gün) faz ayrışmasının meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu analizin sonunda polisiloksan ve sülfürik asit oranları değiştirilmiş ve yeni bir akü testi daha gerçekleştirilmiştir. Yeni analiz için hazırlanan elektrolit yapısında sülfürik asit miktarı azaltılarak polisiloksan miktarı artırılmıştır. Böylece, sülfürik asitin tamamını absorplayan, kolloidal olmayan ve faz ayrışması meydana getirmeyen bir jel yapısı elde edilmiştir. Bu jel yapısı kütlece % 24,5 oranında polisiloksan içermektedir. Jel elektrolit optimum karıştırma hızı ve karıştırma süresinde hazırlanmıştır. Her iki polisiloksan temelli elektrolite ait fotoğraflar Şekil 4.34’de görülmektedir.



Şekil 4.34. Elektrolit yapıları a) Kütlece % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolit yapısına ait fotoğraf (5 gün sonunda faz ayrışmasının meydana geldiği elektrolit yapısı) b) kütlece % 24,5 oranında polisiloksan içeren jel elektrolit yapısına ait fotoğraf (faz ayrışmasının meydana gelmediği jel elektrolit yapısı).

Kütlece % 24,5 (hacimce % 63,3) oranında polisiloksan içeren jel elektrolit yapısının kararlı olduğu ve ne kadar beklenirse beklensin faz ayrışmasının meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Kütlece % 24,5 (hacimce %

63,3) oranında polisiloksan içeren jel elektrolite ait akü testi sonuçları Şekil 4.35’de görülmektedir.



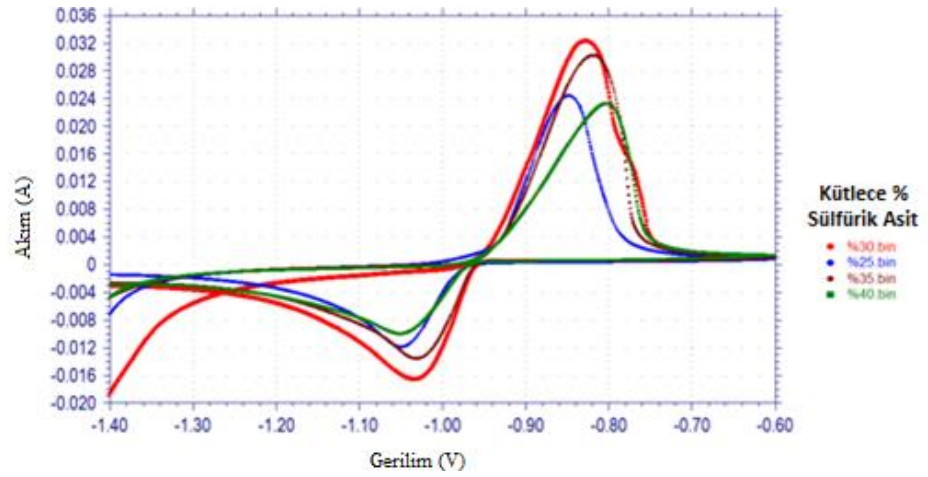
Şekil 4.35. Küttelece % 24.5 oranında polisiloksan içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi değerleri.

Polisiloksan yapılarına ait akü test sonuçları incelendiğinde küttelece % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolitin bile, yapıda faz ayrışması meydana gelmesine rağmen, sadece küttelece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolite göre daha yüksek deşarj kapasitesi gösterdiği görülmektedir. Fakat küttelece % 8 oranında polisiloksan içeren elektrolit yapısı faz ayrışması meydana getirdiği için bu bileşim üzerinde durulmamıştır. Küttelece % 24,5 oranında polisiloksan içeren jel yapısının ise oldukça yüksek deşarj kapasitesi verilerine sahip olduğu görülmüştür.

4.3.5. Sodyum Silikat Temelli Jel Elektrolitler İçin Sülfürik Asit Bileşiminin Optimizasyonu ve Hazırlanan Jel Elektrolitlerin Akü Testleri

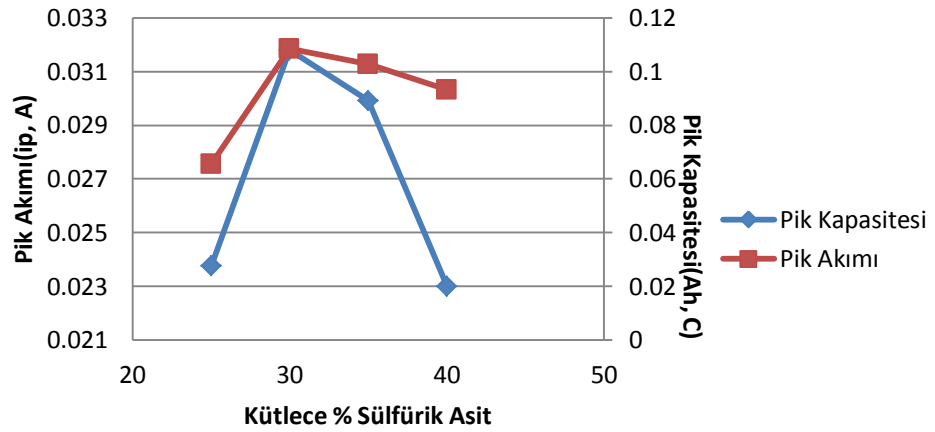
Sülfürik asit derişiminin sodyum silikat (cam suyu) ile yapacağı uygun jel yapısına etkilerini belirlemek amacıyla, küttelece % 25, 30, 35 ve 40 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Sodyum silikat miktarı sabit tutularak farklı derişimlerde sülfürik asit çözeltileriyle jel yapıları elde edilmiştir. Elde edilen jel yapılarını hazırlamak için her sülfürik asit çözeltisi 23,20 g (19,9 mL) sodyum silikat ile karıştırılmıştır. Jel elektrolit yapılarının hazırlanması süresince

cam suyunun sülfürik asiti absorplama kapasitesinin, fumed silikaya oranla düşük olduğu gözlemlenmiştir. Fumed silikanın 1,276 g'ı 17,4 mL sülfürik asiti absorplayarak, fumed silika miktarı kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında jel elektrolit oluşturabilirken, benzer sülfürik asit miktarının 23,20 g (19,9 mL) sodyum silikat ile jel oluşturabildiği gözlemlenmiştir. Bu durum elde edilebilecek akü için dezavantaj gibi görünürken, cam suyu ile hazırlanacak bir jel akü için daha az miktarda sülfürik asit kullanılacağı için; aküde tasarruf edilebileceği düşünülmektedir. Elde edilen jel yapıların elektrokimyasal çalışmaları sonucunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.36'de verilmiştir.



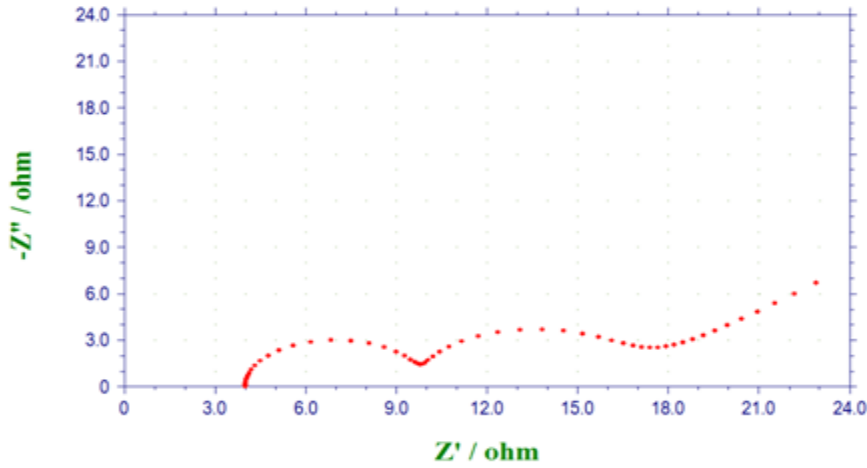
Şekil 4.36. Küttelece % 25, 30, 35, 40 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltilerle hazırlanmış sodyum silikat temelli jel elektrolitlere ait dönüşümlü voltamogramlar.

Gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren çözelti ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolitin (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) en yüksek pik akımı ve kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni sülfürik asit derişim optimizasyonunda olduğu gibi; artan sülfürik asit derişimi ile iletkenlik artarak pik akımı ve kapasitesinde artışa neden olurken, optimum değerden yüksek derişimlerde elektrot yüzeyinin artan korozyon ile pik akımı ve kapasitesinde düşme meydana gelmiştir. Dönüşümlü voltametri analizleri sonucunda elde edilen pik akımı ve pik kapasitesi değerleri Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Küttelece % 25, 30, 35, 40 oranlarında sülfürik asit içeren çözeltilerle hazırlanmış sodyum silikat temelli jel elektrolitlere ait pik akımı ve pik kapasitesi verileri.

Dönüşümlü voltametri analizleri sonucunda küttelece % 30 oranında sülfürik asit içeren sodyum silikat çözeltisinin en uygun elektrolit olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, % 30 oranında sülfürik asit içeren sodyum silikat temelli elektrolitin (küttelece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizi ile elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Şekil 4.38).

