

VANADYUM DİBORÜRÜN SENTEZİ, HAVA PİLİ UYGULAMALARINDA  
KULLANILMASI VE KARAKTERİZASYONU

Çağın Berker İYİ

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Eylül – 2019

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Çağın Berker İYİ tarafından hazırlanan “Vanadyum Diborürün Sentezi, Hava Pili Uygulamalarında Kullanılması ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

16.09.2019

Prof. Dr. Önder UYSAL

**Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. İskender IŞIK

**Anabilim Dalı Başkanı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

**Danışman, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Sınav Komitesi Üyeleri**

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. İskender IŞIK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa AYDIN

Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Prof. Dr. Zafer EVİS

Mühendislik Bilimleri Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

.....  
.....  
.....  
.....

.....  
.....

.....  
.....

.....  
.....

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığımı ve benzerlik oranının %3 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

  
Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

  
Çağın Berker İYİ

## VANADYUM DİBORÜRÜN SENTEZİ, HAVA PİLİ UYGULAMALARINDA KULLANILMASI VE KARAKTERİZASYONU

Çağan Berker İYİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Doktora Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

### ÖZET

Enerji depolama ve üretimi, elektrikli araç (EV) ve mobil cihazlar gibi uygulamalar için ciddi öneme sahip olan pil teknolojisinin geliştirilmesi üzerine uzun süredir çalışılmaktadır. Günümüzde  $400 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğu limitini zorlayan en son teknoloji Lityum-iyon pillerin teorik gerçek potansiyeli olan  $600 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'a, önümüzdeki 5 yıl içerisinde ulaşılacağı öngörülmektedir; fakat  $500\text{-}600 \text{ Wh kg}^{-1}$ lık enerji kapasitesi bile EV'lar için tam olarak yeterli bir değer değildir. Üstelik çoğu araştırmacı, lityumun güvenliği ve toksikliği hakkında kaygı duymaktadırlar. Bu nedenle, son on yılda alternatif pil teknolojilerine yönelim için girilen arayış gittikçe daha önemli boyuta gelmiştir; çeşitli metal-hava pili teknolojileri de bu ihtiyaca cevap verme konusunda güçlü bir aday olarak göze çarpmaktadır. Zn-hava pilleri, 40 yıldan uzun bir zamandır ticari olarak işletme cihazlarında kullanılmaktadır. Diğer taraftan, Li-hava pili teknolojisinin geliştirilmesi üzerine yoğun bir çaba söz konusudur. Metal borürler, hava pillerinde kullanılmak için diğer bir potansiyel adaydır. Metal borürler içinde vanadyum diborür ( $\text{VB}_2$ ),  $4060 \text{ mAh g}^{-1}$ lık yüksek şarj kapasitesi ve 1.1 Volt değerinde bir deşarj platosu sunmasıyla borürler içerisinde dikkat çekmektedir. Bu çalışmada,  $\text{VB}_2$  nanotozu jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Amonyum metavanadat ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ve borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) vanadyum ve bor kaynağı olarak kullanılmış, şelat yapı oluşturulmasında da sitrik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) ve tartarik asit ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) şelatlaşma ajanları olarak görev yapmışlardır. Elde edilen malzeme,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\beta$ -rombohedral fazında bor safsızlıkları içerme ihtimali olan en az %98 saflıkta  $\text{VB}_2$ 'dür. Boro/karbotermal sentezindeki termodinamiksel yaklaşımla beraber şelatlaşma mekanizmaları arzu edilen stokiyometride  $\text{VB}_2$  elde etmek adına tanımlanmıştır. Son olarak, elde edilen anot malzemeden  $\text{VB}_2$ -hava pili eldesinin adımları açıklanmış, elde edilen %56 Coulombic verimliliğin artırılması ve şarj edilebilirlik mekanizması üzerine yorumlar yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Boro/karbotermal indirgeme, Jel yöntemi, Metal-hava pili, Vanadyum diborür.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM DIBORIDE AND ITS USE IN AIR BATTERY APPLICATIONS

Çağın Berker İYİ

Materials Science and Engineering, Ph.D. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

## SUMMARY

Battery technology, for which there is a serious need in various fields such as EV (electric vehicle), energy production, mobile devices, has long been studied. Maximum theoretical capacity of state-of-the-art Lithium-ion technology ( $600 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), offering a  $400 \text{ Wh kg}^{-1}$  energy density today, is estimated to be achieved within 5 years. However, even estimated  $500\text{-}600 \text{ Wh kg}^{-1}$  energy density does not exactly provide a feasible operating range for EVs. On top of that, many researchers are concerned by safety and toxicity. As a result, seeking distinctive types of battery technology is of crucial interest especially in the current decade; metal-air battery technology is a strong candidate to fill this need. Zinc-air batteries have been commercially available mostly in hearing aid devices for more than 40 years. Concurrently, lithium-air technology is being intensely developed. Metal borides class is another potential player in the air battery league. Among metal borides, vanadium diboride ( $\text{VB}_2$ ) performs superior to others, combining a flat discharge potential at 1.1 V with an exceptional high theoretical charge density of  $4060 \text{ mAh g}^{-1}$ . In this study,  $\text{VB}_2$  nanopowders are synthesized employing the gel method. The process is carried out using ammonium metavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) and boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) as vanadium and boron sources respectively, and citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) and tartaric acid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) as chelating agents. The resulting material is characterized to be at least 98%  $\text{VB}_2$  within the possibility of excessive amorphous  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\beta$ -rhombohedral boron remaining. Thermodynamic considerations in regards to boro/carbothermal synthesis of  $\text{VB}_2$  and chelating mechanism throughout the major reaction steps are described. Finally, the routes to assemble a  $\text{VB}_2$ -air battery using as-synthesized anode material are presented along with final remarks towards achieving  $\text{VB}_2$ -air batteries with Coulombic efficiency up to 56% and rechargability.

**Keywords:** Boro/carbothermal reduction, Gel method, Metal-air battery, Vanadium diboride.

## TEŞEKKÜR

Bu tezde başta danışmanım Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ, çok değerli katkıları olan Prof. Dr. Alper Tolga ÇOLAK ve Prof. Dr. Zafer EVİS olmak üzere emeği geçen ve desteği olan tüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmayı yürütürken desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşime, beni analitik düşünme konusunda şekillendiren anneme, keyif verici bilimsel tartışmaları ile ufkumu genişleten Doç. Dr. Rasim CEYLANTEKİN'e, pil kasalarının üretilmesi konusunda önemli desteği olan ve bana değerli fikirler veren Prof. Dr. Mustafa AYDIN'a ve pil kasalarının Solidworks'te modellenmesi konusunda harikalar yaratan Uğur KUT'a, laboratuvar çalışmalarında büyük yardımları dokunan Doç. Dr. Mustafa TUNCER, Muammer HACILAR, Ceyhun ÜŞÜMEZEL, Sinan ŞAHİNKAYA, Hazal AYDOĞMUŞOĞLU ve Ayşe Selcen ŞAHİN'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca, ön çalışmaları yürütürken bana destek sağlayan tüm İLTEM personeline de teşekkür eder ve bu tezin oluşmasındaki her aşamada önemli katkıları bulunan Sait ALTUN'un oldukça özel bir yeri olduğunu da belirtmek isterim.

Son olarak, burada desteği olduğu halde ismi yazılması unutulmuş herkesin, kendilerine yürekten minnettar olduğumu bilmesini isterim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. PİL TEKNOLOJİSİ.....	6
2.1. Enerji Kaynağı Olarak Piller.....	6
2.2. Pillerin Tarihçesi .....	7
2.3. Pillerin Sınıflandırılması.....	12
2.4. Elektrokimyasal Hücre Olarak Piller ve Temel Prensipleri .....	14
2.5. Pil Bileşenleri (Komponentleri).....	15
2.5.1. Anot .....	15
2.5.2. Katot.....	16
2.5.3. Elektrolit.....	17
2.5.4. Separatör (Membran) .....	17
2.6. Günümüz Pil Teknolojisi .....	18
2.7. Pillerin Bozunum Mekanizmaları.....	18
2.7.1. Korozyon.....	19
2.7.2. Termomekanik etkiler.....	20
2.7.3. Dendritik büyüme.....	20
2.7.4. Kristallografik düzensizleşmeler.....	21
2.7.5. Kimyasal olaylar .....	21
2.7.6. Arayüzey reaksiyonları (Parazitik reaksiyonlar) .....	21
2.7.7. Elektrot polarizasyonu.....	22
2.7.8. Elektrot karbonatlaşması .....	22
2.7.9. Terleme.....	22
2.8. Metal-Hava Pillerinin Performanslarını Etkileyen Faktörler.....	22
2.8.1. Sıcaklık.....	23
2.8.2. Nem .....	23
2.8.3. Diğer faktörler .....	24
2.9. Piller İçin Malzeme Seçimi.....	24
2.10. Alternatif Pil Teknolojileri .....	26

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.10.1. Hava pilleri.....	27
2.10.2. Redoks akış bataryaları .....	32
2.10.3. Biyobataryalar .....	32
2.10.4. Isıl piller (Tapa pilleri) .....	33
2.11. Yakıt Hücreleri .....	33
2.12. Pil Tasarımında Önemli Kriterler ve Beklentiler .....	35
3. METAL BORÜRLER.....	37
3.1. Bor .....	37
3.2. Metal Borürler .....	38
3.2.1. Borür yapıların eldesi .....	38
3.2.2. Vanadyum.....	41
3.2.3. Vanadyum diborür (VB <sub>2</sub> ).....	41
3.2.4. Şelat yapılar.....	43
3.2.5. Şelat ajanları.....	44
3.2.6. pH.....	44
3.3. Metal Borürlerin Pil Teknolojisine Entegrasyonu .....	45
3.4. Metal Borürlerin Bant Yapısı ve Elektronik Özellikleri .....	47
3.5. Metal Borürlerin Fiziksel Özellikleri.....	51
3.6. Metal Borürlerde İletkenlik .....	53
3.7. Bor ve Metal Borürlerin Kimyasal Özellikleri .....	55
3.8. Metal Borürlerin Kristal Kimyası.....	58
3.8.1. İzole bor atomlarının olduğu borürler .....	59
3.8.2. Eşlenmiş bor atomlarının olduğu borürler.....	59
3.8.3. Düzenli zincirler halinde bor atomlarının olduğu borürler.....	59
3.8.4. Çift zincirli bor atomlarının olduğu borürler.....	60
3.8.5. Bor atomlarının ağ örgüsü yaptığı borürler .....	61
3.8.6. Bor atomlarının yapının iskeletini/omurgasını oluşturduğu borürler .....	61
3.8.7. Bor ikosehedra (B <sub>12</sub> ) birimlerine sahip borürler.....	62
3.8.8. β–rombohedral bor içinde çözünen geçiş metallerinin oluşturduğu katı çözeltiler.....	62
3.9. Diborürlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	63
4. ELEKTROKİMYA .....	66
4.1. Elektrokimyasal Sistemler Olarak Metal-Hava Pilleri .....	66
4.1.1. Termodinamik dengede olan sistemlerin karakteristik özellikleri.....	67
4.1.2. Denge halinde potansiyometri (Nernst Kanunu).....	69
4.2. Korozyon .....	69



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.2.1. Tafel-fit diyagramları .....	70
4.2.2. Korozyon hızı .....	70
4.2.3. Butler-Volmer eşitliği .....	71
4.3. Oksijen Çevrim Reaksiyonları (OER) .....	71
4.4. Oksijen İndirgenme Reaksiyonları (ORR) .....	72
5. MALZEME ve YÖNTEM .....	73
5.1. Ham Toz Sentezi .....	73
5.2. Şelatlaşma .....	73
5.3. Sentez Parametrelerinin Belirlenmesi .....	76
5.3.1. Kompozisyon .....	76
5.3.2. pH .....	79
5.3.3. Sıcaklık .....	81
5.3.4. Fırın rejimi .....	82
5.4. Termodinamik .....	82
5.5. Pil Üretimi ve Verim Hesaplamaları .....	88
5.5.1. Deşarj modülü tasarımı .....	88
5.5.2. Pilin kapatılması .....	89
5.5.3. Deşarj deneyleri .....	89
5.5.4. Verim hesabı .....	90
5.6. Korozyon Hızının Belirlenmesi .....	91
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	92
6.1. VB <sub>2</sub> Tozunun Karakterizasyonu .....	92
6.2. Verim Ölçümleri .....	109
6.3. Elektrokimyasal Testler .....	112
6.3.1. Polarizasyon eğrileri .....	112
6.3.2. Tafel-fit diyagramları .....	113
6.3.3. Korozyon Hızı .....	114
7. MALİYET HESABI VE DÜNYA PAZARI .....	115
8. ÇEVRESEL FAKTÖRLER .....	117
9. ÖZET VE DEĞERLENDİRME .....	119
10. GELECEK ÇALIŞMALAR VE ÖNERİLER .....	120
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	122
ÖZGEÇMİŞ	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Benzin ve dizel araçlar için Euro standartları .....	2
1.2. Çeşitli elektrokimyasal cihazlar (piller) için Spesifik enerji yoğunluğuna karşı spesifik güç grafiğini gösteren Ragone grafiği.....	3
2.1. Elektrokimyasal bir hücre olarak Li <sup>+</sup> iyon pil teknolojisinin temel çalışma prensibi .....	6
2.2. Volta pili .....	7
2.3. Elektrokimyasal hücrelerin şematik olarak sınıflandırılması.....	13
2.4. Günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız bazı piller; soldan sağa: 4.5V 3LR12pil, D-boyut pil, C-boyut pil, kalem piller (AA, AAA), 9V yassı piller ve genellikle saatlerde kullanılan buton piller (2032, PR44) .....	14
2.5. Lityum iyon piller için yaşlanma mekanizmalarının pil hücresinde şekilsel olarak özetlenmesi .....	19
2.6. Kaportası yanma sonucu tamamen korozyona uğramış bir otomobil .....	20
2.7.50 saat deşarj hızında değişken sıcaklık değerleriyle (0 °C, 21 °C ve 40 °C) Zn-hava pillerin deşarj performansları .....	23
2.8. Zn-hava pillerinin performanslarının bağlı nemle olan ilişkisi (Duracell Zinc air Technical OEM verisi).....	24
2.9. Çeşitli enerji depolama cihazlarının.....	28
2.10. Zn-hava pilinin şematik konfigürasyonu .....	28
2.11. a) Alkali elektrolit kullanılan bir Zn-hava pilinin çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi; b) Ticari bir Zn-hava pili ve bileşenleri .....	29
2.12. a) Katı hal elektrolitli bir Li hava bataryasının çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi, b) Tipik bir Li <sup>+</sup> iyon bataryasının çalışma prensibi .....	29
2.13. Deşarj/zaman grafikleri: a) Boş hücrenin 5 mAh VB <sub>2</sub> ile kıyaslanması, b) Kuru yöntemle elde edilmiş Çinko-hava pili, c) Timcal C65 siyah karbon ile kuru yöntemle sentezlenen hücre, d) Çinko-VB <sub>2</sub> kompozit batarya .....	31
2.14. Vanadyum RF bataryanın temel çalışma prensibi ve konfigürasyonu .....	32
2.15. Bir biyobataryanın çalışma prensibi.....	32
2.16. Ekzotermik bir kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramı .....	34
2.17. Asidik bir elektrolitle çalışan bir yakıt hücresinin temel prensipleri.....	34
3.1. Elemental bora ait faz çizgesi .....	40
3.2. VB <sub>2</sub> 'ün kristal yapısı: (a) hegzagonal VB <sub>2</sub> 'ün bir polihedron ile görseli; (b) (001) yönünde (z ekseninde) VB <sub>2</sub> kristallerinin balpeteği dizilişinin görseli; (c) (100) yönünde (x ekseninde) vanadyum metali ve bor tabakaları .....	42
3.3. VB <sub>2</sub> 'e ait birim hücre .....	42
3.4. Borun vanadyuma molce oranına göre V-B bileşiklerinin oluşma entalpisi .....	42
3.5. V-B faz diyagramı .....	43