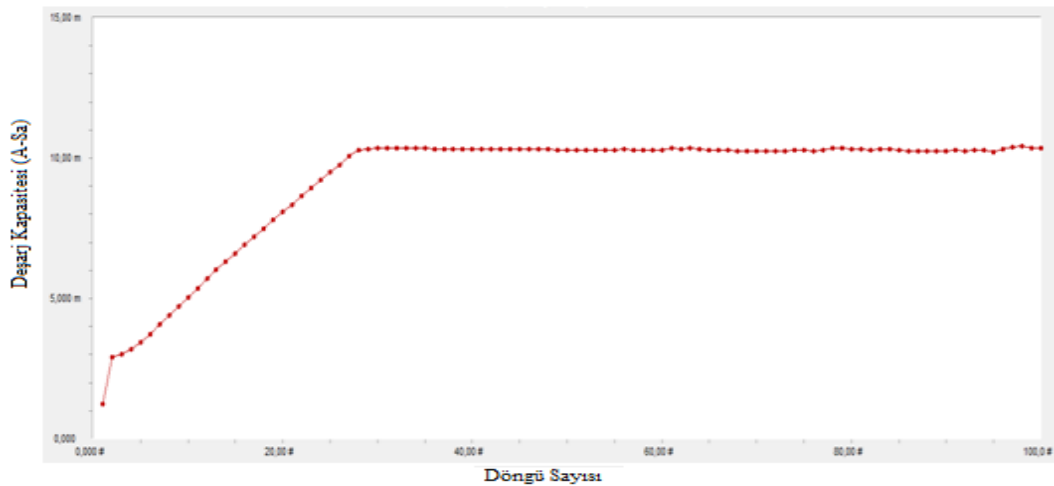


Şekil 4.38. Küttelece % 30 oranında sülfürik asit içeren çözelti ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolite (küttelece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) ait elektrokimyasal empedans spektrumu.

Sodyum silikat temelli jel elektrolite ait elektrokimyasal empedans spektrumu incelendiğinde diğer jel elektrolitlere ait spektrumlara göre farklılıklar

içerdiği görülmektedir. Bunlardan en önemlisi iki tane yarım daire meydana gelmesidir. Bu sistemde iki tane yarım daire gelmesinin temel sebebi, elektrotlar ile elektrolit yüzeyi arasında ikinci bir elektriksel çift tabaka meydana gelmesi olasılığıdır. Ayrıca, ohmik ve şarj transfer direncinin de diğer optimum formülasyonlara oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni de sodyum silikat temelli jel elektrolitlerin çok fazla jel ajanına ihtiyaç duyuyor olmasıdır.

Sodyum silikat temelli jel elektrolit yapıları için gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları sonucunda kütlece % 30 oranında sülfürik asit ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolitin (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) en uygun jel yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, akü testlerinde kütlece % 30'luk sülfürik asit ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolit (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) kullanılmıştır. Dönüşümlü şarj-deşarj testi sonucunda kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren sodyum silikat temelli jel elektrolit (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) için elde edilendeşarj kapasitesi eğrisi Şekil 4.39'de görülmektedir.



Şekil 4.39. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolitin (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) döngü sayısı ile değişendeşarj kapasitesi değerleri.

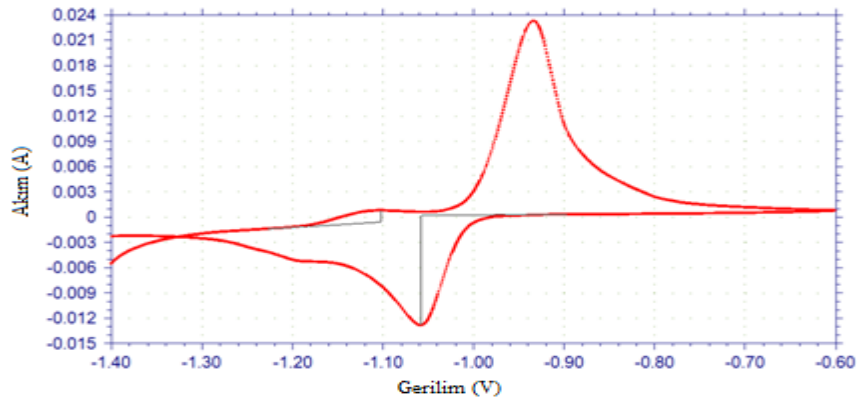
Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren sodyum silikat temelli jel elektrolite (kütlece % 54,6 ve hacimce % 61,5 oranlarında sodyum silikat içeren) ait deşarj kapasitesi verileri incelendiğinde, döngü sayısı arttıkça deşarj kapasitesinin de arttığı görülmektedir. 30. döngüye gelinmesiyle deşarj kapasitesinin maksimum değer olarak görünen 10 mA.h'i geçtiği, 30. döngüden sonra kapasitenin sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda sodyum silikat temelli jel elektrolitin oldukça yüksek kapasitede performans sağladığı açıktır.

4.3.6. Hibrit Jel Yapısının Elektrokimyasal Çalışmaları ve Akü Testi

Sodyum silikat temelli jel elektrolite ve fumed silika temelli jel elektrolite ait deşarj kapasitesi değerlerinin oldukça yüksek olduğu akü testleri sonucunda görülmüştür. Fakat her iki sistemin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu avantaj ve dezavantajlardan Bölüm 5'de Tartışma başlığı altında bahsedilmiştir. Tez çalışmasının bu bölümünde farklı sistemlerin avantajlarından yararlanılarak dezavantajlarını azaltacak yeni elektrolit yapıları tasarlamak hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda hem fumed silika hem de sodyum silikat içeren hibrit bir akü sistemi tasarlanarak emniyet subaplı kurşun asit akülerin performanslarının artırılması amaçlanmıştır.

Sodyum silikatın (cam suyu) sülfürik asit ve su ile bir araya gelmesiyle çok hızlı bir şekilde jelleşerek camsı bir yapı meydana getirdiği görülmüştür. Sodyum silikatın bu özelliğinden yararlanmak amacıyla akü prototipi için kullanılacak negatif ve pozitif elektrotlar sodyum silikat çözeltisine batırılarak daha önceden hazırlanmış fumed silika temelli jel elektrolite (kütlece % 6 ve hacimce % 66) daldırılmıştır. Böylece yüzeyde kalan sodyum silikatın fumed silika temelli jel elektrolit içerisindeki sülfürik asit ile bir araya gelerek elektrot yüzeylerinde sodyum silikat temelli camsı yapıyı oluşturması sağlanmıştır. Bu camsı yapının elektrot yüzeylerini koruyan bir mikro gözenek görevi göreceği ve elektrot yüzeyinin korozyonunu azaltarak emniyet subaplı jel akülerin kapasitesini arttıracığı öngörülmüştür.

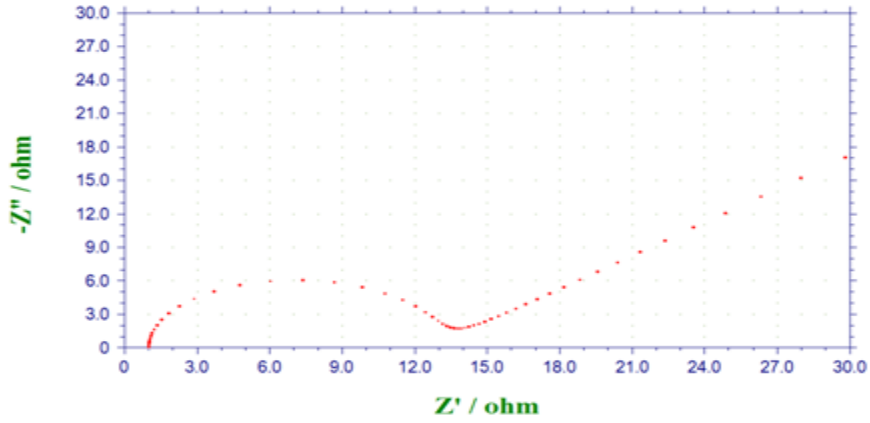
Elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirmek amacıyla çalışma elektrotunun yüzeyi sodyum silikat ile kaplanmıştır. Kaplanan çalışma elektrotu kullanılarak kütlece % 6'lık (hacimce % 66) fumed silika temelli jel elektrolitler için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.40. Yüzeyi sodyum silikat ile kaplanan kurşun elektrotun, kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Dönüşümlü voltamogram incelendiğinde pik akımı ve pik kapasitesinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Fakat yüzeyin sodyum silikat ile kaplanmasına rağmen iletken olduğu görülmektedir. Hem anodik hem de katodik reaksiyona ait pikler voltamogramda görülmektedir.

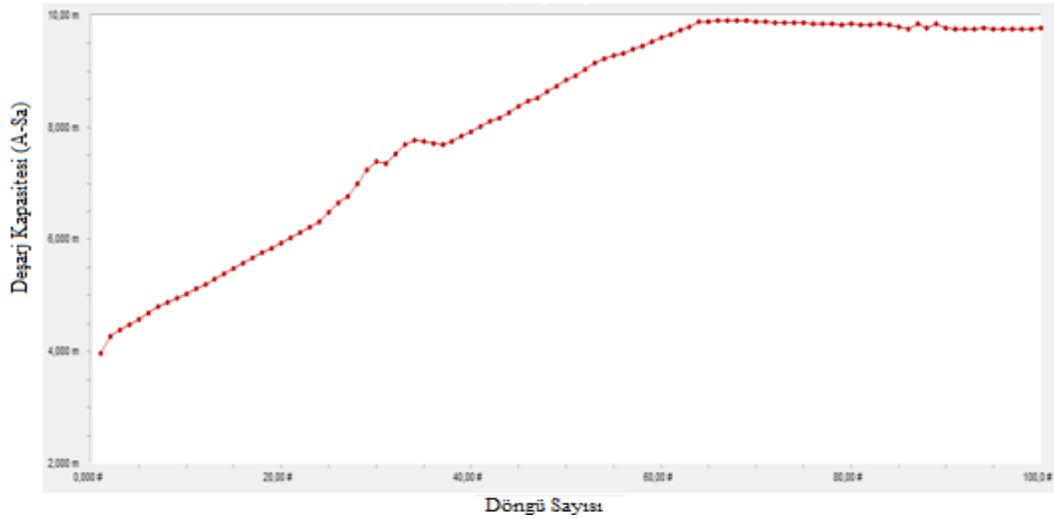
Sodyum silikat ile kaplanan elektrot yüzeyinin iletkenliğinin azalarak direncinin arttığını tam anlamıyla gözlemleyebilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.41). Yüzeyi sodyum silikat ile kaplanan çalışma elektrotu kullanılarak kütlece % 6'lık (hacimce % 66) fumed silika temelli jel elektrolitin elektrokimyasal empedans spektrumu alınmıştır.



Şekil 4.41. Yüzeyi sodyum silikat ile kaplanan kurşun elektrotun, kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit içerisinde elde edilen elektrokimyasal empedans spektrumu.

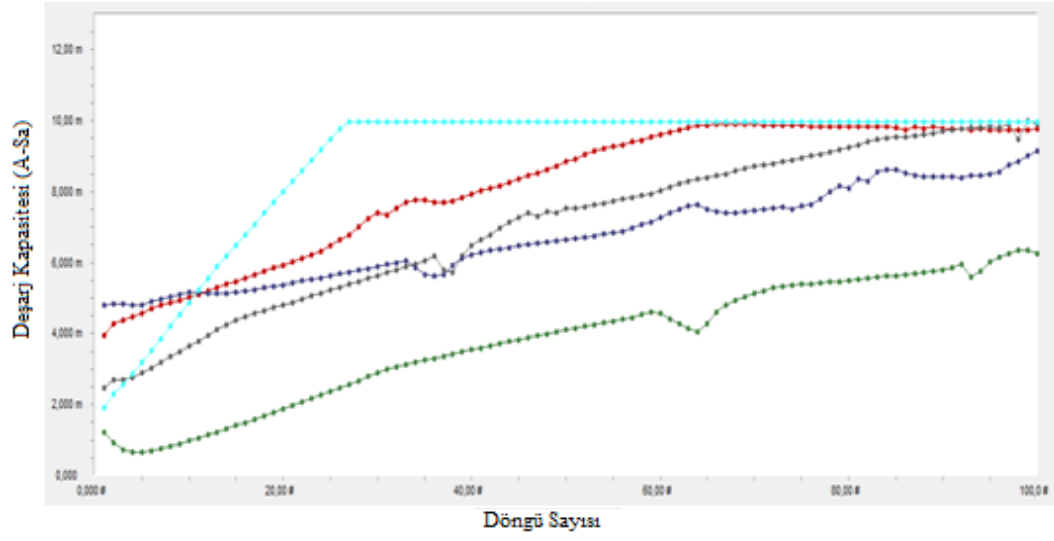
Elektrokimyasal empedans spektrumu incelendiğinde, yüzeyin sodyum silikat ile kaplanması sonucunda direncin arttığı görülmektedir. Direncin artmasına rağmen elektrot yüzeyinin iletken olduğu açıktır. İletkenliğin yanı sıra, elektrokimyasal empedans spektrumunda gözlemlenen Warburg empedansı, elektrot yüzeyindeki sodyum silikatın iyonların (H^+ , SO_4^{2-}) elektrot yüzeyine olan difüzyonunu engellemediğini göstermektedir. Elektrot yüzeyine sodyum silikat kaplamanın fumed silika temelli jel elektrolitlerin performansına olan asıl etkisi dönüşümlü şarj deşarj testleriyle incelenmiştir.

Akü testlerini gerçekleştirmek amacıyla hem pozitif hem de negatif elektrolar sodyum silikat çözeltisine daldırılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar önceden hazırlanmış olan kütlece % 6'lık (hacimce % 66) fumed silika temelli jel elektrolit içerisine konarak elektrot yüzeylerinde camsı sodyum silikat yapıları oluşturulmuştur. Bu şekilde hazırlanan prototip akünün dönüşümlü şarj-deşarj testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42. Elektrot yüzeyleri sodyum silikat ile kaplanan fumed silika temelli jel elektrolitin döngü sayısı ile değişen deşarj kapasitesi değerleri.

Tüm analizler bir arada incelendiğinde jel elektrolit kullanımı ile deşarj kapasitesi değerlerinin arttığı görülmüştür. Polisiloksan, fumed silika, sodyum silikat ve hibrit temelli jel elektrolit sistemlerinin deşarj kapasitesinin sadece sülfürik asit içeren elektrolite ait deşarj kapasitelerine göre daha yüksek oldukları görülmektedir. Fakat jel elektrolitler ile sadece sülfürik asit içeren elektrolite ait deşarj kapasitesi verilerini kıyaslamamanın yanı sıra bu jel sistemlerini birbirleri ile kıyaslamak da önemlidir. Tüm prototiplere ait akü testleri Şekil 4.43’de verilmiştir. Bütün sistemlerde deşarj kapasitesinin 100. döngüye kadar artış gösterdiği görülmektedir. Bu durumun temel sebebi artan döngü sayısı ile sülfatasyon dönüşümünün de daha yüksek seviyelere gelmesi olmalıdır. Farklı sistemlerde elektrolitler içeren prototiplere ait deşarj kapasitesi verileri, Bölüm 5’de hem elektrokimyasal testler ile hem de akü testleri kullanılarak birbirleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.43. Hazırlanan tüm akü prototipleri için elde edilen deşarj kapasitesi grafikleri (Akü Testleri). Açık mavi; sodyum silikat temelli jel elektrolit, kırmızı; hibrit jel elektrolit sistemi, gri; fumed silika temelli jel elektrolit, koyu mavi; polisiloksan temelli jel elektrolit, yeşil; sadece sülfürik asit içeren elektrolit sistemi.

5. TARTIŞMA

5.1. Optimum Jel Formülasyonlarının Birbirleri ile Karşılaştırılması

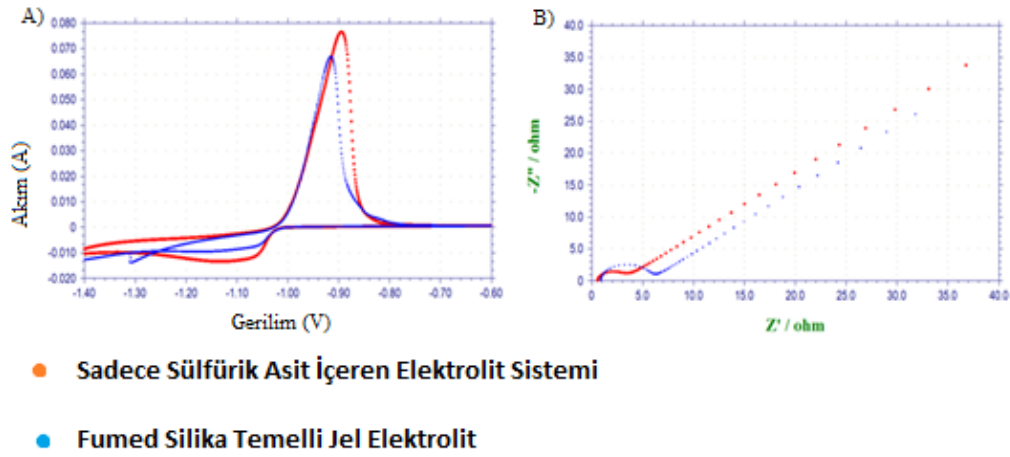
Akü testlerini uygulamadan önce çalışmalar boyunca sadece sülfürik asit içeren, fumed silika, polisiloksan ve sodyum silikat temelli elektrolitlerin elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirilmiş ve her elektrolit sistemi için optimum kütle yüzde bileşimleri belirlenmiştir. Elde edilen optimum değerler Çizelge 5.1 de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak belirlenen jel formülasyonları.

Maddeler	Optimum Jel Formülasyonları*
Sülfürik Asit	Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit.
Fumed Silika	Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren kütlece % 30'luk sülfürik asit çözeltisinin 500 rpm karıştırma hızı ile 30 dakika karıştırılmasıyla elde edilen jel elektrolit sistemi.
Polisiloksan (TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen)	Tetraetil ortosilikat monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksanın % 30'luk sülfürik asit içerisinde kütlece % 24,5 (hacimce % 63,34) oranında olacak şekilde 500 rpm karıştırma hızında 150 dakika karıştırılması ile elde edilen jel elektrolit sistemi
Polisiloksan (TMOS monomeri kullanılarak sentezlenmiş)	Tetrametil ortosilikat monomeri kullanılarak elde edilen polisiloksan, sülfürik asit ile her ortamda kolloidal bir yapı elde edilememiştir. Yapıların tamamında çökme meydana geldiği, yapının jel oluşturmadığı gözlenmiştir.
Sodyum Silikat (Cam Suyu)	Farklı kütle bileşimlerine sahip sülfürik asit çözeltileri ile karıştırılarak elde edilen jel yapılarına ait elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, kütlece % 30 oranındaki sülfürik asit çözeltisinin cam suyu ile kütlece % 54,6 (hacimce % 61,54) oranlarında karıştırılmasıyla en uygun jel yapısını oluşturduğu belirlenmiştir.