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.6. Metal katyonlarının değişik organik çözücülerle (asit) meydana getirdiği şelat yapılar.....	44
3.7. Pourbaix diyagramı .....	45
3.8. VB <sub>2</sub> 'ün içten yanmalı motorlar için kullanılan yakıtlar ve diğer bataryaların enerji yoğunlukları ile karşılaştırılması.....	46
3.9. VB <sub>2</sub> 'e ait DoS (Density of States; durum yoğunluğu) hesaplamaları .....	50
3.10. 39 °K'de süperiletkenlik gösteren MgB <sub>2</sub> 'ün kristal yapısı.....	54
3.11. Yüksek borürlerden EuB <sub>6</sub> ve YB <sub>6</sub> 'ün elektriksel iletkenliği .....	54
3.12. V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> kristal yapısı (Bor atomları gri, metal atomları kırmızı) .....	59
3.13. İzole bor atomları ile oluşan borürlerin yapısına bir örnek olarak en üstte solda: Fe <sub>2</sub> B; ortada: Ni <sub>3</sub> B ve altta: CO <sub>23</sub> B <sub>6</sub> yapısı; sağda: düzenli zincirler halinde bor atomlarının oluşturduğu borürlere örnekler: en üstte CrB; ortada MnB ve altta WB.....	60
3.14. Çift zincirli bor atomlarının olduğu borürlere örnek olarak solda: V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> ; ortada: bor atomlarının ağ örgüsü yaptığı borürlere örnek olarak AlB <sub>2</sub> ve sağda: bor atomlarının yapının iskeletini oluşturduğu borürlerden YB <sub>4</sub> .....	61
3.15. Bor ikosehedra (B <sub>12</sub> ) birimlerine sahip borürlerden solda: α-AlB <sub>12</sub> (tetragonal) yapısı; sağda: β-rombohedral bor içinde çözünen geçiş metallerinin oluşturduğu katı çözeltilerden HfB <sub>50</sub> .....	63
3.16. Bazı metal borür malzemelerin uygulama alanları; üstte solda: termiyonik tabancalarda kullanılan LaB <sub>6</sub> .....	64
4.1. Zn-hava pilinin asidik elektrolit kullanıldığında elektrokimyasal hücre olarak çalışma prensibinin gösterimi .....	66
4.2. Li-hava pilinin şematik gösterimi. ....	69
4.3. Tafel-fit diyagramı.....	70
5.1. Sitrik asitin jelleştirici olarak kullanılması ile VB <sub>2</sub> tozunun üretilmesine ait akış şeması ...	74
5.2. Saf su ve başlangıç kimyasalları kullanılarak hazırlanan çözeltiden jel eldesi adımları.....	75
5.3. a) Jel yöntemi uygulandığında (sitrik asit) Vanadyum katyonu (V <sup>4+</sup> ) ile elde edildiği düşünülen şelat yapı; b) 2 boyutta borun sitrik asitle oluşturduğu düşünülen şelat yapı. ....	76
5.4. Değişen pH ile farklılık gösteren Vanadyum metal katyonlarının koordinasyon sayısı ve Oksijen ile bağlanma karakteristikleri .....	80
5.5. Vanadyum türlerini gösteren sistemin Pourbaix diyagramı .....	81
5.6. Boudouard denge reaksiyonu.....	82
5.7. Değişik hava deliği çaplarıyla hazırlanan deşarj modülleri .....	88

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.8. Pilin Argon ortamında glove box içerisinde kapatılması: a) değişik delik çaplarıyla hazırlanan deşarj modülleri; b) glove box içinde VB <sub>2</sub> anot elektrot, KOH elektrolit ve PTFE/O <sub>2</sub> seçici membranın modül içine konulması; c) Pilin deşarj deneylerinde ölçüm almak üzere kapatılması.....	89
5.9. Farklı yüklerde Deşarj deneyleri için (100, 220, 440, 620Ω) kurulan düzenek.....	90
5.10. Kullanılan korozyon test hücresi düzeneği .....	91
6.1. Ham VB <sub>2</sub> tozun FTIR spektrumu.....	93
6.2. Sitrik ve tartarik asitle elde edilen VB <sub>2</sub> tozlarının tane boyut dağılımı: a) S3; b) T3 kompozisyonuna ait veriler.....	94
6.3. Değişik kompozisyonlarda sitrik asit kullanılarak 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen VB <sub>2</sub> 'ün X-Işını Kırınım desenleri: a) S1; b) S2 ve c) S3 .....	95
6.4. Değişik kompozisyonlarda tartarik asit kullanılarak 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen VB <sub>2</sub> 'ün X-Işını Kırınım desenleri: a) T1, b) T2 ve c) T3 .....	96
6.5. Jel yapı bozulduktan sonra reaksiyona giren karbon ve vanadyum molce (C/V) oranı.....	98
6.6. Her iki jelleştirici ile elde edilen tozların morfolojisi: a) ve b)S1; c)S2; d)T1 ve e)T2 .....	100
6.7. Sitrat jel yöntemi ile elde edilen (S3 reçetesi): a) VB <sub>2</sub> 'ün SEM görüntüsü; b) deşarj sonrası VB <sub>2</sub> anot tozun SEM görüntüsü; c) deşarj öncesi EDS analizi, d) deşarj sonrası EDS analizi .....	103
6.8. Tartarik asit ile elde edilen (T3 reçetesi): a) VB <sub>2</sub> 'ün SEM görüntüsü b) deşarj sonrası VB <sub>2</sub> anot tozun SEM görüntüsü; c) deşarj öncesi EDS analizi, d) deşarj sonrası EDS analizi.....	105
6.9. Deşarj sonrası sitrik asit ile sentezlenen anot olarak kullanılan toza yapılan EDS haritalama sonuçları.....	107
6.10. Deşarj sonrası tartarik asit ile sentezlenen anot olarak kullanılan toza yapılan EDS haritalama sonuçları.....	108
6.11. Deşarj sonrası anot olarak kullanılan tozdan alınan X-Işını Kırınım deseni.....	109
6.12. 620 Ω yükte farklı ticari Zn-hava pillerinin deşarj davranışı.....	110
6.13. Sitrik asit jelleştirici olarak kullanıldığında elde edilen VB <sub>2</sub> toz anot olarak kullanıldığında 220 Ohm yükte farklı O <sub>2</sub> debilerinde alınan deşarj eğrileri.....	110
6.14. Tartarik asit jelleştirici olarak kullanıldığında elde edilen VB <sub>2</sub> toz anot olarak kullanıldığında 220 Ohm yükte farklı O <sub>2</sub> debilerinde alınan deşarj eğrileri.....	111
6.15. VB <sub>2</sub> 'e ait polarizasyon eğrisi.....	112
6.16. Sitrik ve tartarik asit ile sentezlenen bazı reçetelere yapılan Tafel extrapolasyonu sonuçları: a) S3 reçetesi; b) T3 reçetesi .....	113
7.1. 2000-2018 yılları arasında Türkiye'nin ithal ettiği (resmi kayıt altına giren) Zn-hava pili hacmi .....	116
7.2. Dünya Zn-hava pili pazarı hacmi.....	116

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı elektrokimyasal redoks tepkimelerinin SHE (standart hidrojen elektrot)'a göre potansiyel farkları .....	8
2.2. Çeşitli pillerin performans açısından kıyaslanması.....	12
2.3. Galvanik hücre ve elektrolitik hücrelerin temel prensipler açısından kıyaslanması .....	13
2.4. Bazı Li <sup>+</sup> iyon batarya üreticilerinin kullandıkları anot/katot kimyası, batarya geometrisi, fiziksel özellikleri, nominal voltaj, performansları ve kullanıldığı araçlar .....	16
2.5. Pil bileşenleri için malzeme seçiminde gözönünde bulundurulması gereken faktörler .....	25
2.6. Li-hava ve Zn-hava pilleri için katot, anot ve elektrolitte çözümlenmesi gereken problemler.....	26
2.7. VB <sub>2</sub> -hava pillerinin bilinen diğer metal-hava pilleri ile performans açısından kıyaslanması.....	31
2.8. Temel yakıt hücresi türleri, çalışma prensipleri ve uygulama alanları .....	35
3.1. Metal borürlerin sentezlenmesinde kullanılan yaygın bazı teknikler.....	39
3.2. Bazı diborürlerin elektronik yapısına dair hesaplanmış parametreler: değerlik, iletkenlik bandına % katkısı, SWASC (stabil konfigürasyonda atomların istatistiksel ağırlığı), aktivite (eV), plazma ayrışma enerjisi (eV), atomik duruma ayrışma ve bağ enerjisi (eV) .....	51
3.3. Bazı diborürlerin termal ve mekanik değerleri .....	52
3.4. Bazı diborürlerin elektriksel iletkenlik ve karakteristik sıcaklık değerleri .....	55
3.5. Yakıt olarak kullanılma potansiyeline sahip metallerin, metal borürlerle yanma ısıları açısından kıyaslanması.....	56
3.6. VB <sub>2</sub> 'ün bazı diğer metal hava bataryası anot malzemeleriyle teorik şarj ve enerji kapasitesi kıyası .....	57
3.7. 2D bor ağına sahip metal borürlerin yapı tipi, yığılanma dizisi ve grupta yer alan metal borürler.....	58
4.1. Elektrokimyasal O <sub>2</sub> dönüşüm reaksiyonları .....	71
4.2. Elektrokimyasal O <sub>2</sub> indirgenme reaksiyonları .....	72
5.1. Yaş kimyasal (jel) yöntemi ile sitrik asit kullanılarak VB <sub>2</sub> elde etmek için hesaplanan hammadde miktarlarının reçetesi .....	77
5.2. Yaş kimyasal (jel) yöntemi ile tartarik asit kullanılarak VB <sub>2</sub> elde etmek için hesaplanan hammadde miktarlarının reçetesi .....	77
5.3. Tüm reçeteler için gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar ve sıcaklık aralıkları .....	78
5.4. Tüm reçeteler için gözlemlenen renk, iyon türü, oluşturduğu oksit ve ölçülen pH aralıkları .....	80
5.5. VB <sub>2</sub> eldesinde $VO + B_2O_3(l) + 4C \rightarrow VB_2 + 4CO(g)$ reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları. ....	83

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.6. VB <sub>2</sub> eldesinde V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 9C + 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 2VB <sub>2</sub> + 9CO(g) * reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları. ....	84
5.7. VB <sub>2</sub> eldesinde VO <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + 5C → VB <sub>2</sub> + 5CO(g) reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları. ....	85
5.8. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 11C + 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 2VB <sub>2</sub> + 11CO(g) reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları. ....	86
5.9. Geçiş metali borürlerinin sentezine dair indirgenme reaksiyonlara bazı örnekler .....	87
6.1. Bor peroksitin (B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) oluşumuna dair bazı deneysel veriler .....	99
6.2. Sitrat jel ile elde edilmiş VB <sub>2</sub> 'ün korozyon potansiyeli ve akım değerleri, oranı, açık devre voltajı (A~0.70685 cm <sup>2</sup> ).....	112
6.3. Senelik hesaplanan korozyon hızları (mm/yıl).....	114
6.4. Sitrik ve tartarik asitle elde edilen VB <sub>2</sub> hava pillerinin sağladığı maksimum potansiyel ve akım değerleri.....	114
7.1. Zn-hava pilleri ve VB <sub>2</sub> -hava pillerinin maliyet kıyaslaması .....	115

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
$a$	Toplam hava geçiş alanı (mm <sup>2</sup> )
$\alpha$	transfer katsayısı
Å	Angstrom (10 <sup>-10</sup> m)
C	Yük (Coulomb)
$c_p$	Sabit basınçtaki ısı kapasite (J °K <sup>-1</sup> )
$E_{\text{corr}}$	Korozyon voltajı (mV)
$I_{\text{corr}}$	Korozyon akımı (mA)
$\xi$	Reaksiyon
$\kappa$	elektrolit iletkenliği
$\rho$	Direnç (Ohm m)
$\sigma$	İletkenlik (S m <sup>-1</sup> )
F	Faraday sabiti (96,500 Coulomb)
g	Gram
$\lambda$	Isıl iletkenlik (W m°K <sup>-1</sup> )
$\eta$	aşırıgerilim (overpotential)
$\mu_i$	Elektrokimyasal potansiyel
$\phi$	Yarım hücre potansiyeli
$z$	İyonun oksidasyon değeri (yükseltgenen anot malzemenin verdiği e <sup>-</sup> sayısı)
I	Akım (Amper, A)
H	Entalpi
S	Entropi
V	Voltaj (Volt)
$V_{\text{oc}}$	Açık devre potansiyeli
W	Güç (Watt)
T	Sıcaklık
$t$	Zaman
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$e^-$	Elektron
eV	Elektron Volt
$\Delta G_r^0$	Reaksiyonun standart Gibbs serbest enerjisi (Joule mol <sup>-1</sup> )