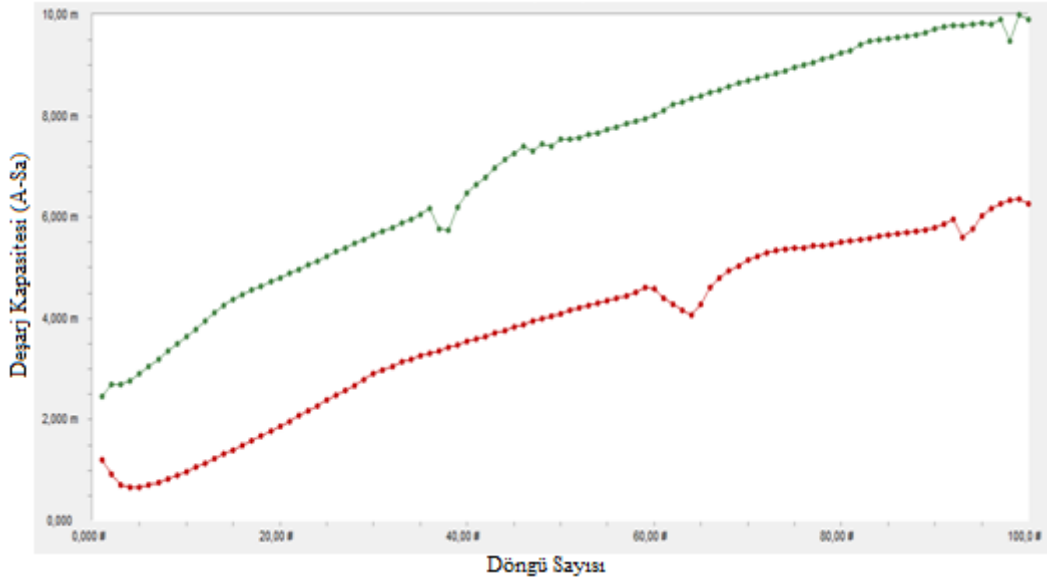
5.1.1. Fumed Silika Kullanımının Kapasiteye Olan Etkisi

Sadece kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit için elde edilen elektrokimyasal sonuçlar ile kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sisteminin elektrokimyasal sonuçları karşılaştırıldığında, hem pik akımı hem de pik kapasitesi değerlerinin sadece sülfürik asit içeren sistemde daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni sisteme fumed silika eklenmesiyle oluşan jel yapısındaki iç direncin artmasıdır. Artan fumed silika miktarı ile çözeltinin iç direnci artarak iyonların hareketliliğini sınırlandırır ve böylece elektrolitin iletkenliğinde azalma meydana gelir (Wu ve ark, 2002). Başlangıçta artan iç direncin aküde performans düşüklüğüne neden olacağı düşünülebilir. Fakat iç direnç elektrotlar ile sülfürik asitin etkileşimini sınırlandırarak elektrotların korozyonunu önler (Wu ve ark, 2002). Azalan korozyon ile akünün hem kendiliğinden deşarjının önüne geçilmiş olur hem de performansı artar. Sadece kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit sistemi ile kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait dönüşümlü voltamogramlar ve elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 5.1’de bir arada görülmektedir.



Şekil 5.1. Kütlece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolite ve kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramları ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları

İki farklı elektrolit sisteminin dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları karşılaştırıldığında fumed silika eklenmesi ile pik akımı ve pik kapasitesinin azaldığı ohmik direnç ve şarj transfer direncinin arttığı görülmektedir. Fumed silika eklenmesiyle kapasitede meydana gelen asıl değişim akü test sonucunun (deşarj kapasitesi grafiği) incelenmesi ile daha rahatlıkla anlaşılabilir (Şekil 5. 2.).

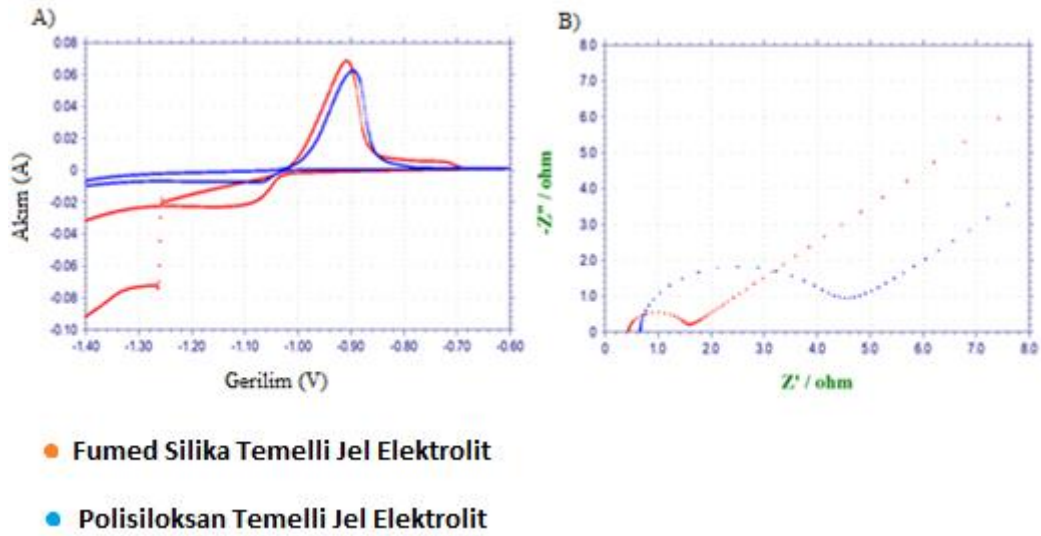


Şekil 5.2. Deşarj kapasitesi grafikleri. Yeşil: Kütlegece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait deşarj kapasitesi grafiği. Kırmızı: Sadece kütlegece % 30 oranında sülfürik asit içeren jelleşmemiş elektrolite ait deşarj kapasitesi grafiği.

Bu iki sistemin akü testleri incelendiğinde, fumed silikanın akü performansına olan katkısı oldukça açık bir şekilde görülmektedir. Her iki elektrolit yapısında da kapasitenin 100. döngüye kadar arttığı fakat fumed silika temelli jel elektrolit yapısı sadece sülfürik asit içeren elektrolit yapısından en az iki kat daha yüksek deşarj kapasitesi sağladığı görülmektedir. 100. döngüye gelindiğinde kütlegece % 30 oranında sülfürik asit içeren elektrolit yapısıyla 4,5 mAh'e ulaşılırken, kütlegece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit yapısı ile 10 mA.h'e ulaşılmıştır. Fumed silika kullanımı ile yapıda jel oluşmasının akünün şarj ve deşarjına olan etkisinin önemi bu sonuç ile açıkça görülmektedir.

5.1.2. Polisiloksan Kullanımının Kapasiteye Olan Etkisi

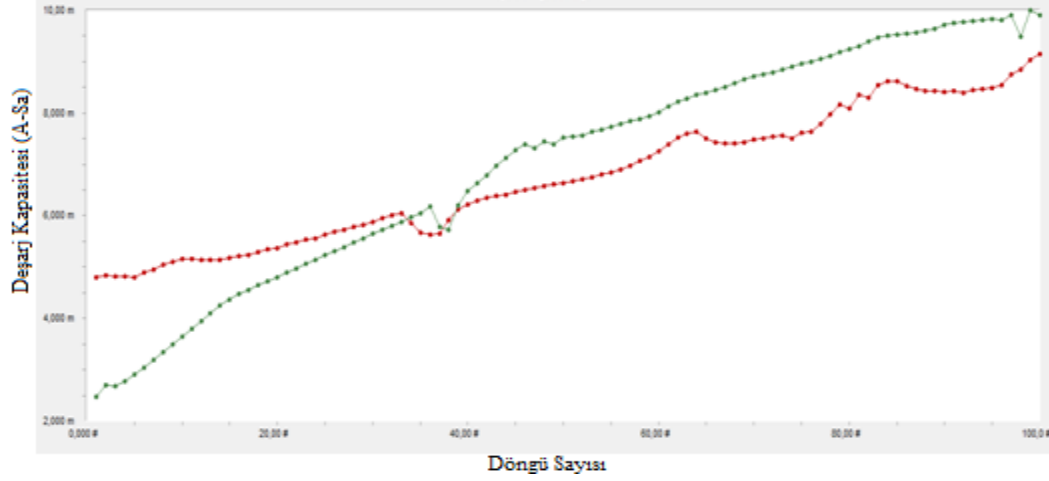
Polisiloksan temelli jel elektrolitin kapasiteye olan etkisini belirlemek amacıyla polisiloksan ve fumed silika jel yapılarına ait elektrokimyasal ve akü test sonuçları karşılaştırılmıştır. TEOS monomeri kullanılarak hazırlanan kütlece % 24,5'lik polisiloksan temelli jel elektrolit ile % 6'lık (hacimce % 66) fumed silika temelli jel elektrolitin dönüşümlü voltamogramları ve elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 5.3'de bir arada görülmektedir.



Şekil 5.3. % 24,5 oranında polisiloksan içeren koloidal elektrolit ile % 6 oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramları ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları.

Polisiloksan içeren jel elektrolit sisteminin kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sisteminin dönüşümlü voltamogramları ve elektrokimyasal empedans spektrumları bir arada incelendiğinde, fumed silika içeren jel yapısı ile daha yüksek pik akımı, pik kapasitesi ve daha düşük ohmik ve şarj transfer dirençleri elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeninin, fumed silika ile benzer jel yapısını elde etmek için kullanılan polisiloksan miktarının oldukça fazla olması olabileceği düşünülmektedir. Hem polisiloksan hem de fumed silika

temelli jel elektrolitlerin akü testleri bir arada incelendiğinde elde edilen kapasite değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 5.4).

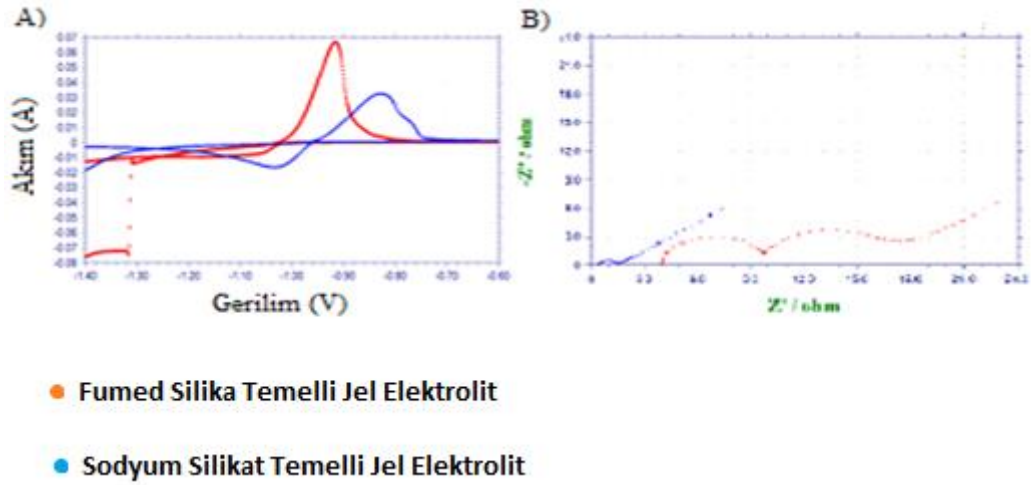


Şekil 5.4. Deşarj kapasitesi grafikleri. Yeşil: Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit sistemine ait deşarj kapasitesi grafiği. Kırmızı: Kütlece % 24,5 oranında polisiloksan içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi grafiği.