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFC	Alkali yakıt hücresi
BET	Brunauer- Emmett-Teller Analizi
CAS	Kimyasal Özet Servis numarası
C.H.N.	Elemental Mikroanaliz/Karbon Hidrojen ve Azot Analizi
CTR	Şarj transfer reaksiyonları
DoS	(Density of States; durum yoğunluğu)
DTA	Diferansiyel termal analiz
EBSD	Elektron geri-saçınım kırınımı
EDS	Enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EOL	Deşarj sonu voltaj
EODV	Deşarj sonu voltaj
ESR	Eşdeğer seri direnç
EV	Elektrikli araç
FCV	Yakıt hücresi araç
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GDE	Gaz difüzyon elektrotu
GITT	Galvanostatik Aralıklı Titrasyon Tekniği
HEV	Hibrit-elektrikli araç
H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
İHA	İnsansız Hava Aracı
KEMS	Knudsen-efüzyon kütle spektrometresi
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LMO	Lityum mangan oksit ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )
LFP	Lityum demir fosfat ( $\text{LiFePO}_4$ )
MAM	Metal ark ergitme
MCFC	Eriyik karbonat yakıt hücresi
MPV	Orta-nokta voltajı
MSDS	Malzeme güvenlik bilgi kartı
NCA	Lityum Nikel kobalt alüminyum ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
NiMH	Nikel metal hidrit
NMC	Lityum nikel mangan kobalt oksit (LiNiMnCoO <sub>2</sub> )
NMHC	Metansız hidrokarbon (NMHC)
OER	Oksijen dönüşüm reaksiyonu
ORR	Oksijen indirgenme reaksiyonu
PAFC	Fosforik asit yakıt hücresi
PEMFC	Proton-değişim membranlı yakıt hücresi
PHEV	Prize takılabilir hibrit-elektrikli araç
PM	Partikül konsantrasyonu
PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinil alkol
RF	Redoks akış hücresi
rpm	Dakikada dönme devir sayısı
SEI	Katı-elektrolit arayüzeyi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHE	Standart hidrojen elektrot
SHS	Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
SoC	Şarj durumu
SOFC	Katı oksit yakıt hücresi
SoH	Batarya sağlık durumu
SSD	Katı hal hard disk
SWASC	Stabil konfigürasyonda atomların istatistiksel ağırlığı
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TM	Geçiş metali
THC	Toplam hidrokarbon
TRL	Teknoloji Olgunluk Seviyesi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UHTC	Ultra yüksek sıcaklık seramikleri
UV	Morötesi
XRD	X-Işını Kırınımı
YSZ	Yitria-stabilize zirkonya
ZEV	Sıfır emisyonlu araç



*“Dünya bize atalarımızdan miras kalmadı; biz onu çocuklarımızdan ödünç aldık.”*

*– Kızılderili Atasözü-*

## 1. GİRİŞ

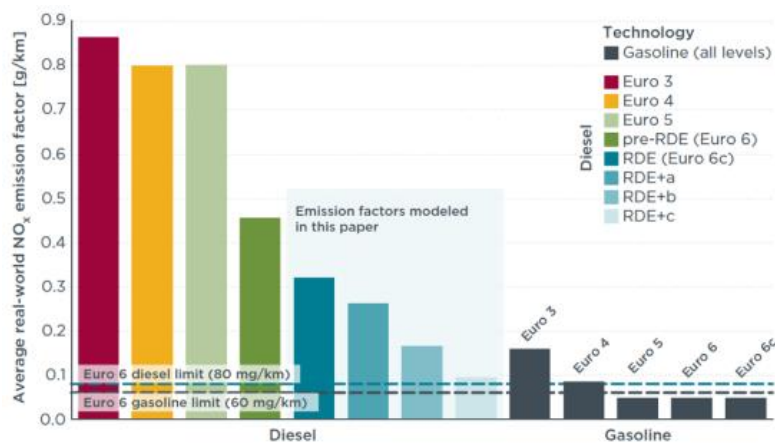
Günümüzün şartları ve hayatımızı önemli ölçüde etkileyen teknolojik gelişmeler (iletişim, haberleşme, ulaşım, vb.) insanlığın elektrik enerjisine olan ihtiyacını, hiç olmadığı kadar hayati bir boyuta sokmuş durumdadır. Elektrokimyasal süreçlerin dünyanın elektrik üretim kapasitesinin yaklaşık olarak %6-10'unu kapsadığı göz önünde bulundurulduğunda, elektrokimyasal bir hücre olan bataryaların (*pil ve batarya terimi birbirini tanımlayan ve aynı kavramı ifade eden terimler olarak kullanılacaktır; aslında pil "hücre"yi, batarya ise hücrelerin seri veya paralel bağlı oluşturduğu "paket"i tanımlar*) enerji üzerinde ne kadar büyük bir etkisi olduğu yadsınamaz bir gerçektir (Kreysa vd., 2013; Burke vd., 2007). Ayrıca, elektrokimya günümüzde atık su arıtma, kimyasal ayrıştırma gibi çevre problemlerinde önemli bir uygulamalı ana bilim dalı olup, dünyanın yeniden kullanılabilir ve sürdürülebilir (temiz) enerjiye yönelmesinde önemli rol oynayan bir alandır (Lefrou vd., 2012).

İlk bataryanın (bilim dünyasında kabul gören) yapılmasının üzerinden yaklaşık olarak 220 yıl geçmiş olmasına rağmen,  $\text{Li}^+$  iyon bataryalar haricinde pil teknolojisinde ciddi bir sıçrama olmadığı söylenebilir. Alessandro Volta, ilk pili 1800 yılında tasarladığında anot ve katot görevi gören çinko ve bakır bugün kullandığımız pillerde de işlevselliğini korumaktadırlar. Bugün halen "pil" denilince ilk aklımıza gelen kalem piller, benzer kimyaya ( $\text{Zn-MnO}_2$ ) sahiptir. Dolayısıyla, pil teknolojisinde özellikle enerji yoğunluğunun ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) artırılması bakımından yapılacak önemli bir devrim, insanlığın fosil yakıtlara olan bağımlılığını büyük ölçüde azaltacak ve enerji üretiminin çok daha yüksek bir yüzdesini kapsayarak enerjinin verimli şekilde kullanılması yönünde oldukça büyük bir adım olacaktır.

Yüksek kapasiteli ve düşük maliyetli bataryalara duyulan ihtiyacın her geçen gün daha da artmasıyla beraber, çağımızın en büyük sorunlarından biri olan hava kirliliği ve sera gazları bilim çevresini farklı enerji kaynaklarına yönelmeye motive etmektedir. Özellikle ulaşım alanında, içten yanmalı motor teknolojisinin tabii olduğu Carnot çevrimi, enerjinin verimli kullanılmasındaki en büyük kısıtlamalarından biridir. Bundan dolayı, petrolden elde edilen enerjinin düşük verimli olması ve havaya salınan zehirli gazların (veya sera gazlarının) ekolojik yaşamı –dolayısıyla yaşadığımız dünyayı– her anlamda tehdit etmesinin, önümüzdeki 10-20 yıl içerisinde otomotiv teknolojisinde büyük değişimlere yol açacağı öngörülmektedir (Burwell ve Sperling, 2007). Bu kapsamda, AB ülkeleri ve ABD başta olmak üzere, pek çok ülke otomotiv sektöründe gaz emisyon değerlerine bazı düzenlemeler getirmiş, beraberinde de katalitik konverter teknolojisini geliştirmesi ve daha verimli içten yanmalı motorların üretilmesi oldukça önemli hale gelmiştir (Greencar, 2004). ZEV (Sıfır-emisyonlu araç) programı

Kaliforniya’da 1990 yılında çıkan yasa ile başlamış, batarya teknolojilerinin gelişmesindeki yavaş ivmelenme nedeniyle pek çok revizyona uğramıştır; program, otomobil üreticilerinin belirli oranda sıfır emisyonu sahip araç üretmesini zorunlu hale getirmeyi hedefleyen bir yaptırımdır (Zev, 1990; CARB, 2003). Bu düzenlemeye göre üreticilere, ürettikleri modellerin %6’sını PZEV/bronz (kısmi ZEV), %2’sini AT-PZEV/gümüş (ileri teknoloji kısmi ZEV) ve %2’sini de tamamen ZEV/altın olarak üretme zorunluluğu gelmiştir. Bronz ZEV’ler ultra-temiz (bio-yakıt vb.), gümüş ZEV’ler hibrit elektrikli araçlar, altın ZEV’ler ise hidrojen yakıt hücresi veya farklı batarya teknolojileri ile donatılmış, içten yanmalı motor barındırmayan ve tamamı ile elektrikli (EV) araçlardan oluşmalıdır. Şimdilik %10 civarlarında olan bu oran, 2025 için %22 olarak hedeflenmektedir.

Ülkemizi de yasalar ve düzenlemeler açısından kapsayan Avrupa Birliği normları ele alındığında da durum çok farklı değildir. Avrupa Emisyon Standartları olarak belirlenen Euro-*n* (*n*: sayı) standardı, fosil yakıtla çalışan hemen her aracı kapsamaktadır. Binek araçlar için ilk olarak 1993 yılında Euro 1 olarak 91/441/EEC koduyla çıkartılan norm ile başlayan standartlar, Euro 2 (1996), Euro 3 (2000), Euro 4 (2005), Euro 5 (2009) ve Euro 6 (2014) ile hızlı bir şekilde güncellenerek devam etmiştir (Avrupa Birliği Konsey direktifleri; *eur-lex.europa.eu*). Bu standartların temel amacı, emisyonunda söz konusu olan azot oksit ( $\text{NO}_x$ ), toplam hidrokarbon (THC), metansız hidrokarbon (NMHC), karbon monoksit (CO) ve partikül maddelerin konsantrasyonunun (PM) en aza indirgenmesidir. Şekil 1.1, Euro standartlarını özetlemektedir.

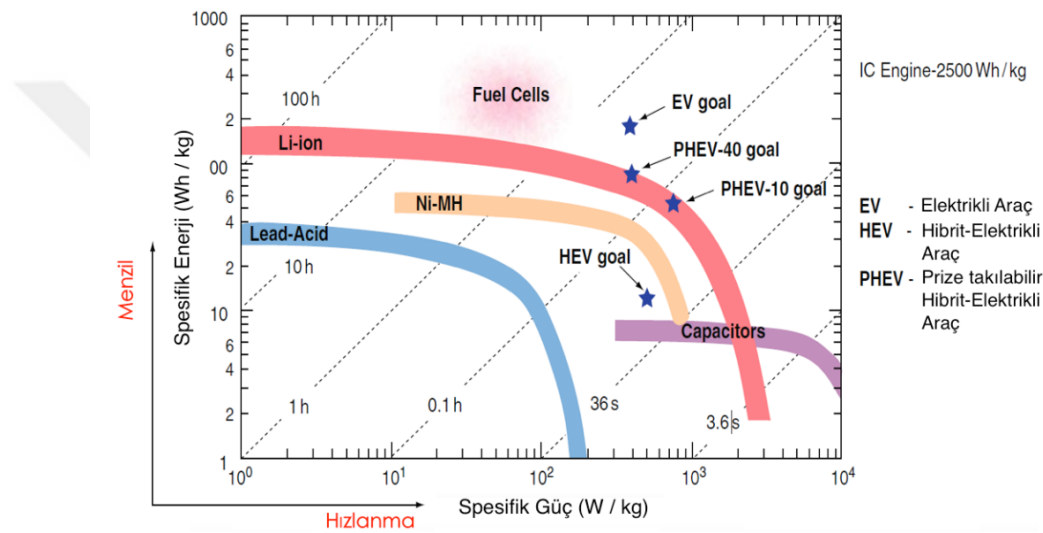


**Şekil 1.1.** Benzin ve dizel araçlar için Euro standartları (Uluslararası Temiz Ulaşım Konseyi Basın bildirisi; <https://theicct.org/news/press-release-new-real-driving-emissions-regulation-great-step-forward> sitesinden alıntılanmıştır).

Fosil yakıtların sürdürülebilir olmamaları, ekolojik çevreye ve atmosfere önemli ölçüde zarar vermeleri, ekonomik olarak makul olmamaları gibi sebepler, ulaşım alanında elektrik

enerjisine hızla geçilmesi gerektiği yönündeki eğilimin önünü açmıştır. Günümüzde EV teknolojisinin önündeki en büyük engel, pillerin enerji yoğunluğunun düşük olması sebebiyle otomobillerin düşük menzile sahip olmasıdır.

Şekil 1.2’de EV teknolojisi için gereksinimler baz alınarak çeşitli elektrokimyasal cihazların, Ragone grafiği olarak adlandırılan spesifik güç–enerji ( $W\ kg^{-1}$ – $Wh\ kg^{-1}$ ; birim ağırlıkta elektrot malzemenin verdiği güç değerinin Watt cinsinden, enerji değerinin Watt saat cinsinden nitelendirildiği) eğrileri verilmiştir (Doeff, 2013).



**Şekil 1.2.** Çeşitli elektrokimyasal cihazlar (piller) için Spesifik enerji yoğunluğuna karşı spesifik güç grafiğini gösteren Ragone grafiği (Doeff, 2013). EV, PHEV ve HEV’ler için hedeflenen değerler yıldız sembolü ile gösterilmiştir.

Modern toplumun, ulaşım, nakliyat ve üretim için enerji gereksinimlerini fosil yakıtlara bağımlı olarak karşılaması sürdürülebilir değildir. Ayrıca, içten yanmalı motorların zehirli gaz emisyonu, yüksek yakıt sarfiyatı, yüksek bakım maliyetleri, üretim maliyetleri gibi faktörler de göz önünde bulundurulduğunda, elektrik motorlarının çok daha makul bir alternatif olduğu görülmektedir. Fakat, içten yanmalı motorların yerini alması arzu edilen bu elektrik motorları için, kabul edilebilir menzil (ör: 700 km) ve hızlanmaya ( $\geq 2,5\ m\ s^{-2}$ ) sahip enerji/güç optimizasyonuna sahip bataryaların geliştirilmesi gereklidir. Günümüzde Daimler-Benz, BMW, Toyota, Renault-Nissan, VW ve Tesla Motors A.Ş. gibi şirketler pil teknolojisinin gelişmesi yönünde en büyük katalizör görevi gören şirketler olarak büyük AR-GE yatırımları yapmaktadırlar. IBM Battery 500 projesi (tek şarjla 500 mil  $\sim$  800 km gidebilen araç) içinde bulunduğumuz bu on yılın en büyük projelerinden biri olmaya aday gösterilebilir.

Şekil 1.2 referans olarak alınır, hava bataryaları teorik anlamda yakıt hücreleri olduğu için 'Fuel Cells' alanında yer almakta, fakat sınırları tam olarak belirsiz olan bu alanın çok daha üstünde ( $>1000 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) bulunmaktadır. Yakıt hücrelerinin ileri seviyede süper kapasitörlerle birlikte kullanılması sonucu hedeflenen kapasiteden çok daha yüksek değerleri yakalamak mümkündür. Piller için kullanım ömrü, maliyeti, enerji yoğunluğu, şarj/deşarj hızı ve güvenliğin belirleyici faktörler olduğu düşünüldüğünde, geleneksel şarj edilebilir pillerdeki en büyük dezavantajın enerji yoğunluğu olması sebebiyle, EV teknolojisinde elektrik enerjisinin tam olarak entegrasyonu için pil teknolojisinde kökten bir değişim olması gerekliliği genel kabul görmüş bir olgudur (Goodenough, 2012; van Noorden, 2014; Scrosati ve Garche, 2010).

Aprotik elektrolitler içinde protonların taşınabilir olmaması sebebiyle mantıklı bir seçim olan ve günümüz pil teknolojisine hala yön vermekte olan  $\text{Li}^+$  iyon teknolojisinin birçok avantajı vardır: yüksek şarj/deşarj kapasitesi, uzun kullanım ömrü, gittikçe düşürülen maliyet ve yüksek standart elektrot potansiyeli gibi ( $\text{SHE}=3.04 \text{ V}$ ) (Goodenough, 2012; Miller, 2015). Dolayısıyla bu faktörler,  $\text{Li}^+$  iyon teknolojisinin günümüzde hemen hemen her amaca yönelik kullanıma en uygun pil teknolojisi olması sonucunu doğurmuştur. Fakat, lityum eldesinde doğal kaynakların azlığı (çinkoya oranla %1), üretim aşamasında getirdiği problemler (su buharı ve hava ile temasının olmadığı inert atmosferde sentezlenmesi gereksinimleri), toksik olması, geri dönüşümde yaşanan sıkıntılar, uzun kullanımlarda hücrede biriken  $\text{H}_2$  gazı ve elektrot/elektrolit arayüzeyinde büyüyen dendritik Lityum ve  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 'in şarj esnasında verimli indirgenememesi sebebiyle bataryanın şişmesi ve yangın v.b. riskler taşınması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Bruce vd., 2008; Armand ve Tarascon, 2008). Ayrıca, günümüzdeki  $\text{Li}^+$  iyon pil teknolojisi ciddi bir revize görmediği sürece enerji yoğunlukları EV'ler için hala yeterli seviyeye gelemeyecektir.

Sonuç olarak, güvenlik, enerji yoğunluğu ve şarj kapasitesi gibi faktörler göz önünde bulundurulduğunda, metal-hava bataryaları alternatif bir pil teknolojisi olarak göze çarpmaktadır. Hava bataryaları, anotta metalin oksidasyon ile yükseltgenmesi ve katot kısmında oksijenin indirgenmesi prensibine dayanarak elektriksel akımın sağlandığı sistemlerdir (Badwal vd., 2014). Günümüzde ticarileşmiş ve pratikte kullanım alanı olan tek metal-hava pili Çinko-hava (bundan sonra Zn-hava olarak ifade edilecektir) pili olup, anot tarafında Zn ve katot tarafında indirgenen oksijen kimyasından oluşmaktadır. Bunun dışında EV teknolojisi için geliştirilen Li-hava pilleri üzerine yoğun çalışmalar söz konusudur (Girishkumar vd., 2013), fakat TRL'nin (Teknoloji Olgunluk Seviyesi) hala seri üretime hazır hale gelmenin (TRL 8-9) oldukça gerisinde olduğu belirtilmektedir; Li-hava pili teknolojisinin TRL 4 seviyesinde olduğu tahmin edilmektedir (Bini vd., 2015). Zn-hava pillerinin uygulama alanı ise işitme cihazlarında kullanılan buton pillerdir; IEC kodlarıyla: 10 (PR230), 13 (PR48), 312 (PR41), 675 (PR44). Bu çalışma, ticari olarak işitme

cihazı pillerinde kullanılan Zn-hava pilleri referans alınarak (çalışma kolaylığı açısından 675 boyutu), VB<sub>2</sub>'ün Zn yerine kullanılabilmesi üzerine bir ön çalışma yürütmeyi hedeflemekle birlikte, anot tozu olarak VB<sub>2</sub>'ün yaş kimyasal yöntemle sentezini ve VB<sub>2</sub>'ün alkali ortamdaki davranışını incelemeyi kapsamaktadır.

### *Hedef ve Amaçlar*

Bu çalışma kapsamında, daha önce literatürde karşılaşılmayan jel yöntemi ile VB<sub>2</sub> sentezi, sentezlenen söz konusu yapıların hava pilleri kullanımını esas alan performans ölçümleri ve analizleri amaçlanmaktadır. Çalışma sonucunda elde edilecek çıktuların, hava pilleri için şarj edilebilirlik mekanizmasının çözümlenmesi halinde yüksek enerji kapasitesine ihtiyaç duyulan alanlarda kullanımının yaygınlaştırılması hedeflenmektedir. Bu hedef doğrultusunda yapılanlar, literatür de esas alınarak aşağıdaki maddeler halinde sıralanmıştır:

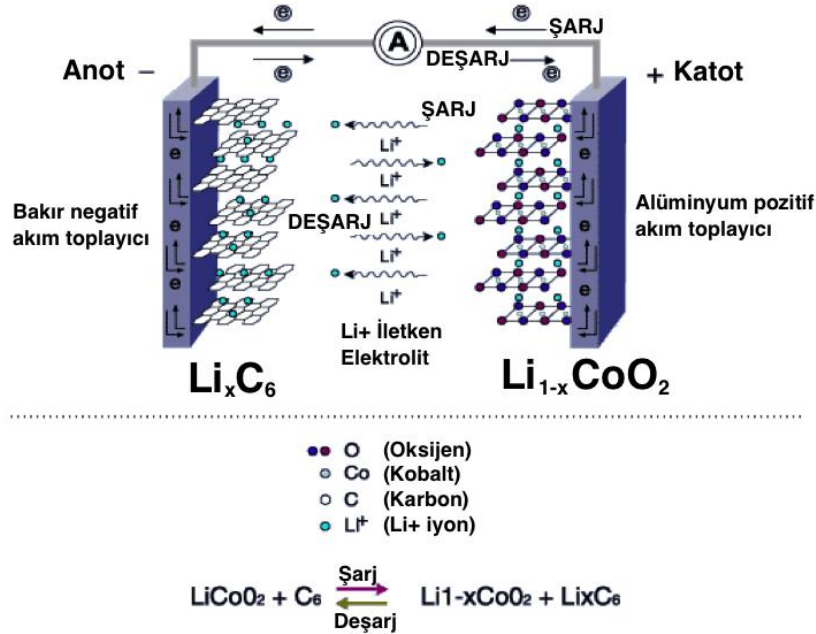
- i. İki farklı organik asit (Sitrik asit ve tartarik asit) şelatlaşma ajanı olarak kullanılmış; amonyum metavanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) ve borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) başlangıç kimyasallarından nanokristalin VB<sub>2</sub> sentezlenmiştir.
- ii. Şelatlaşma ajanları olan jelleştiricilerin içerdiği karbon miktarı ile yapıdaki vanadyumun molce oranının, jel yöntemiyle VB<sub>2</sub> sentezinde oluşum sıcaklığına etkisi hem teorik (termodinamik hesaplamalar), hem de deneysel olarak gözlemlenmiş ve VB<sub>2</sub> oluşumunda reaksiyona giren karbon ve vanadyum (C/V) oranı ile oluşum sıcaklığı arasındaki ilişki ortaya konmuştur.
- iii. Sentezlenen VB<sub>2</sub>, geliştirilen bir hava pili test modülü içerisine entegre edilerek VB<sub>2</sub>-hava pili elde edilmiştir.
- iv. Elde edilen VB<sub>2</sub>-hava pillerinin, üretilen VB<sub>2</sub> tozunun yapısal ve morfolojik özellikleri, birim zamanda reaksiyona giren O<sub>2</sub> miktarı ve şelat yapıcı türü (sitrik veya tartarik asit) faktörleri değişken alınarak şarj kapasiteleri ölçülmüş ve ticari Zn-hava pilleri ile kıyaslanmıştır.
- v. VB<sub>2</sub>'ün, alkali bir çözelti olan KOH çerisindeki korozyon direncinin hesaplanması, potansiyostat/galvanostat kullanılarak Tafel fit diyagramları yardımıyla anlaşılmasına çalışılmış ve VB<sub>2</sub>'ün alkali ortamda oksidasyon reaksiyonunun mekanizması incelenmiştir.
- vi. VB<sub>2</sub>-hava pillerinde deşarj sonrası oluşan fazların tayini X-Işını Kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiş ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile elemental haritalama yapılarak, bozunma mekanizmaları açıklanmıştır.

## 2. PİL TEKNOLOJİSİ

### 2.1. Enerji Kaynağı Olarak Piller

Piller, en yalın haliyle elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren hücrelerdir. Genel olarak kullanım şekline göre ikiye ayrılırlar: i) birincil (primer) piller; ii) ikincil (sekonder) piller. Birincil piller, Zn-MnO<sub>2</sub> gibi günlük kullanımda hayatımızın her alanına girmiş olan tek kullanımlık ve şarj edilemeyen pillerdir. İkincil piller ise, şarj edilebilen pilleri tanımlamakta olup, nikel metal hidrit (Ni-MH) piller, Li<sup>+</sup> iyon bataryalar ve Pb-bazlı asitli aküler bu sınıfta yer almaktadır.

Basit olarak tüm pillerin çalışma prensipleri hemen hemen aynıdır. Şekil 2.1’de günlük yaşamda sıklıkla kullandığımız Li<sup>+</sup> iyon pili referans alınarak bir pilin bileşenleri ve çalışma prensibi basit bir dille anlatılmıştır. Anot (-), deşarj (pilin boşalması, dışarıya akım verme hali) esnasında yükseltgenme (oksidasyonun) gerçekleştiği taraf, Katot (+) ise deşarj esnasında indirgenmenin gerçekleştiği taraftır. Sekonder piller için şarj esnasında bu tepkimeler tersine döner. Elektrolit olarak kullanılan ortam (sıvı, jel, katı) iyon transferinden sorumlu olup, elektrokimyasal hücre tasarımının başlangıç noktasıdır. Şekil 2.1, Li<sup>+</sup> iyon pilinde şarj ve deşarj esnasında gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeleri ve e<sup>-</sup> transfer yönünü göstermektedir.

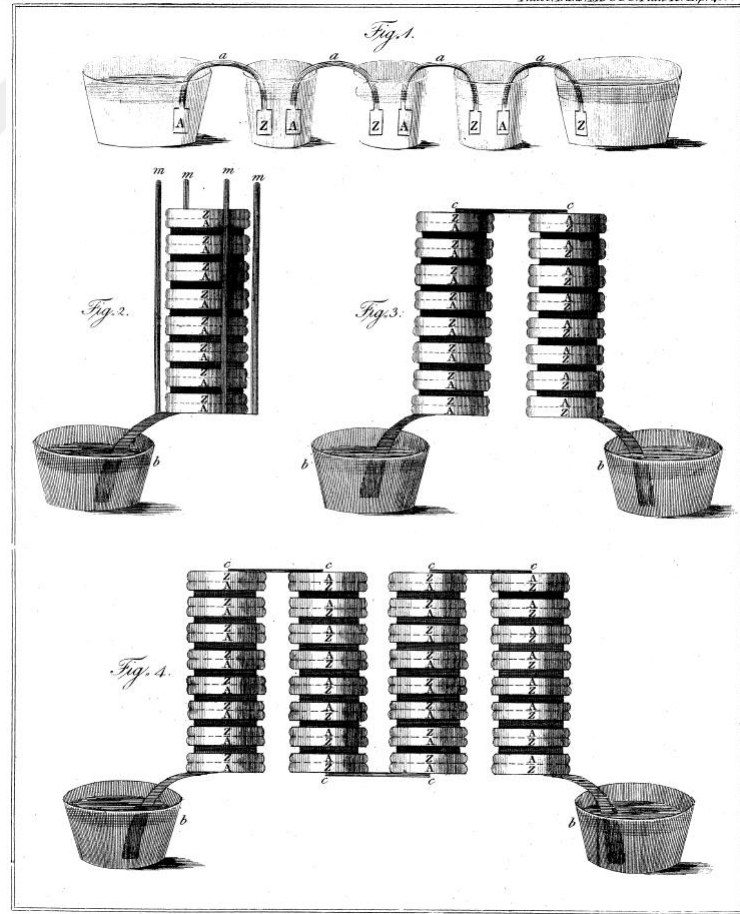


**Şekil 2.1.** Elektrokimyasal bir hücre olarak Li<sup>+</sup> iyon pil teknolojisinin temel çalışma prensibi (<http://priusblack.blogspot.com/2016/09/lithium-ion-fires-explosions-are.html>'den alınıp tekrar düzenlenmiştir).