Polisiloksan ve fumed silika temelli jel elektrolitlerin deşarj kapasitesi grafiklerinde her iki sistemin de deşarj kapasitelerinin 100. döngüye kadar artma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Fakat polisiloksan temelli jel elektrolit kullanımı ile başlangıç kapasitesinin daha yüksek başladığı (5 mA.h) ve yaklaşık 35 döngü boyunca daha yüksek devam ettiği, 35 döngünün sonunda fumed silika temelli jel elektrolit içeren sistemin kapasite değerinin polisiloksan temelli jel elektrolitten daha yüksek olduğu görülmektedir. 100 döngüye ulaşıldığında her iki sistemin deşarj kapasiteleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda polisiloksan ve fumed silika kullanımıyla çok farklı sonuçlar elde edilmediği açıktır. Bu çalışmalar ile TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen polisiloksan yapısının fumed silika temelli jel elektrolitlere alternatif olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

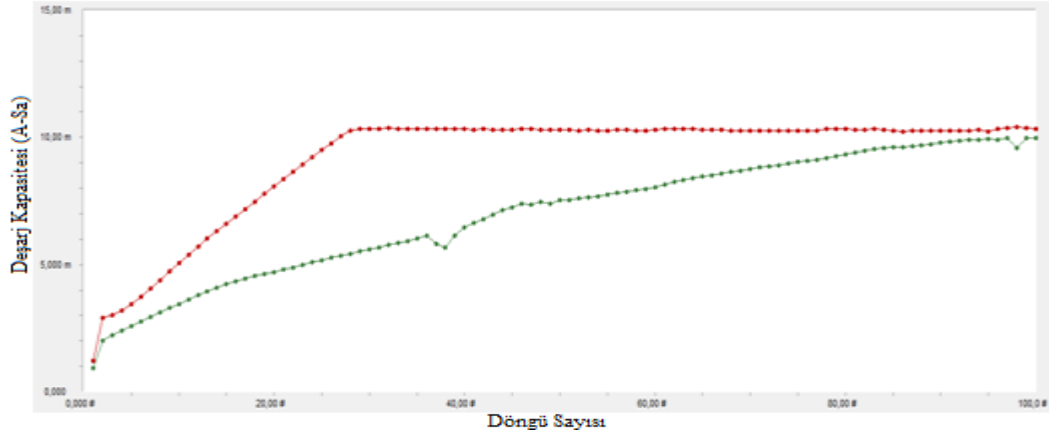
5.1.3. Sodyum Silikat Kullanımının Kapasiteye Olan Etkisi

Sodyum silikat temelli jel elektrolitin kapasiteye olan etkisini belirlemek amacıyla sodyum silikat ve fumed silika temelli jel yapılarına ait elektrokimyasal ve akü test sonuçları karşılaştırılmıştır. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit ile kütlece % 54,6 (hacimce % 61,54) oranında sodyum silikat içeren jel elektrolit yapısına ait elektrokimyasal çalışmalar incelendiğinde, fumed silika temelli jel elektrolitte pik akımı ve pik kapasitesinin daha yüksek, ohmik ve şarj transfer dirençlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun temel sebebinin sodyum silikat kullanarak hazırlanan jel yapısının, fumed silika kullanılarak hazırlanan jel yapısına oranla çok daha yüksek miktarda jel ajanına ihtiyaç duyulması olabilir. Sodyum silikat içeren jel elektrolit ile belirlenen pik akımının düşük olmasına rağmen pik kapasitesinin fumed silika temelli jel elektrolite ait sonuca oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu iki sisteme ait dönüşümlü voltamogramlar ve elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 5.5’de görülmektedir.



Şekil 5.5. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit ve kütlece % 54,6 (hacimce % 61,54) oranında sodyum silikat içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramları ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları.

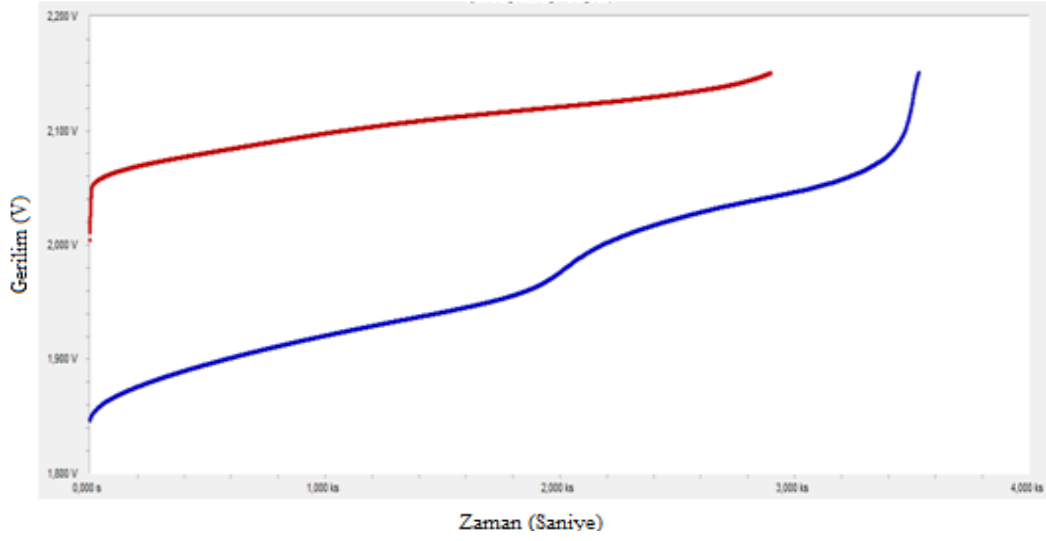
Dönüşümlü voltametri çalışmalarında gözlenen bir pik, “0,0 V” potansiyel değerine ne kadar yakın ise o pikin temsil ettiği reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğilimi o kadar yüksektir. Her iki dönüşümlü voltamogram incelendiğinde, sodyum silikat temelli jel elektrolite ait anodik ve katodik pikler daha anodik bölgelerde (0,0 V’a daha yakın) olduğu gözlenmiştir. Bu durum sodyum silikat temelli jel elektrolitle meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonların kendiliğinden gerçekleşme eğilimlerinin daha yüksek olduğunu gösteren, hem avantajlı hem de dezavantajlı bir durumdur. Anodik reaksiyonun deşarj reaksiyonu olduğu bilinmektedir. Bu reaksiyonun sodyum silikat katkısı ile 0,0 V pik potansiyeline daha yakın olması, sodyum silikat içeren bir jel akünün, fumed silika içeren bir jel aküye göre daha düşük gerilim gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğini gösteren bir dezavantajdır. Katodik reaksiyon ise kurşun asit akülerdeki şarj reaksiyonudur. Dönüşümlü voltametri analizi sırasında meydana gelen katodik reaksiyonun 0,0 V pik potansiyeline (anodik bölgeye) daha yakın olması, sodyum silikat temelli jel elektrolit içeren akülerin daha düşük gerilim gerektirerek şarj edilmesini sağlayacak bir avantajdır. Bunun yanı sıra, sodyum silikat ile elde edilen jel elektrolit yapısına ait katodik pikin, fumed silika temelli jel elektrolit içeren elektrolite ait katodik pike oranla yüksek pik akımı ve pik kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, analiz sırasında hidrojen gazı çıkış gerilimlerinin aynı olmasına rağmen elde edilen akımının fumed silika temelli jel elektrolitte çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, sodyum silikat içeren sistemlerde gaz çıkış reaksiyonlarının daha yüksek oranda baskılanacağını göstermektedir. Katodik piklere ve hidrojen gaz çıkışına ait veriler, sodyum silikat içeren jel akülerin çok daha yüksek oranda tekrar şarj edilebilirliğe sahip olabileceğini, akünün çok daha uzun döngü sayıları ile kullanılabileceğini gösteren önemli bir avantajdır. Sodyum silikat temelli jel elektrolit yapılarının bahsedilen avantaj ve dezavantajlarının şarj ve deşarj testleri (akü testleri) ile daha açık olarak görüleceği düşünülmüştür. Elde edilen deşarj kapasitesi grafikleri Şekil 5.6’da görülmektedir.



Şekil 5.6. Deşarj kapasitesi grafikleri. Kırmızı: Kütlegece % 30 oranında sülfürik asit ile hazırlanan sodyum silikat temelli jel elektrolite (kütlegece % 54,6 ve hacimce % 61,4 oranlarında cam suyu içeren) ait deşarj kapasitesi verileri. Yeşil: Kütlegece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi verileri.