## 2.2. Pillerin Tarihçesi

‘Voltaik Küme’ olarak da bilinen ilk modern pil, adını aldığı Alessandro Volta tarafından 1779 yılında geliştirilmiş ve çalışma 1800 yılında yayımlanmıştır. *Elektrik akımı* ve *elektromotif kuvvet* terimlerini literatüre kazandıran Volta, bulgularını dönemin İngiliz Kraliyet Topluluğu Başkanı Joesph Banks’e yazdığı 20 Mart 1800 tarihli mektupta kaleme almıştır (Dicks ve Rand, 2018). Londra Kraliyet Enstitüsü’nde çalışan dönemin ileri gelen kimyacılarından Sir Humphry Davy, Volta pilinin metal-elektrolit çözelti arayüzeyinde meydana gelen bir dizi kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik ürettiğini farketmesi ile birlikte bilim dünyasında yepyeni bir alan doğmuş oldu. Fakat, bugün *Galvanik hücre* olarak tanımladığımız pillere öncülük eden ilk çalışma aslında Luigi Galvani tarafından 1783-1786 yılları arasında gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmaların sonucunu 1791 yılında yayınlanan Galvani, *hayvan elektriğinden* bahsetmiştir (Piccolino, 2006).



**Şekil 2.2.** Volta pili (Volta, Alessandro (1800). "On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (Fransızca'dan)*. 90: 403–431.

Bologna Üniversitesinde anatomi çalışmış ve bir fizyolojist olan Galvani, ölü kurbağa ile yaptığı çalışmalarda, dışarıda yıldırımlı bir fırtına varken metal bir objenin kurbağanın sinirlerine teması esnasında kaslarda kasılma ve sinirsel iletim gözlemlendiğinde bunu farklı bir çeşit elektriksel iletkenlik olarak düşünerek “hayvan elektriği” diye nitelendirmişti (Piccolino; 2006). Beklenmedik bir şekilde, Paviyalı fizikçi Alessandro Volta’nın Galvani’nin çalışmalarına ilgi duyması sonucu elektrik pillerinin icadına kapı aralayan bu çalışma sebebiyle elektrokimyasal hücreler *Galvanik hücre* adıyla anılmaktadır. Volta, çinko, kurşun, demir gibi metalleri pozitif plaka (katot) olarak ve bakır, gümüş, altın ve grafiti de negatif plaka (anot) olarak kullanarak bir dizi deneyler sonucunda bugün *pil* (veya batarya) diye adlandırdığımız cihazları üretmiş oldu. 1800 yılında Volta, bazı akışkanların (elektrolitlerin) iletken olarak kullanıldığında elektrik enerjisinin devamlı şekilde akışını sağladığını fark etti. Böylelikle, ilk *Voltaik hücrenin* tasarımı, bugünkü modern pil mantığını bilim dünyasına kazandırmış oldu. Daha sonrasında Volta, hücrelerin üst üste eklendiğinde voltajın arttığını keşfetti. Şekil 2.2, Volta’nın kendi orijinal çizimleriyle bu fenomeni açıklamaktadır.

Çeşitli metallerle üretilen pillerin daha farklı potansiyel farkları olduğunu gözlemleyen Volta, her metalin farklı elektron ilgisi olduğundan ötürü yükseltgenme/indirgenme değerleri arasındaki fark açıldıkça potansiyelin farkın da arttığını farketti. Böylelikle, bir Voltaik hücre, anot ve katot olarak kullanılan metallerin potansiyel farklarının, pilin voltajını belirlediğini keşfetmiş oldu. Bundan dolayı günümüzde “potansiyel fark” veya “gerilim”, Voltaj (V) olarak adlandırılmaktadır. Çizelge 2.1, bazı elementlerin oksidasyon potansiyellerini göstermektedir.

**Çizelge 2.1.** Bazı elektrokimyasal redoks tepkimelerinin SHE (standart hidrojen elektrot)’a göre potansiyel farkları (Bard vd, 1985; Milazzo vd, 1978; Swift ve Butler, 1972).

Alüminyum (Al)	$E^0(\text{V})$
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s)$	-1.676
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + 4\text{OH}^-$	-2.310
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(s) + 6\text{F}^-$	-2.070
Baryum (Ba)	$E^0(\text{V})$
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}(s)$	-2.910
$\text{BaO}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	2.365
Bor (B)	$E^0(\text{V})$
$\text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{B}(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	-0.890
$\text{B}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{B}(s) + 4\text{OH}^-$	-1.811

**Çizelge 2.1.** (devam). Bazı elektrokimyasal redoks tepkimelerinin SHE (standart hidrojen elektrot)'a göre potansiyel farkları Bard vd, 1985; Milazzo vd, 1978; Swift ve Butler, 1972).

Kadmiyum (Cd)	$E^0(\text{V})$
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s) + 4\text{CN}^-$	-0.943
Kalsiyum (Ca)	$E^0(\text{V})$
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(s)$	-2.840
Karbon (C)	$E^0(\text{V})$
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.106
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2\text{H}$	-0.200
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.481
Bakır (Cu)	$E^0(\text{V})$
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	0.520
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	0.341
Altın (Au)	$E^0(\text{V})$
$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s)$	1.830
$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.360
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s)$	1.520
Hidrojen (H)	$E^0(\text{V})$
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ (SHE)	0.000
$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-$	-0.828
Demir (Fe)	$E^0(\text{V})$
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.037
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
Kurşun (Pb)	$E^0(\text{V})$
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s)$	-0.126
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.460
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.690
Magnezyum (Mg)	$E^0(\text{V})$
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$	-2.356
$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s) + 2\text{OH}^-$	-2.687
Nikel (Ni)	$E^0(\text{V})$
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(s)$	-0.257
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(s) + 2\text{OH}^-$	-0.720
Oksijen (O)	$E^0(\text{V})$
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.229
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.763
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	2.070
$\text{O}_2(\text{g}) + e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^-(\text{aq})$	-0.330
$\text{O}_2(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^-(\text{aq})$	-0.160

**Çizelge 2.1.** (devam). Bazı elektrokimyasal redoks tepkimelerinin SHE (standart hidrojen elektrot)'a göre potansiyel farkları Bard vd, 1985; Milazzo vd, 1978; Swift ve Butler, 1972).

Platin (Pt)	$E^0(\text{V})$
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}(s)$	1.200
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}(s) + 4\text{Cl}^-$	0.730
Gümüş (Ag)	$E^0(\text{V})$
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	0.799
$\text{AgBr}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Br}^-$	0.071
Vanadyum (V)	$E^0(\text{V})$
$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}(s)$	-1.130
$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}(l)$	0.337
$\text{VO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(l)$	1.000
Çinko (Zn)	$E^0(\text{V})$
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.7618
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s) + 4\text{OH}^-$	-1.285

1800'lerin başında Volta'nın pil çalışmalarını takiben artan bilimsel gelişmeler, yakıt hücrelerinin de temelini oluşturacak keşiflere kapı aralamıştır. Davy'nin, Volta pilinin elektrik üretmesindeki temel mekanizmanın metal-elektrolit çözelti arayüzeyinde gerçekleşen bir dizi kimyasal reaksiyonların sonucu olduğunu keşfetmesi ile elektrokimya alanına öncülük edecek "elektrokimyasal" terimi kendisine atfedilmiştir (Dicks ve Rand, 2018). Davy'e göre, Volta'nın çalışmaları devrim niteliğinde idi ve yakın zamanda veya uzak gelecekte bilimsel çalışmaların gidişatını önemli ölçüde etkileyecekti. Nitekim bugün, Davy'nin bu öngörüsünde ne kadar haklı olduğunu görüyoruz.

Volta'nın buluşlarını resmi olarak ilk tanıyan ülke, dönemin bilimsel ilerlemelerinde en büyük ivmeyi gösteren ülkelerden Fransa olmuştur. Yeni fikirlere oldukça sıcak bakan ve ülkenin o günkü politik ajandasına destek olarak gören dönemin Fransız lideri Napoléon Bonaparte, Volta'nın deneylerini bizzat yakından takip etmiş, batarya kutupları arasında oluşan kıvılcımdan metal ergitmeye kadar tüm gösterilerine katılmıştır.

1800 yılında Sir Humphry Davy elektriğin kimyasal etkileri üzerine çalışırken, maddeler üzerinden elektrik akım geçirdiğinde ayrışma olduğunu fark etti. Bu proses, daha sonraları "elektroliz" olarak adlandırılmıştır. Londra Kraliyet Enstitüsü'nde o dönem için dünyanın en büyük ve en güçlü elektrik bataryalarını yapan Davy, kömür elektrotları birbirine bağlayarak ilk "elektrik ışık"ın (ark) demonstrasyonunu gerçekleştirmiştir. 1802 yılında William Cruickshank seri üretim için ilk elektrik bataryasını dizayn etmiştir. Kare şeklinde kesilmiş bakır levhalarla eşit boyuta sahip çinko levhaları uzun dikdörtgen bir tahta kutuya yerleştirerek birbirine lehimlemiştir. Kutu içerisindeki oyuklar levhaların pozisyonunu korumasına yardımcı olmuş,

daha sonra kutu elektrolit ile doldurulmuştur. Bu tasarım, hala günümüzdeki ıslak hücrelerin atası olarak kullanılmaktadır.

1836 yılında İngiliz kimyacı John F. Daniell, elektrik enerjisi depolamak için üretilen önceki bataryalara nazaran daha kararlı akım sağlayan bir batarya geliştirmiştir. 1859'da, Fransız fizikçi Gaston Planté kurşun-asit tipinde ilk şarj edilebilir (sekonder) bataryayı icat etmiştir. Bugün hala kullanılan Pb-asit aküler (kesintisiz güç kaynaklarında, araç akülerinde ve bazı özel pillerde) aynı mimariyle üretilmektedirler. 1899 yılına gelindiğinde, İsveç asıllı Waldmar Jungner'in nikel-kadmiyum (Ni-Cd) bataryalarının keşfi ile (nikel katot, kadmiyum anot) elektriksel enerji depolama teknolojisi farklı bir boyut kazanmıştır. 1901 yılında Thomas Edison, Ni-Cd pillerdeki anot kadmiyumu demir ile değiştirerek Ni-Fe bataryalarını icat etmiştir, fakat düşük spesifik enerji, düşük sıcaklıklardaki kötü performansı ve yüksek kendi-kendinedeşarj eğilimi Ni-Fe bataryalarının ticarileşmesinin önünde engel olmuştur.

Oldukça uzun bir süre şarj edilebilir pil teknolojisini Pb-asit akülerle birlikte domine eden Ni-Cd piller, oldukça yüksek hızla şarj edilebilen ve uzun raf ömrüne sahip ilk mobil pillerdir. Ni-Cd pillerin sinterlenmiş kutup/direk plakasının icadı ile daha yüksek akımların çekilmesine imkân tanınması ve kullanım ömrünün uzatılması, 1932 yılında Schlecht ve Ackermann'ın çalışmaları sayesinde gerçekleşmiştir. 1947 yılında da Georg Neumann'ın bu hücrenin sızdırmazlığını garanti altına almasıyla uzun yıllar NiCd piller portatif uygulamalar için tek sekonder batarya olarak görev görmüşlerdir. Ni-MH (nikel-metal hidrit) pillerin geliştirilmesine öncülük eden Ni-Cd teknolojisi, yakın zaman içerisinde (1990'lı yıllar) kadmiyumun toksik olması ve düşük hücre voltajı (1.2 V) gibi sebeplerden ötürü eski popülerliğini kaybetmiştir. Avrupa'daki çevreci grupların NiCd pillerin özensizce bertaraf edilmesi konusundaki endişelerine istinaden, Avrupa Batarya Yönergesi 2006/66/EC Avrupa Birliği sınırları içerisinde Ni-Cd'un yerini alacak uygun teknolojinin söz konusu olmadığı spesifik endüstriyel uygulamalar haricinde NiCd pil satışlarını yasaklamıştır. Alternatif olarak, günümüzde nispeten daha çevre dostu olan Ni-MH piller kullanılmaktadır.

1950'li yıllara gelindiğinde, Cleveland Ohio'dan bulunan Union Carbide şirketinin Eveready batarya bölümünde çalışan Kanadalı mühendis Lewis Urry'nin çinko/mangan dioksit ( $Zn/MnO_2$ ) pilleri geliştirmesiyle portatif cihazlar için *alkalin pil* kavramı doğmuş oldu. Aslında alkalin terimi, anot/katot kimyasından ziyade elektrolit cinsi için kullanıldığından, KOH elektrolitli Ni-Cd sistemi için ilk alkalin hücre denilebilir; fakat bugün alkalin pil terimi, hala en sık olarak kullandığımız ve yılda 15 milyar adet üretilen Zn-MnO<sub>2</sub> kimyasına sahip ve Zn-karbon olarak adlandırılan kalem piller için de kullanılmaktadır.

Ni- bazlı pillerden, 2004 yılında Panasonic tarafından ticarileştirilen ve “oksirit batarya” olarak da bilinen Nikel oksihidroksit piller, alkalın pillere kıyasla %13 daha yüksek gerilim sunmakla birlikte (1.7 V) iki katı kadar enerji kapasitesine sahiptirler ve ilk insanlı uçuşu elektrikle gerçekleştiren uçağa güç vermişlerdir (Panasonic basın bildirisi).

W. Harris'in, Peled vd.,'nin ve John Bannister Goodenough vd.'nin çalışmaları (Harris, 1958; Peled, 1983, Goodenough vd., 1984; Thomas vd., 1985; Jasinski, 1970) 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmiş Li<sup>+</sup> iyon pillere öncülük etmiştir. Günümüzde araştırmaların çoğu hala Li<sup>+</sup> iyon pilleri üzerinedir. Çizelge 2.2, günümüzde kullanılan pil türlerini, kimyasal içerik, ömür, şarj kapasitesi, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu açısından kıyaslamaktadır.