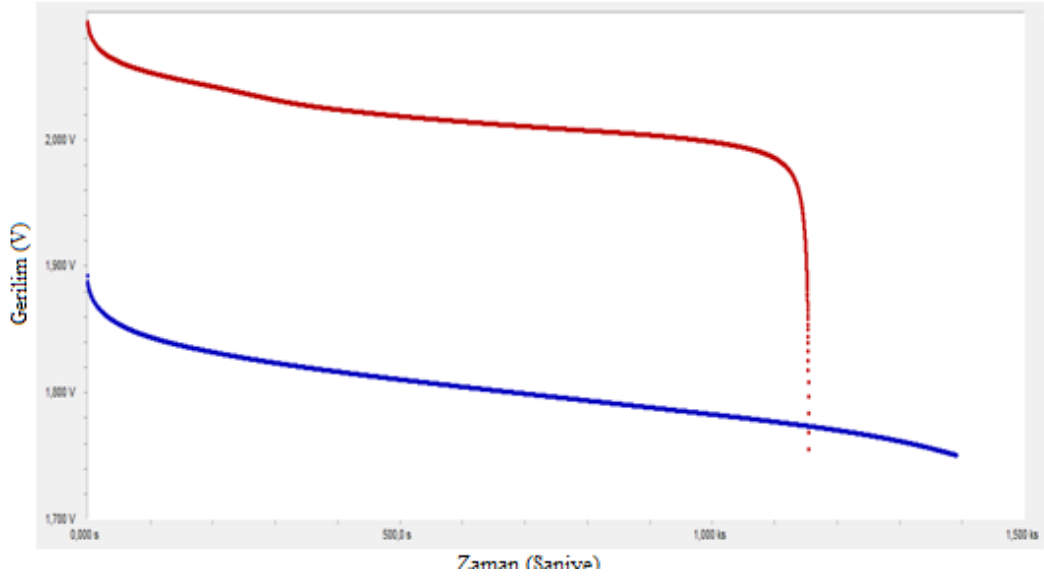
Sodyum silikat ve fumed silika temelli jel elektrolit sistemlerine ait dönüşümlü şarj ve deşarj testleri incelendiğinde, sodyum silikat temelli jel elektrolit yapısı ile daha yüksek deşarj kapasitesi değerleri elde edildiği görülmektedir. Her iki jel sisteminin kullanımıyla deşarj kapasitesinin artma eğilimi gösterdiği, sodyum silikat temelli jel elektrolitte yaklaşık 30. döngüye gelindiğinde deşarj kapasitesinin maksimum değer olan 10 mA.h'e ulaştığı görülmüştür. 100. döngüye kadar da bu deşarj kapasitesinde sabit kalmıştır.

Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumlarının incelendiği kısımda sodyum silikat temelli jel elektrolitin fumed silika temelli jel elektrolite göre bazı avantaj ve dezavantajlara sahip olduğundan bahsedilmiştir. Bu avantajlardan bir tanesi sodyum silikat temelli jel elektrolitin çok daha yüksek oranda yeniden şarj edilebilirliğe sahip olmasıdır. Bu avantaj akü testi süresince sodyum silikatın çok daha yüksek deşarj kapasitesi vermesinden anlaşılmaktadır. Benzer şekilde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumları sonucunda sodyum silikat temelli jel elektrolitin fumed silika temelli jel elektrolite göre daha düşük gerilim gerektirerek şarj edilebileceğinden bahsedilmiştir. Bu durumu gözlemleyebilmek amacıyla sodyum silikat ve fumed silika temelli jel elektrolitlerin birer döngüleri boyunca değişen gerilim değerleri incelenmiştir (Şekil 5.7).



Şekil5. 7. Akü testlerinde şarj sırasında gerilimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren eğriler. (Kırmızı: Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit. Mavi: Kütlece % 54. 6 veya hacimce % 61. 54 oranlarında sodyum silikat içeren jel elektrolit).

Benzer deşarj kapasitesinin elde edildiği bir şarj sırasında her iki sistem için gerilim değerleri incelendiğinde, sodyum silikat temelli jel elektrolitin daha düşük gerilim değerinde şarj olmaya başladığı görülmektedir. Bu sonuç, sodyum silikat temelli jel elektrolitin çok uzun bir süre boyunca düşük gerilimlerde yaklaşık yarısına kadar şarj olduğunu göstermektedir. Daha düşük gerilimlerde şarj olması sodyum silikat temelli jel elektrolit içeren bir akünün şarj işlemi sırasında daha düşük elektrik enerjisi harcaması yapacağını göstermektedir. Her iki sistemin benzer deşarj kapasitesinin elde edildiği döngüleri için deşarj eğrileri Şekil 5.8’de verilmiştir.

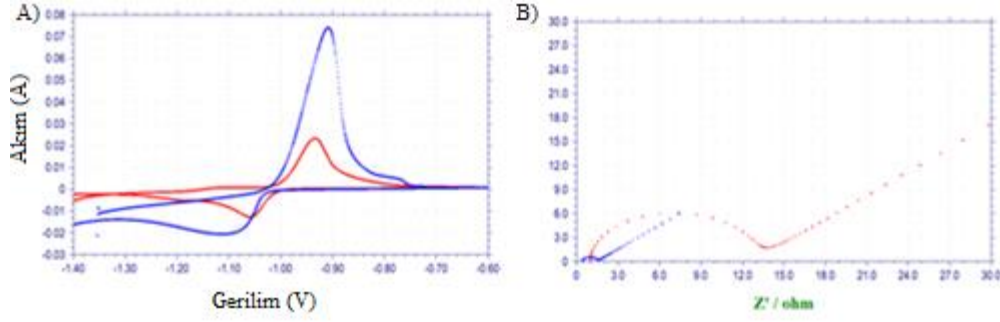


Şekil 5.8. Akü testlerinde deşarj sırasında gerilimin zamana bağılı olarak değişimini gösteren eğriler. (Kırmızı: Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit. Mavi: : Kütlece % 54,6 (hacimce % 61,54) oranlarında sodyum silikat içeren jel elektrolit).

Hem sodyum silikat hem de fumed silika temelli jel elektrolit sistemleri için deşarj boyunca değişen gerilim eğrileri incelendiğinde, sodyum silikat temelli jel elektrolit içeren akü prototipinin daha düşük bir gerilim değerinde deşarj olmaya başladığı görülmektedir. Bu durum da sodyum silikat temelli jel elektrolit içeren akü sistemlerinin fumed silika temelli jel elektrolitlere göre daha düşük gerilim gerektiren uygulamalar için kullanılabileceğini gösteren bir dezavantajdır.

5.1.4. Hibrit Sistemin Performansa Olan Etkisi

Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit yapıları için elektrot yüzeylerinin sodyum silikat ile kaplanarak gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri sonucunda pik akımı ve pik kapasitesinin oldukça düşük olduğu, ohmik ve şarj transfer dirençlerinin de oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Fakat elde edilen sonuçlar elektrot yüzeylerinin sodyum silikat ile kaplanmasına rağmen hala iletken olduğu ve iyon hareketliliğine engel olmadığı göstermektedir (Şekil 5.9).

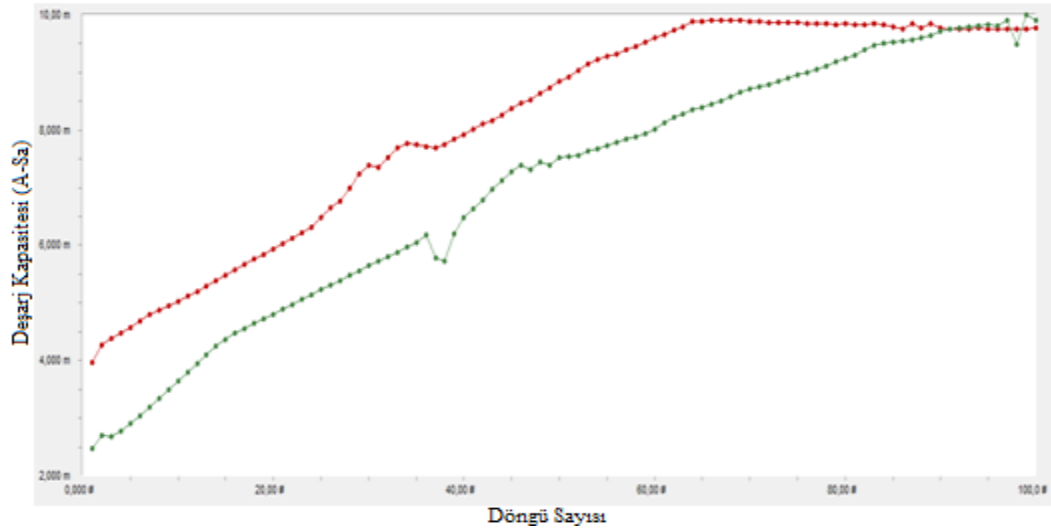


● **Hibritlet Jel Elektrolit Sistemi**

● **Fumed Silika Temelli Jel Elektrolit**

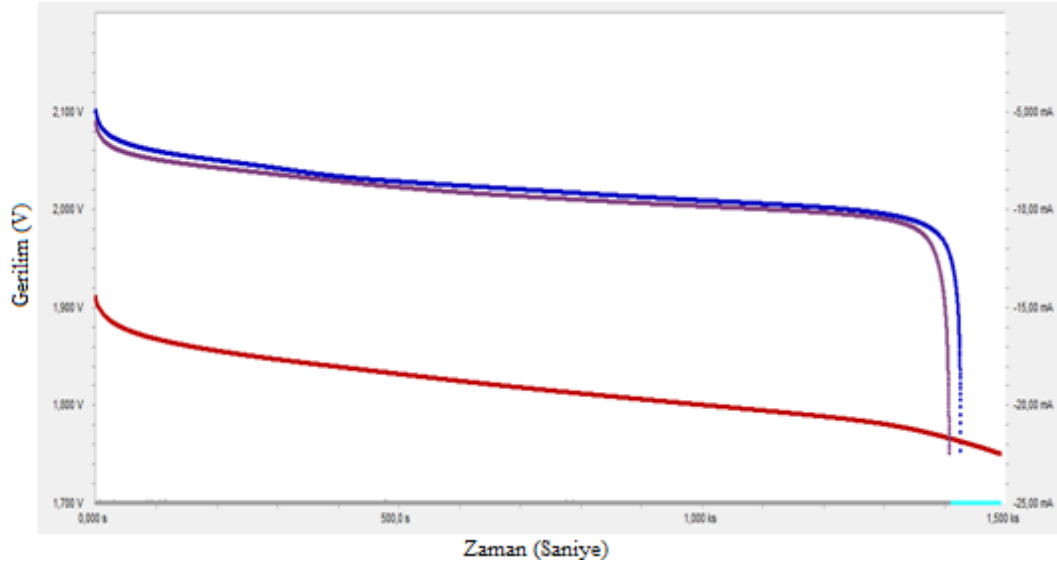
Şekil 5.9. Kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit ve sodyum silikat içeren jel elektrolite ait A) dönüşümlü voltamogramlar ve B) elektrokimyasal empedans spektrumları.