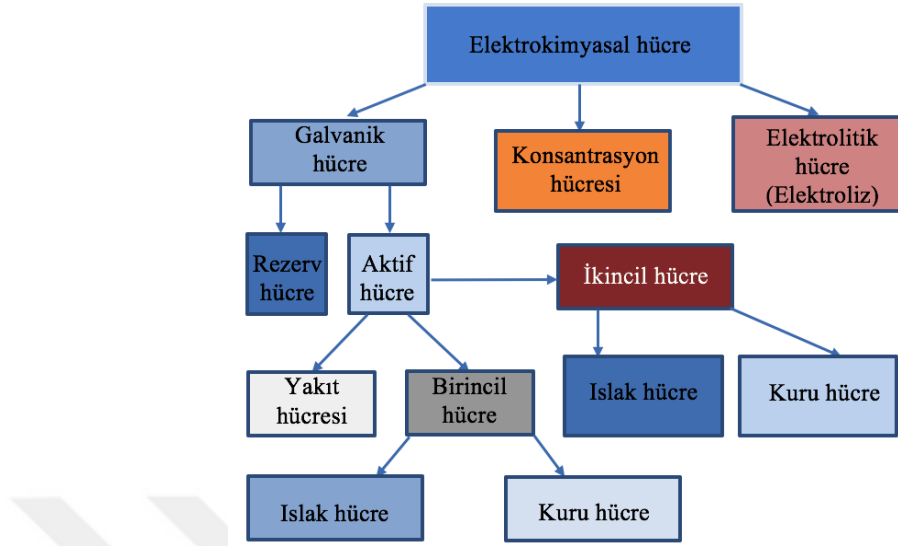
**Çizelge 2.2.** Çeşitli pillerin performans açısından kıyaslanması (batteryuniversity.com).

Pil Türü	Primer/ Sekonder	Kullanım ömrü (Şarj/Deşarj Çevrim sayısı)	Enerji yoğunluğu (Wh L <sup>-1</sup> )	Hücre Voltajı (V)
Zn-MnO <sub>2</sub>	Primer	-	80	1.5
Ni-Cd	Sekonder	1500	45-80	1.25
Ni-MH	Sekonder	300-500	60-120	1.25
Pb-asit	Sekonder	200-300	30-50	2
Li <sup>+</sup> iyon	Sekonder	1000	300	3.6

### 2.3. Pillerin Sınıflandırılması

Piller, şarj depolama teknikleri açısından iki ana başlıkta toplanmaktadır: i) tek kullanımlık (primer) piller; ii) şarj edilebilir (sekonder) piller. Günümüzde kullanılan Zn-MnO<sub>2</sub> kalem piller, saat pilleri, işitme cihazlarında kullanılan Zn-hava pilleri primer bataryalar sınıfında yer almaktadır. Buna karşın, kesintisiz güç kaynaklarında kullanılan Pb-asit bataryalar, günümüz cep telefonları, tabletler ve bilgisayarlarda kullanılan Li<sup>+</sup> iyon veya LiPO (lityum polimer) bataryalar, sekonder pil sınıfındadırlar. Ni-MH piller ve bazı alkali piller de şarj edilebilir olduklarından sekonder pil sınıfına girerler.

Piller, elektrokimyasal hücreler olduğu için, elektrokimyasal hücrelerin alt sınıfında yer alır. Dolayısıyla, ana başlıklarıyla üçe ayrılan elektrokimyasal hücreleri sınıflandırmak daha aydınlatıcı olduğundan, genel bir sınıflandırma şeması Şekil 2.3'te sunulmuştur.



**Şekil 2.3.** Elektrokimyasal hücrelerin şematik olarak sınıflandırılması.

Eğer hücre tek başına enerji üretiyorsa Galvanik hücre, enerji tüketerek elektroliz, elektrobiriktirme (elektrodepozisyon) vb. gibi amaçlar için kullanılıyorsa Elektrolitik hücre olarak adlandırılırlar. Konsantrasyon hücresi ise, aynı elektrotlara sahip farklı konsantrasyonlarda çözelti içeren iki ayrı yarım hücreden oluşan ve denge haline gelene kadar potansiyel fark veren hücrelerdir. Galvanik hücre ile elektrolitik hücrenin kıyaslanması Çizelge 2.3’de verilmiştir (Perez, 2004 sf:33).

**Çizelge 2.3.** Galvanik hücre ve elektrolitik hücrelerin temel prensipler açısından kıyaslanması.

Galvanik hücre	Elektrolitik hücre
Kimyasal enerji üretir	Elektrik enerjisine ihtiyaç duyar
Kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşür	Elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür
$\Delta G^0 < 0$ ve $E^0 > 0$	$\Delta G^0 > 0$ ve $E^0 < 0$
Kendiliğinden gerçekleşen redoks tepkimeleri	Dışarıdan müdahale ile gerçekleşen redoks tepkimeleri
Katot pozitif	Anot pozitif
Anot negatif	Katod negatif
Piller	Elektrokaplama, elektroliz, katodik koruma

Piller, ticari olarak kapladıkları hacim göz önünde bulundurularak sınıflandırılırlar: i) 300 cc altı hacimde ev tipi kullanıma yönelik piller, ii) 300 cc üzeri hacim kaplayan piller. Şekil 2.4, günlük hayatta kullandığımız (AA, AAA, C, D, 9V çiklet piller, buton piller gibi) bazı primer pilleri göstermektedir. Söz konusu bu piller, sahip oldukları elektrolit/elektrot kimyasına göre

primer veya sekonder olabilirler. Sekonder piller ticari anlamda büyük öneme sahip olsalar da portatif uygulamalar için (TV kumandaları, saat, el feneri, işitme cihazı gibi) primer bataryalar tercih edildiğinden sürüm (satış rakamları) bakımından primer bataryaların önemi göz ardı edilemez. Dolayısıyla primer batarya üretimine ağırlık veren üreticiler ile sekonder Li<sup>+</sup> iyon bataryalarının üreticileri farklılık gösterebilirler. Piller, ihtiyaçlar doğrultusunda tasarlanır, üretilir ve müşterinin hizmetine sunulur.



**Şekil 2.4.** Günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız bazı piller; soldan sağa: 4.5V 3LR12pil, D-boyut pil, C-boyut pil, kalem piller (AA, AAA), 9V yassı piller ve genellikle saatlerde kullanılan buton piller (2032, PR44). (Fotografda, ölçek için kibrit ve cetvel konulmuştur, (<https://www.elprocus.com/batteries-types-working/>).

## 2.4. Elektrokimyasal Hücre Olarak Piller ve Temel Prensipleri

Piller, elektrokimyasal hücre olarak bir potansiyel fark yaratan (voltaj) ve elektrik enerjisine ihtiyaç duyan cihazların çalışmasına yarayan, diğer bir deyişle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesine yarayan enerji depolama sistemleridir. Pillerde iki adet elektrot bulunur: (+) ile simgelenen katot ve (-) ile simgelenen anot. Anotta yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonu gerçekleşirken, katotta indirgenme reaksiyonu vuku bulur. Söz konusu bu reaksiyonlar simültane olarak gerçekleşmekte olup, standart hidrojen potansiyele göre oluşan potansiyel fark galvanik hücrenin elektriksel potansiyel farkı olarak kabul edilir (IUPAC tanımı):

$$\Delta V_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}} = E_{\text{indirg.}} - E_{\text{yükselt.}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} \quad (2.1)$$

Galvanik ve elektrolitik hücrelerin verimliliği genellikle hücre voltaj verimliliği cinsinden ( $\eta_{\text{hücre}}$ ) verilmekle birlikte, hücre türüne göre gerçek hücre voltajın ve tersinir hücre voltajının oranlarıyla ifade edilir (Scrosati vd., 2013):

$$\eta_{\text{hücre,galvanik}} = \frac{E_{\text{hücre}}}{E_{\text{hücre,tersinir}}} \quad \eta_{\text{hücre,elektrolitik}} = \frac{E_{\text{hücre,tersinir}}}{E_{\text{hücre}}} \quad (2.2)$$



En temelde, pratik elektrokimyasal parametreler (gerçek kapasite, hücre voltajı vb. gibi) teorik termodinamik hesaplamalara büyük ölçüde bağlıdır ve gerçek hayatta oluşan çeşitli kullanım kayıpları (2.7’de ayrıntılı olarak anlatılmıştır) sebebiyle düşüş gösterirler. Elektrot reaksiyonlarının termodinamiği, pil malzemeleri için en büyük önemi taşımaktadır. Tüm piller için genel bir termodinamiksel ifadede bulunacak olunursa (Gulbinska, 2014):

$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot E \quad (2.3)$$

1 mol için karşı elektrotun tabakalı yapısına giren ürünlerin (anotta yükseltgenme sonrası iyonlar) Standart Gibbs serbest enerjisi Eşitlik (2.3)’deki gibidir.

$\Delta G_r^0$ = Reaksiyonun standart Gibbs serbest enerjisi (Joule mol<sup>-1</sup>)

z= İyonun oksidasyon değeri (yükseltgenen anot malzemenin verdiği elektron sayısı)

F= Faraday sabiti (96,500 Coulomb)

E= Potansiyel fark (gerilim)

Tüm bu temel eşitlikler, her elektrokimyasal hücre için geçerli olmakla birlikte sadece piller için genel bir bilgi vermek amacıyla ortaya konulmuştur. Gerçek hayatta bir pil tasarlanırken, bu temel eşitliklerin yanısıra pek çok değişkenle birlikte (iç direnç, kapasitans, SEI reaksiyonları vb.) ele alınmalıdır ve ciddi mühendislik problemleri içeren bir alandır.

## 2.5. Pil Bileşenleri (Komponentleri)

Pilleri oluşturan bileşenler, bir elektrokimyasal hücreyi tamamlamak için gerekli ve her biri farklı bir işlev gören malzemelerdir. Piller, en az iki adet elektrot (anot ve katot), bir elektrolit ve iyon seçici geçirgen bir membrandan oluşmakla birlikte, temel prensiplere sadık kalınarak pek çok farklı mimariye sahip olabilmektedir.

### 2.5.1. Anot

Anot, bir pil sistemi için, deşarj anında yükseltgenmenin (oksidasyon) gerçekleştiği taraf olup (-) ile ifade edilir. Günümüzde kullanılan pillerin çoğunda anot için, düşük maliyeti ve bolca bulunması sebebiyle genellikle grafit-bazlı malzemeler tercih edilmektedir. Grafit, elektrolitle çok hızlı şekilde reaksiyona girdiği için özellikleri iyileştirilir (Thompson, 2017). Grafit anotlar tipik olarak 372 mAh g<sup>-1</sup>’lık bir spesifik kapasiteye sahip olmakla birlikte, yakın zamanda enerji depolama, EV ve çeşitli elektronik cihazların artan enerji yoğunluğuna ihtiyacına cevap verme konusunda yetersiz kalacakları öngörülmektedir (Zuo vd, 2017). Şimdiki grafit-bazlı anot malzemeler efektif şekilde optimize edilebilmektedir ve metal oksitler veya alaşım malzemeleri gibi anot malzemeleri dayanıklı değildir veya ekonomik olarak sürdürülebilir değildir. Bu

sebepten ötürü, ticari hücreler için batarya kapasitesi ve ömrünün artırılması üzerine Si/C kompozit malzemelere yönelim son dönemlerde artmıştır (Shen vd, 2018; Ignatev, 2016).

### 2.5.2. Katot

Bir pil hücresinde indirgenmenin olduğu kısım olan katot (+) ile gösterilir ve özellikle Li<sup>+</sup> iyon bataryalar için hayati öneme sahiptir (Meyers, 2012). Hava pilleri için katot oksijenin indirgenmesi olduğundan gaz difüzyon elektrotu (GDE) geliştirilebilir (elektrokatalizör katkılı yeni nesil nano karbon malzemeler gibi). Li<sup>+</sup> iyon pillerinde ise, karmaşık bir lityum bileşiği olan katot (ör: LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) deşarj profili, ömür ve maliyeti önemli ölçüde belirlemektedir (Fergus, 2010; Seckmeyer vd, 2012).

Çizelge 2.4, EV teknolojisinde kullanılan Li<sup>+</sup> iyon pil çeşitlerini, anot/katot kimyası, batarya geometrisi, enerji yoğunluğu, ürettiği potansiyel fark, kullanılan araç marka modeli kriterleriyle kıyaslamaktadır. Günümüzde kullanılan son teknoloji Li<sup>+</sup> iyon bataryaların anot ve katot malzemeleri bu tablodan görülebilir. Kullanılan kısaltmaların açıklamaları şu şekildedir:

LMO= Lityum mangan oksit (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

LFP= Lityum demir fosfat (LiFePO<sub>4</sub>)

NCA= Lityum Nikel kobalt alüminyum (LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>)

NMC= Lityum nikel mangan kobalt oksit (LiNiMnCoO<sub>2</sub>)

**Çizelge 2.4.** Bazı Li<sup>+</sup> iyon batarya üreticilerinin kullandıkları anot/katot kimyası, batarya geometrisi, fiziksel özellikleri, nominal voltaj, performansları ve kullanıldığı araçlar (Thompson, 2017).

Üretici	Kimya (Anot/Katot)	Kapasite (mAh)	Geometri	Nominal Voltaj (V)	Kütle (kg)	Hacim (lt)	Enerji Yoğ. (Wh lt <sup>-1</sup> )	Spesifik Enerji (Wh kg <sup>-1</sup> )	Kullanım
AESC	G/LMO-LNO	32,500	Lamina tabaka	3.75	0.79	-	317	157	Nissan Leaf
LG	G/NMC-LMO	36,000	Kese	3.75	0.86	0.49	275	157	Renault Zoe
Li-Tec	G/NMC	52,000	Kese	3.65	1.25	0.60	316	152	Daimler Smart
Li Energy Japan	G/LMO-NMC	50,000	Prizmatik	3.7	1.70	0.85	218	109	Mitsubishi i-MiEV
Samsung	G/NMC-LMO	64,000	Prizmatik	3.7	1.80	0.97	243	132	Fiat 500
Lishen Tainjin	G/LFP	16,000	Prizmatik	2.3	0.52	0.23	200	89	Honda Fit
Panasonic	G/NCA	3,100	Silindirik	3.6	0.048	0.018	630	233	Tesla Model S, X

### 2.5.3. Elektrolit

Düşük viskozite ve yüksek dielektrik sabitin arzulanacağı bir iyonik iletken olan elektrolit, elektronik yalıtım da sağlaması gereken bir bileşendir (Park vd, 2010). Elektrolitler, katı veya sıvı çözelti olarak bulunabilirler. Yükseltgenme reaksiyonlarının doğası nedeniyle, genellikle anot ve elektrolit arasında oluşan Katı Elektrolit Arayüzey (SEI) pasifize bir tabaka oluşturur (Aurbach vd., 2007; Rossmeisl vd., 2019). Neredeyse tüm pillerin ( $\text{Li}^+$  iyon, NiMH, metal-hava, Zn-MnO<sub>2</sub> vb.) kararlılığı bu duruma bağlıdır. Eğer, SEI tabakası yeterli pasivizasyonu sağlamazsa (çok inceyse veya defektler söz konusu ise), elektrolit moleküllerinin anot yüzeyine ulaşarak korozyona uğramasına sebebiyet verir. Buna karşılık olarak, SEI tabakası çok kalın olduğunda iyonik iletkenliğin düşmesi sebebiyle hücre iç direncinde istenmeyen miktarda bir artış meydana gelmektedir (Broussely, 2001).

Metal-hava bataryalarında kullanılan elektrolit cinsi, anotun türüne bağlıdır. Ticari olarak işitme cihazlarında kullanılan Zn-hava pillerde alkali (sulu) elektrolitler (genellikle KOH), Li-hava pilleri içinse sulu olmayan (aprotik) veya katı elektrolitler tercih edilmektedir. Günümüzde, yeni nesil piller için  $\text{Li}^+$  iyon bataryalarına öncülük eden çalışmalarıyla tanınan Goodenough, camsı katı elektrolitler üzerine çalışmalar yürütmekte ve bu elektrolitlerin gelecek vaad ettiğini savunmaktadır (Goodenough ve Youngsik, 2010).

### 2.5.4. Separatör (Membran)

Separatör (ayırıcı), anot ve katot malzemenin birbirine temasını engellerken iyonların serbest akışını sağlayan gözenekli ve ince bir membrandır (Orendorff, 2012). İyi bir separatörün, fazla ısınma halinde kısa devre gibi durumların önüne geçmek için termal kaçakları önleme ve kesme göstermesi arzu edilmektedir (Zhang, 2007). Özellikle sıvı elektrolitli sistemlerde separatörler büyük önem taşır. Her batarya kimyası için değişkenlik gösteren separatörler, genellikle polimerik mikroporoz bir yapıdan (poliolefin vb. gibi) oluşmakla beraber, dokuma olmayan separatörler (selüloz, PVA gibi), iyon değişim membranları (polipropilen, PTFE, polietilen vb. gibi), polimerik elektrolitler (polietilen oksit vb. gibi), katı iyon iletkenleri (%8 mol YSZ vb. gibi) gibi separatörler de vardır (Arora ve Zhang, 2004).

Bu çalışmada metal-hava pili teknolojisi hedef alındığı için PTFE (politetrafloroetilen) ve poliolefin membran tercih edilmiştir. PTFE'nin metal-hava pillerinde rağbet görmesinin en büyük sebebi çok yüksek temas açısı sebebiyle elektrolit ile sürekli etkileşim halinde ıslanmaması ve elektrolitin kurumasını engellemesidir.

## 2.6. Günümüz Pil Teknolojisi

Günümüzün pil teknolojisinin, primer piller ele alındığında alkalın hücrelerin söz sahibi olduğu; sekonder piller kanadında ise büyük ölçüde Lityum iyon piller tarafından domine edildiği söylenebilir.  $\text{Li}^+$  iyon pillerin yüksek spesifik enerji, kolay şarj özelliği, bakım istememesi ve 1000 döngüye kadar şarj edilebilmesi gibi pek çok avantajı vardır. Günümüzde, kullanılan mobil cihazlardan (cep telefonu, tablet, dizüstü bilgisayar) dijital kameralara, elektrikli iş aletlerinden medikal cihazlara kadar pek çok uygulamada  $\text{Li}^+$  iyon kullanılmaktadır.  $\text{Li}^+$  iyon teknolojisi, Çizelge 2.4'te gösterildiği gibi elektrikli araçlar (EV teknolojisi) için hala tek alternatif teknolojidir. Ayrıca, uydularda da tercih edilmektedir.

Pek çok araştırmacı günümüzde lityum-bazlı sistemler üzerine çalışmalar yürütmekte ve mevcut  $\text{Li}^+$  iyon teknolojisinin kapasitesinin artırılması için çaba sarf etmektedir. Ne var ki,  $\text{Li}^+$  iyon teknolojisinin pratikte ulaşabileceği maksimum kapasiteye (teorik kapasite) oldukça yaklaşmış ve  $\text{Li}^+$  iyon teknolojisi doyumluk kazanmaya başlamıştır. 1995 yılında yaklaşık 2500\$  $\text{kWh}^{-1}$  üretim maliyetine sahip olan  $\text{Li}^+$  iyon bataryalar, günümüzde 150 \$  $\text{kWh}^{-1}$ 'a kadar düşmüştür (Schmidt vd., 2017). Enerji kapasitesi, sürekli geliştirilen katot malzemeler ile 150 Wh  $\text{kg}^{-1}$ 'dan 350 Wh  $\text{kg}^{-1}$ 'a çıkartılmıştır. Teorik limit ise 600 Wh  $\text{kg}^{-1}$ 'dır (van Noorden, 2014).

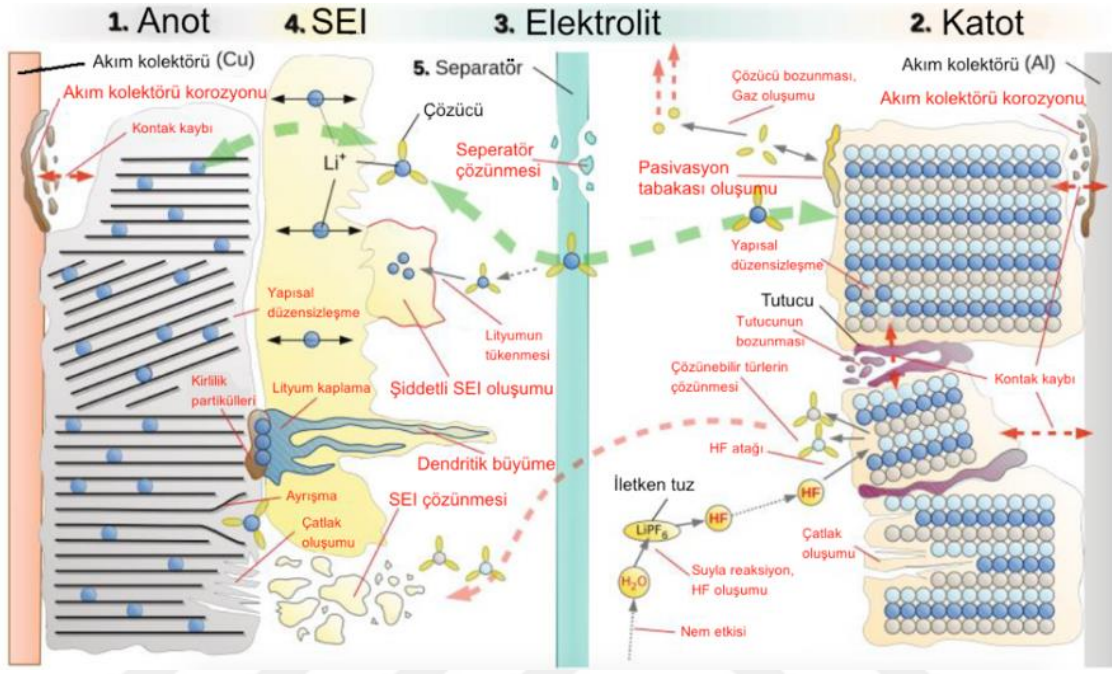
$\text{Li}^+$  iyona alternatif değişik konfigürasyonlarda farklı bataryalar tasarlanmaktadır, fakat bu araştırmalar genellikle TRL 4-5 seviyesinde kalmakta ve ticarileşmeleri uzun sürmektedir.

## 2.7. Pillerin Bozunum Mekanizmaları

Hiçbir batarya sonsuz kapasiteye sahip değildir. Primer bataryalar enerji kapasiteleri dahilinde belirli bir verimle potansiyel fark verirler ve daha sonra sönükleşerek biterler. Sekonder bataryalar ise, dışarıdan bir elektrik akımı ile yeniden şarj edilerek tekrar kullanılırlar. Fakat, bazı akış bataryaları ve yakıt hücreleri hariç (Sürekli beslemeli, elektrolit pompalı veya gaz beslemeli yakıt hücresi mantığıyla çalışanlar) –ki bu cihazlar için de bir ömür söz konusu olmaktadır– piller yeniden şarj edilseler de arayüzeyde gerçekleşen bazı reaksiyonlar sonucu sönükleşerek belli şarj döngüleri sonrası (ör: 500 döngü) kapasitelerinde düşme olur ve servis ömürlerini tamamlarlar. Dolayısıyla, batarya sağlığı (SoH) terimi, batarya endüstrisi için önemli bir kriter olup, toplam kapasitede azalma (veya iç empedansta artma) sonucu yüzde (%) cinsinden pilin ömrünü belirten bir terim olarak literatüre kazandırılmıştır.

Aktif elektrot malzemenin kaybı, arayüzey reaksiyonları sonucu oluşan oksit ve/veya karbonlu fazlar, iç empedansın artması (güç solması) gibi sonuçlar, sistemdeki kinetik direncin artmasına sebep olan çeşitli mekanizmalar ile açıklanmaktadır (Vetter vd., 2005; Schlasza vd.,

2014). Şekil 2.5, bir lityum iyon pili için, pil hücresi yapısındaki yaşlanma mekanizmalarını özetlemektedir (Schlasza vd., 2014).



**Şekil 2.5.** Lityum iyon piller için yaşlanma mekanizmalarının pil hücresinde şekilsel olarak özetlenmesi (Schlasza vd., 2014'ten alınmış ve yeniden düzenlenmiştir).

### 2.7.1. Korozyon

Elektrokimyasal süreçlerin söz konusu olduğu her sistemde gözlemlendiği gibi, piller için de korozyon oldukça önemli bir mekanizmadır. Sekonder bataryalar söz konusu olduğunda akım kolektörü olarak kullanılan iletkenliği yüksek metaller (Cu veya Al gibi) elektrolitle çok hızlı reaksiyona girerek bozunabilir (Şekil 2.5). Metal-hava pillerinde ise kullanılan kasa malzemesi (anot ve katot olmak üzere çift kapsül; genellikle paslanmaz çelik) anot tarafında korozyona uğrayabilir; buna karşı önlem olarak bazı üreticiler anot tozun bulunduğu kapsülün içini kaplamaya gitmektedirler.

Şekil 2.6, metalik malzemelerin korozyona uğradığında ne kadar ciddi sonuçlara sebebiyet verebileceğine işaret etmek için verilmiştir. Elektrokimyasal süreçlerde korozyonun ne şekilde ele alındığı Bölüm 4'te anlatılmıştır.



**Şekil 2.6.** Kaportası yanma sonucu tamamen korozyona uğramış bir otomobil.

### 2.7.2. Termomekanik etkiler

Termal genişleme farkları hemen her mühendislik malzemesinde önemli bir kriter olmakla birlikte, batarya teknolojisi için hayati önceliği bulunmasa da dikkat edilmesi gereken bir tasarım parametresidir. Tampon bölge olmalarından ötürü, özellikle separatörler (membran) için bozunma sürecinde termomekanik olayların etkisi olduğundan ötürü, Statik ve Dinamik Termomekaniksel Analizi üzerine çalışmalar yürütülmüştür (Love, 2011). Günümüzde kullandığımız ticari bataryaların çoğu ciddi bir mekanik etkiye maruz kalmazlar. Termomekanik etkilerse gerinimsel ve/veya morfolojik anlamda en çok arayüzeyleri etkilediğinden, membran teknolojisinin geliştirilmesi açısından kayda değer bir etki olarak göz önünde bulundurulabilir.

### 2.7.3. Dendritik büyüme

Dendritik büyüme, pillerdeki en önemli sorunların başında gelen bir kriter olarak değerlendirilmektedir (Xu vd., 2014). Özellikle  $Li^+$  iyon pillerde dendritik büyüme üzerine hassasiyet gösterilmiştir. Son yapılan çalışmalarda, dendritik büyümenin anot değil, elektrolit kaynaklı olduğu yönünde saptamalar mevcuttur (Tan ve Ryan, 2016). Metal-hava pilleri için de büyük önem arz eden bu mekanizmanın çözümlenmesi, metal-hava pillerinde şarj edilebilirliğin önünü açabileceği düşünülmektedir.

Dendritik oluşum, eriyik metalin hızlı katılaşması esnasında enerji olarak en kararlı olacağı kristallografik eksen boyunca yetersiz çekirdeklenmeden ötürü ağaç-benzeri kristallerin oluşumuna verilen isimdir. Pillerde bu durum, oldukça kompleks bir fenomen olmakla birlikte,

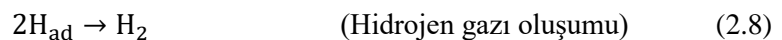
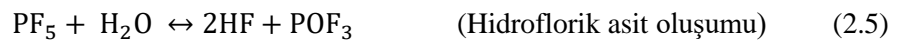
bataryanın kasasını delme veya arayüzeyde istenmeyen fazların oluşumuna sebebiyet vererek şarj transferine engel olabilmektedir.