Gerçekleştirilen akü test sonuçları yüzeyin sodyum silikat ile kaplanmasının elektrotların korozyonlarını önemli ölçüde düşürdüğünü göstermektedir. Azalan korozyon ile deşarj kapasitesi değerlerinin önemli ölçüde artarak sodyum silikat temelli jel elektrolite ait sonuçlara yaklaştığı gözlenmiştir. Ayrıca, hibrit sistem ile hem çok yüksek deşarj kapasitesi elde edilmiş hem de sodyum silikat temelli jel elektrolit kullanılırken gözlemlenen dezavantajlar bu sistemde görülmemiştir. Hibrit sistem ve kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi grafikleri Şekil 5.10'da bir arada görülmektedir. Deşarj kapasitesi grafiklerine göre hibrit sistemin kullanılması ile kurşun asit akülerin performanslarının % 20 oranında artabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.10. Deşarj kapasitesi grafikleri. Kırmızı: Elektrolit yüzeyleri sodyum silikat ile kaplanan elektrotların kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolit içerisinde elde edilen deşarj kapasitesi verileri. Yeşil: Sadece kütlece % 6 (hacimce % 66) oranında fumed silika içeren jel elektrolite ait deşarj kapasitesi verileri.

Hibrit sistem ile fumed silika temelli jel elektrolitlere göre daha yüksek performans elde edildiği açıktır. Deşarj kapasitesi grafiklerinde hibrit akü prototipine ait deşarj kapasitesi sonuçlarının sodyum silikat temelli jel elektrolit içeren akü prototipine ait sonuçlardan daha düşük olduğu görülebilir. Fakat hem sodyum silikat hem de fumed silika kullanılarak hazırlanan hibrit akü prototipi ile sadece sodyum silikat içeren jel akülerde meydana gelen dezavantajlar aşılmıştır. Hem fiziki olarak sodyum silikat temelli jel elektrolite oranla daha kararlı jel yapısı elde edilmiş, hem de hibrit sistemin sodyum silikat temelli akülerin kullanılamayacağı daha yüksek gerilim gerektiren uygulamalarda kullanılabileceği belirlenmiştir. Şekil 5.11'deki gerilim eğrileri incelendiğinde, hibrit sisteme ait gerilim eğrisinin fumed silika temelli jel elektrolit kullanımı ile elde edilen gerilim eğrisine benzediği ve sodyum silikat temelli jel sistemine göre oldukça yüksek bir gerilim değerinden deşarj olmaya başladığı görülmektedir. Tüm akü testleri ve bu testler sırasında elde edilen deşarj eğrileri sonuçlarının değerlendirilmesi ile en iyi sonucun hibrit akü sisteminde elde edildiği görülmüştür.

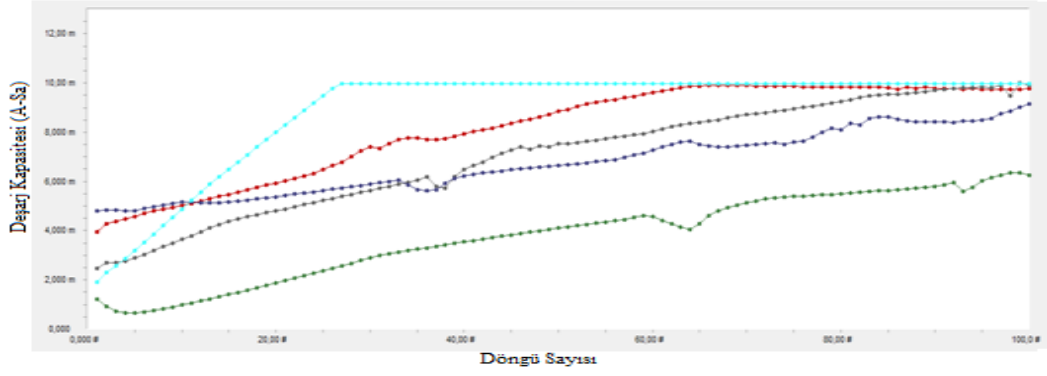


Şekil 5.11. Akü testlerinde deşarj sırasında gerilimin zamana bağlı olarak değişimini gösteren eğriler. (Kırmızı: Kütlece % 54,6 veya hacimce % 61,54 oranlarında sodyum silikat içeren jel elektrolit. Mavi: Kütlece % 6 veya hacimce % 66 oranında fumed silika içeren jel elektrolit. Mor: Melez jel elektrolit sistemi(elektrot yüzeyi sodyum silikat kaplı, kütlece % 6 veya hacimce % 66 oranında fumed silika içeren jel elektrolit)).

5.2. VRLA Tip Akülerin Performanslarının Arttırılması

Genel olarak dünyada kullanılan emniyet subaplı jel kurşun asit akülerin (VRLA) farklı oranlarda ya da farklı parçacık boyutlarında da olsa fumed silika temelli jel elektrolit içerdiği bilinmektedir. Tezin giriş kısmında fumed silika temelli jel elektrolitlerin pahalı olması gibi bazı dezavantajlara sahip olduğundan bahsedilmiştir. Fakat fumed silika her ne kadar pahalı da olsa emniyet subaplı kurşun asit aküler için kullanılabilecek en uygun jel ajanlarından biri olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenlerle bu tez kapsamında fumed silikadan daha yüksek veya benzer kapasite değerleri sağlayabilecek jel sistemlerinin sentezlenmesi veya incelenmesinin yanı sıra, farklı katkı maddeleri ile fumed silika temelli jel elektrolitlerin performanslarının arttırılması da amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda uygun yapıda polisiloksan sentezlenerek polisiloksanın kurşun asit aküler için kullanımının uygun olup olmadığı incelenmiştir. TEOS monomeri kullanılarak elde edilen polisiloksan yapısının kurşun asit aküler için uygun olduğu ve uygun jel yapısı meydana getirdiği, fakat TMOS monomeri

kullanılarak sentezlenen polisiloksan sülfürik asit ile jel yapısı oluşturamadığı gözlenmiştir (Bu tüm polisiloksan yapılarını içeren bir genelleme değildir. Sadece bu çalışmada polidimetilsiloksan-co-alkilmetil siloksan kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezi gerçekleştirilen polisiloksan yapılarından bahsedilmektedir). Benzer şekilde oldukça ucuz olan teknik sodyum silikat çözeltilerinin uygun bileşimlerde sülfürik asit çözeltisi ile jelleşmesi sağlanarak elektrokimyasal ve akü testi çalışmaları ile emniyet subaplı kurşun asit akülerde kullanılıp kullanılamayacağı incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, polisiloksan içeren jel elektrolitin fumed silika içeren jel elektrolitlere alternatif olarak kullanılabileceği görülmüştür. Benzer şekilde sodyum silikat temelli jel elektrolit yapılarıyla fumed silika içeren jel elektrolitlere göre daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. Sodyum silikat temelli jel elektrolit yapısının fumed silika temelli jel elektrolit yapısına kıyasla daha yüksek deşarj kapasitesi sağlamasına rağmen bazı dezavantajlara sahip olduğu deneysel sonuçlar doğrultusunda gözlenmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmaların son kısmında hem fumed silika hem de sodyum silikat içeren hibrit bir prototip elde edilerek akü testi gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde prototipte kullanılan kurşun ve kurşun (IV) oksit elektrotlarının yüzeyleri sodyum silika temelli camsı yapı ile kaplanmıştır. Hazırlanan hibrit prototip ile elde edilen deşarj kapasitesi verileri incelendiğinde hibrit akü prototipinin fumed silika jel ajanı içeren akü prototipinden daha yüksek deşarj kapasitesi verdiği görülmüştür. Tüm jel sistemleri için gerçekleştirilen akü testleri (dönüşümlü şarj-deşarj) sonucunda elde edilen deşarj kapasitesi grafikleri Şekil 5.12’de bir arada görülmektedir.



Şekil 5.12. Hazırlanan tüm akü prototipleri için elde edilen deşarj kapasitesi grafikleri (Akü Testleri). Açık Mavi: Sodyum silikat temelli jel elektrolit, Kırmızı: Hibrit jel elektrolit sistemi, Gri: Fumed silika temelli jel elektrolit, Koyu Mavi: Polisiloksan temelli jel elektrolit, Yeşil: Sadece sülfürik asit içeren elektrolit sistemi.

Hazırlanan tüm akü prototiplerine ait deşarj kapasitesi grafikleri incelendiğinde (Şekil 5.12), maksimum kapasiteye en erken (30. döngü) sodyum silikat temelli jel elektrolit sisteminde ulaşılmıştır. 40. döngülerde sodyum silikat temelli jel elektrolit içeren akü prototipinin fumed silika temelli jel elektrolit içeren akü prototipine göre yaklaşık iki kat daha yüksek deşarj kapasitesi ile çalıştığı görülmektedir. TEOS monomeri kullanılarak hazırlanan polisiloksan temelli jel elektrolit içeren akü prototipinin en yüksek başlangıç kapasitesini verdiği, polisiloksan temelli jel elektrolit kullanılan akü prototipine ait deşarj kapasitesi değerlerinin fumed silika temelli jel elektrolit içeren akü prototipine ait deşarj kapasitesi değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda TEOS monomeri kullanılarak sentezlenen ve sülfürik asit ile yeterli oranda karışmasıyla jel elektrolit yapısı meydana getiren polisiloksanın, fumed silikaya alternatif jel ajanları olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Hem sodyum silikat hem de fumed silika kullanılarak hazırlanan hibrit akü prototipi ile elde edilen deşarj kapasitesi grafiği incelendiğinde, maksimum deşarj kapasitesine (10 mA.h) 60. döngüye gelinmesiyle ulaşıldığı görülmektedir. Melez sistem ile sadece fumed silika içeren jel elektrolit sisteminden daha yüksek deşarj kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Bu bağlamda, elektrot yüzeylerinin sodyum silikat ile kaplanması sonucunda fumed silika içeren jel elektrolitlerin performanslarının arttırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Yapılan sentez ve analizler literatürde ilk olma özelliği taşıdıkları için önemlidir. Polisiloksan sentezi bu kimyasallar kullanılarak ilk defa bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiş ve hazırlanan polisiloksan temelli jel elektrolit sistemi fumed silika temelli jel elektrolit ile performans açısından karşılaştırılmıştır. Sodyum silikat ve fumed silikanın bir arada bulunduğu hibrit bir sistemin hazırlanması performans çalışmaları ilk defa bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir.

5.3. Maliyet Hesaplamaları

Tez çalışmaları sonucunda bazı sistemlerin jel akülerde kullanılan fumed silikaya alternatif olarak kullanılabileceği ve bazı sistemlerin ise fumed silika ile birlikte kullanıldığında akünün performansını arttırabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumda önemli parametrelerden bir tanesi fumed silikaya alternatif olarak kullanılabilecek yapıların sentezi veya üretimi sırasında gerekecek maliyetin ne kadar olduğudur. Farklı maddeler kullanılarak hazırlanan jel elektrolit sistemlerinden elde edilen kapasite değerleri ve yaklaşık maliyetleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Jelleşmiş ve jelleşmemiş elektrolitlerin kullanımıyla elde edilen kapasite değerleri ve kg jel başına düşen maliyet değerleri.

ELEKTROLİT ÇEŞİDİ	KAPASİTE (mA.h)	MALİYET (Dolar/kg Jel)
Sadece Sülfürik Asit İçeren Sistem	4,5	0,05
Fumed Silika Temelli Jel Elektrolit Sistemi	8,0	0,232
Sodyum Silikat Temelli Jel Elektrolit Sistemi	9,0	0,103
Polisiloksan Temelli Jel Elektrolit Sistemi	7,8	14

Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi en yüksek kapasite değerine ve en düşük maliyete sahip olan jel elektrolit sistemi sodyum silikat temelli jel elektrolit sistemidir. Bu sistem ile 9 mA.h’e kadar kapasite elde edilebilirken 1 kg jel hazırlamak için 0,103 Dolar harcamak gerekmektedir. Dönüşümlü şarj-deşarj testleri sonuçları doğrultusunda tüm jel elektrolit sistemlerinin benzer döngü sayısı ile kullanılabileceği düşünülmektedir.

5.4. Gelecek Dönem için Çalışma Önerileri

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal yöntem ve akü testleriyle farklı silika tabanlı jel elektrolit sistemleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmak amacıyla pik akımı, pik kapasitesi, ohmik direnç ve şarj transfer direnci değerleri incelenmiştir. Fakat akü testleri ile elde edilendeşarj kapasitesi eğrileri en önemli sonuçları vermiştir. Tüm akü testi analizleri 100 döngülük sonuçları içermektedir. Fakat emniyet subaplı kurşun asit aküler 5000 döngüye kadar kullanılabilen sistemlerdir. Bu nedenle tez kapsamında yapılan analizlerle, hazırlanan prototiplerin ömürleri ile alakalı sonuçlar elde edilememiştir. Bundan sonraki çalışmalarda hazırlanan tüm prototiplerin çok uzun döngü sayılı (5000 döngü) analizleri gerçekleştirilerek farklı sistemlerin ömürleri incelenebilir.

Tez kapsamında analizi yapılan yapıların tamamı silika tabanlı jel elektrolit sistemleridir. Tez kapsamında organik molekül içeren jel sistemleri üzerine incelemeler gerçekleştirilememiştir. Bu kapsamda, bundan sonraki çalışmalarda sülfürik asit ile jel elektrolit oluşturabilecek organik moleküller sentezlenebilir. Sentezlenen moleküller sülfürik asit ile karıştırılarak jel yapıları oluşturulup kapasite ve ömür açısından incelenerek silika tabanlı jel elektrolit sistemleri ile karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Albert, L., Chabrol, A., Torcheux, L., Steyer, P., Hilger, J. P. (1997), “*Improved lead alloys for lead/acid positive grids in electric-vehicle applications*”
Journal of Power Sources, 67, 257-265.
- Anonim (2005), “*Battery Performance Characteristics*”,
<http://www.mpoweruk.com/performance.htm>.
- Arkles, B. (1983) , Chemtech, American Chemical Society, 13, 542-555.
- Bagotsky, V.S. (2006), *Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition*, John Wiley & Sons.
- Bergna, E. Horacio (1994), The Colloid Chemistry of Silica, Division of Colloid and Surface Chemistry of American Chemical Society.
- Bergna, E., Horacio (1994), “*The Colloid Chemistry of Silica*” Division of Colloid and Surface Chemistry of American Chemical Society.
- Brinker, C., Jefferey, Scherer, G. W. (1990) , Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing , Academic Press,INC.
- Bui, N., Mattesco, P., Simon, P., Steinmetz, J., Rocca, E. J. (1997), “*The tin effect in lead-calcium alloys*”, Power Sources, 67, 61–67.
- Chen, M. Q., Chen, H. Y., Shu, D., Li, A. J., Finlow, D. E. (2008), “*Effects of preparation condition and particle size distribution on fumed silica gel valve-regulated lead–acid batteries performance*”, Journal of Power Sources, 181, 161–171.
- Culpin, B. (2005), *US Patent Pub. No: US2005181284*.
- Doe Handbook (1995), Primer on Lead-Acid Storage Batteries, 5-6.
- Gerner, S.D. (1994), US Patent, 5376479.

- He, L., Li, H., Wang, Q., Chen, H., Ren, A., Hu, J. (2010), “*Effects of covalently bonded siloxane on the electrochemical and physical behaviour of GEL-VRLA battery*”, *Electrochimica Acta*, 56, 663–66.
- Hernández, J.C., Soria, M. L., González, M., García-Quismondo, E., Muñoz, A., Trinidad, F. (2006), “*Studies on electrolyte formulations to improve life of lead acid batteries working under partial state of charge conditions*”, *Journal of Power Sources*, 162, 851–863.
- Hong-Ling, L., Ujihira, Y., Yoshino, T., Yoshi, K., Yamashita, T. (1997), Kuzuyiki Horie Research centre for Advanced Science and Technology, University of Tokyo, Komaba December.
- İspir, E., Serin, S. (2006) “*Polisiloksanlar ve Kullanım Alanları*” *Journal of Science and Engineering*, 9 (2), 46.
- Jache, O. (1966), U.S. Patent 3, 237-257.
- Keefer, K. D, Brinker, C.J, Clark, D. E. (1984), “*Better Ceramics through Chemistry*” , D.R., Eds.; Elsevier North Holland; New York.
- Lambert, D. W. H, Greenwood, P. H. J., Reed, M. C. (2002), “*Advances in gelled-electrolyte technology for valve-regulated lead-acid batteries*” *Journal of Power Sources*, 107, 173–179.
- Linden, D. (1984), *Handbook of batteries and fuel cells*, McGraw-Hill Book company.
- Mao, G. W., Rao, P., Trenter, J. F. (1979), *U.S. Patent 4*, 155–166.
- Martha, S. K., Hariprakash, B., Gaffoor, S. A., Ambalavanan, S., Shukla, A. K. (2005), “*Assembly and performance of hybrid-VRLA cells and batteries*”, *Journal of Power Sources*, 144, 560–567.

- Mavinahalli, N., Thiel, J., Thiel, W., Kohler, J., Fehn, A. (2002), ‘*Hydrosilylation with Bis(alkynyl)(1,5-cyclooctadiene)platinum Catalysts: A Density Functional Study of the Initial Activation*’, Organometallics, 21, 2076-2087.
- McClelland, D. H., Devitt, J. L. (1975), *U. S. Patent* 3, 861-862.
- Misra, S. S. (2007), ‘*Advances in VRLA battery technology for telecommunications*’, Journal of Power Sources, 168, 40–48.
- Moseley, P. T., Rand D. A., Garche, J., Parker, C. D. (2004), ‘*Valve-regulated Lead-Acid Batteries*’.
- Özcan, A.S., Fizikokimya, (Ed: A.S. Özcan) (2010), Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 2097, Eskişehir.
- Pavlov D., Iordanov, N. (1970), J. Electrochem. Soc., 117, 1103–1109.
- Pavlov, D., Popov, R. (1970), ‘*Mechanism of Passivation Procces of The Lead Sulfate Electrode*’ Electrochim. Acta, 15, 1483–1491.
- Plante, G. (1860), C.R. Acad. Sci. Paris, 50, 640–642.
- Roberts, O., William, B. E., Horacio (2006) ‘*Colloidal Silica: Fundamentals and applications*’, Surfactant science series; V. 131.
- Salkind, A. J., Hammel, R. O., Cannone, A. G., Trumbore, F. A. (2002), Chapter 24-Valve Regulated Lead-Acid Batteries.
- Schumacher, E. E., Bouton, G. M. (1941), Metals & Alloys, 14, 865.
- Şahin, Y. (2010), Endüstriyel Kimya, TC. Anadolu Üniversitesi Yayını No: 2095, Açıköğretim Fakültesi Yayını No: Eskişehir, Ağustos.
- Toniazzo, V. (2006), ‘*The key to success: Gelled-electrolyte and optimized separators for stationary lead-acid batteries*’ Journal of Power Sources, 158, 1124–1132.

- Tuphorn, H. (1993), “*Valve-regulated lead/acid batteries: systems, properties and applications*”, Journal of Power Sources, 46, 361-373.
- Zheng, T., Jian-Ming, W., Xian-Xian, M., Sha, H., Quan-Qi, C., Xu, Z., Jian-Qing, Z. (2007), “*Investigation and Application of Polysiloxane Based Gel Electrolyte in Valve-Regulated Lead-Acid Battery*”, Journal of Power Sources, 168, 25, 49–57.
- Zheng, T., Jian-Ming, W., Xian-Xian, M., Quan-Qi, C., Chen, S., Jian-Qing, Z. (2007), Journal of Appl Electrochem 37:1163–1169, DOI 10.1007/s10800-007-9381-6
- Zub, Y. L., Chuiko, A. A. (2006), “*Synthesis, Structure and Adsorption Properties of Functionilazed Polysiloxane Materials*” Combined and Hybrid Adsorbents, Springer, 3–21.