#### 2.7.4. Kristallografik düzensizleşmeler

Uygulamalara yönelik olarak aksi arzu edilmedikçe (çeliğin sertleştirilmesi için dövme vb. yöntemlerle kristal hata oluşturma gibi üretim esnasında uygulanan işlemler, katı hal hard disklerdeki (SSD) sıcaklıkla tetiklenen martenzitik amorf $\leftrightarrow$ kristalin faz dönüşümü, yarı iletkenlerde kuantum kuyularında alan seçici kristallografik düzensizleştirmeler, elektrik alan altında kristalin düzene geçen sıvı kristal polimerler vb. hariç olmak üzere) çalışma esnasında kristal yapının korunması, hiyerarşik ve yapısal sistemler için (pil/bataryalar, termal bariyer kaplamalar, fren balataları, seramik kesici uç takımları vb. gibi) oldukça önemli bir önkoşuldur. Dolayısıyla, özellikle anot malzemede oluşacak herhangi bir kristal hata veya tercihli yönelme durumu, pilin performansını olumsuz yönde etkileyecektir.

#### 2.7.5. Kimyasal olaylar

Operasyon esnasında piller içerisinde sanılandan çok daha fazla ve kompleks kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Bunlardan bazıları pilin şarj veya deşarj esnasında gerçekleşmesi gereken reaksiyonlar olmakla birlikte, bazıları da istenmeyen reaksiyonlardır. İstenmeyen reaksiyonlar, voltaj ve akımda kararsızlık, performansta düşüş, pilin sönmüşlüğü vb. gibi sonuçlara sebebiyet verirler. Hatta bazı durumlarda batarya çok ısınır ve patlama ve çevreye zararlı kimyasal maddeler saçma gibi durumlarla karşılaşılabilir.  $\text{Li}^+$  piller için konuşulacak olursa, ciddi sorun arz eden kimyasal olayların başında iki tanesi ( $\text{HF}$  ve  $\text{H}_2$  oluşumu) gelmektedir (Strmcnik vd., 2018):



$\text{VB}_2$ -hava pilleri için yukarıda kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmediğinden,  $\text{Li}^+$  iyon veya  $\text{Li}^+$ -hava pillerinde olduğu gibi emniyet açısından ciddi bir risk söz konusu değildir.

#### 2.7.6. Arayüzey reaksiyonları (Parazitik reaksiyonlar)

Parazitik reaksiyonlar, kompleks hücre konfigürasyonunda şarj-deşarj reaksiyonlarının dışında gerçekleşen ve zamanla SEI oluşumunda büyük rol oynayan, istenmeyen reaksiyonlar olarak sınıflandırılabilir. Elektrot karbonatlaşması (2.7.8), bazı kimyasal olaylar (2.7.5) ve

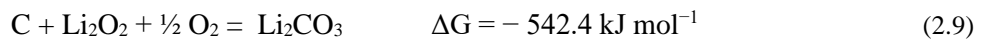
dendritik metal/metal oksit oluşumuna katkıda bulunan reaksiyonlar bu sınıfa girerler. Elektrot-elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen bu reaksiyonlar, pek çok değişkene bağlı olmakla birlikte oldukça kompleks fazlar oluşturabilirler.

### 2.7.7. Elektrot polarizasyonu

Metal-hava pilleri için konuşulduğunda, sınırlı oksijen difüzyonu sebebiyle gerilimde ani düşmeyi (voltaj çökmesi) izleyen akımdaki artış, elektrot polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektrot polarizasyonu, en yalın haliyle elektrot ve elektrot arayüzeyinde (SEI tabakası) elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu ile izole bariyerlerin oluşması ile bazı mekanik yan etkilerin söz konusu olduğu bir olgudur. Bu yan etkiler reaksiyon mekanizmaları, kinetik, korozyon ve metal birikmesini doğrudan etkilerler (Stern ve Geary, 1957).

### 2.7.8. Elektrot karbonatlaşması

Atmosferde %1 civarında (ve artmaktadır) bulunan CO<sub>2</sub> ve bazı çözünmüş gazlar hava pilleri için sorun arz etmektedirler. Kullanım esnasında hem GDE’de bulunan karbondan hem de bu gazlardan kaynaklı bazı tıkanmalar yaşanabilmektedir. Oksijenin, karbon yüzeylerde tersinir kemisorpsiyonu ile karbondan transfer edilen bir adet e ile indirgenmesi sonucu süperoksit (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) oluşur (Bryantsev vd., 2011). İdeal olarak O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> ile birlikte Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>’e orantısız (astokiyometrik) bir şekilde dönüşür. Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’in karbon ile indirgenmesi kendiliğinden oluşan bir reaksiyondur ve deneysel olarak Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oluşumu McCloskey vd. tarafından 2012 yılında onaylanmıştır:



### 2.7.9. Terleme

Piller operasyon esnasında pek çok çeşitli kimyasal reaksiyona uğramakla birlikte ortaya çıkan su buharı (H<sub>2</sub>O) terlemeye ve istenmeyen sızmalara yol açar. Bu durum, sadece pilin performansını düşürmekle kalmayıp, kimi durumlarda (elektrolit çözelti de su ile birlikte sızacağı için) devreye zarar verebilmektedir.

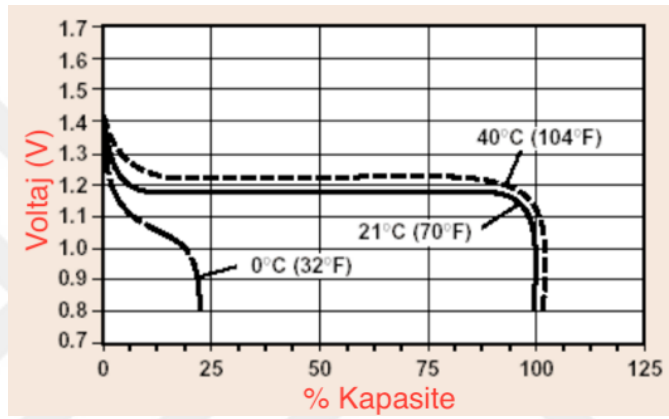
## 2.8. Metal-Hava Pillerinin Performanslarını Etkileyen Faktörler

Ortam koşulları, pillerin çalışma esnasındaki verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Pillerin enerji kapasitesi ölçülürken özellikle değişken sıcaklık değerleri tüm üretici firmalar için önemli bir parametredir. Bu sebepten ötürü, üreticiler optimum performans değerleri için belirli koşullar belirlemiştir. Örneğin, 0-40 °C sıcaklık aralığı, birçok batarya için çalışma aralığı olarak verilir.



### 2.8.1. Sıcaklık

Sıcaklıkla birlikte değişen performans, tüm pillerde olduğu gibi metal-hava pilleri için de oldukça önemli bir parametredir. Hatta, sekonder Li<sup>+</sup> iyon ve Ni-MH piller ile kıyaslandığında, metal-hava pilleri için çalışma sıcaklığının çok esnek olmadığı söylenebilir. Metal-hava pilleri, 20-40 °C arasında en optimum performansı sunarken (%100 kapasiteye yakın bir kullanıma olanak tanırken), 20 °C'ın altındaki sıcaklıklarda oldukça düşük bir performans sergilerler. Şekil 2.7, bu ilişkiyi özetlemektedir.



Şekil 2.7.50 saat deşarj hızında değişen sıcaklık değerleriyle (0 °C, 21 °C ve 40 °C) Zn-hava pillerin deşarj performansları (Duracell Zinc air Technical OEM verisi).

İzobarik şartlar altında bir reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi değişiminin sıcaklıkla olan ilişkisi, reaksiyonun entropi değişimi ile doğru orantılıdır ( $\Delta S_R$ ):

$$\left(\frac{\partial \Delta G_R}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\Delta S_R \quad (2.10)$$

$\Delta S_R$ , reaksiyonun entropi değişimi olarak tanımlanır. Yukarıdaki eşitlik (2.8), eşitlik (2.2) ile birleştirildiğinde, tersinir hücre voltajının sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

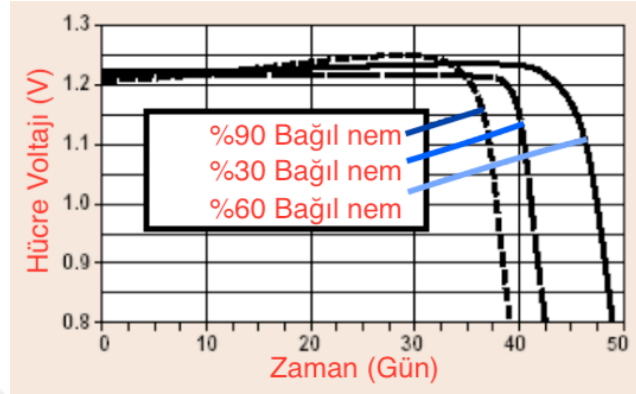
$$\left(\frac{\partial E_{\text{hücre,tersinir}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \frac{\Delta S_R}{nF} \quad (2.11)$$

Böylelikle, hücre performansının sıcaklıkla olan ilgisi termodinamiksel olarak ortaya konmuştur.

### 2.8.2. Nem

Bağıl nem, özellikle hava bataryaları için önemli bir kriterdir. Kullanım esnasında hava ile temasın sürekli olarak söz konusu olduğu metal-hava pilleri, havada bulunan su buharı ve CO<sub>2</sub>

gibi gazlara karşı hassastırlar. Şekil 2.8, Zn-hava pillerinin performanslarının bağıl nemle olan ilişkisini açıklamaktadır.



**Şekil 2.8.** Zn-hava pillerinin performanslarının bağıl nemle olan ilişkisi (Duracell Zinc air Technical OEM verisi).

### 2.8.3. Diğer faktörler

Hava pilleri için membranın  $O_2$  geçirgenliğinin, basıncın, irtifanın ve hava kirliliğinin sıcaklık ve nem gibi dış faktörler dışında performansı etkilediği düşünülmektedir. Bu kapsamda bu çalışma, katotun maruz kaldığı  $O_2$  miktarı üzerinde bir ön çalışmayı içermektedir.

## 2.9. Piller İçin Malzeme Seçimi

Pil teknolojisi için malzeme seçim aşaması, pek çok kriterin değerlendirildiği ve birbirini etkileyen birçok bileşenin söz konusu olduğu kritik bir aşamadır. Söz konusu işlemde her bir bileşen, kendi fonksiyonu çerçevesinde değerlendirilerek en optimum performansı sergileyen malzemelerin seçilmesi yolunda kapsamlı bir çalışmaya gidilmektedir ve bu çalışmalar uzun yıllar alabilir. Aşağıda pillerin temel bileşenleri için malzeme seçimlerinde dikkat edilmesi gereken unsurlar verilmiştir çizelge haline getirilerek verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Pil bileşenleri için malzeme seçiminde gözönünde bulundurulması gereken faktörler (Gulbinska, 2014; Arora ve Zhang, 2004; Crowther ve Salomon, 2012; Richter vd., 2009; Sahapatsombut vd., 2014; Xu, 2004'den faydalanılarak özetlenmiştir).

Bileşen	Beklentiler ve İstenilen Özellikler
<b>Anot</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek spesifik yüzey alanı (<math>m^2 g^{-1}</math>)</li> <li>• Yüksek şarj kapasitesi (<math>mAh g^{-1}</math>)</li> <li>• Elektrolitle uyumluluk</li> <li>• Yüksek korozyon direnci ve iletkenlik</li> </ul>
<b>Katot</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Halihazırda yükseltgenebilir/indirgenbilir bir iyonun varlığı</li> <li>• Şarj edilebilirlik söz konusu ise, anot malzemesiyle tersinir şekilde reaksiyona girmesi ve bu reaksiyonların kinetiğinin mümkün olduğunca hızlı olması</li> <li>• Yüksek şarj kapasitesi (<math>mAh g^{-1}</math>)</li> <li>• Tercihen yüksek potansiyel fark (ör: <math>Li^+</math> iyon için <math>&gt;3 V</math>)</li> <li>• İyi bir elektronik iletkenlik (tercihen metal)</li> <li>• Kararlılık, uygun maliyet, kolay bulunabilirlik</li> <li>• Hızlı <math>O_2</math> akısına imkân tanımak (Metal-hava pilleri için)</li> <li>• Çevre dostu olması</li> </ul>
<b>Elektrolit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek iyonik iletkenlik</li> <li>• Düşük viskozite</li> <li>• Yüksek dielektriklik</li> <li>• Geniş sıcaklık aralığında kararlılık ve diğer batarya bileşenlerine karşı yüksek inertlik</li> <li>• Yüksek parlama noktası (güvenlik açısından)</li> <li>• Çevre dostu olması</li> </ul>
<b>Separatör (membran)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yeterli mekanik mukavemet</li> <li>• Yüksek iyonik geçirgenlik</li> <li>• Yüksek hava geçirgenliği</li> <li>• Uygun porozite değeri (ör: <math>Li^+</math> iyon için %40)</li> <li>• Islatabilirlik</li> <li>• Elektrolit absorpsiyonu</li> <li>• Isıl kararlılık</li> <li>• Uyumlu elektrot arayüzeyi</li> </ul>

Elektrokimyasal bir hücre olarak pil, Şekil 2.5'te verilen kompleks bozunum mekanizmalarından minimum seviyede etkilenecek şekilde tasarlanması gerektiğinden, Çizelge 2.5'de verilen kriterle birlikte değerlendirilerek malzeme seçimi yapılmalıdır. Bu çizelge,  $Li^+$  piller için verilen bilgiler ışığında metal-hava pillerine de kısmen uyarlanabilir. Li-hava ve Zn-hava pilleri için anot, katot ve elektrolit için söz konusu problemler Çizelge 2.6'da özetlenmiştir (Choi ve Aurbach, 2016). Metal-hava pilleri için katot, oksijenin indirgenmesi ile ilgili olduğundan, ORR (Oksijen İndirgenme reaksiyonu) kinetiğini arttırmak öncelikli olarak hedeflenmeli ve bu doğrultuda GDE'ya çift fonksiyonlu elektrokatalizör katkısı yapılmalıdır (Chen vd., 2011; Cheng ve Chen, 2012; Cheng ve Scott, 2011; Hummelshoj vd., 2010; Imanishi vd., 2014; Jamesh, 2016; Lee vd., 2016; Gupta vd., 2016; Gupta vd., 2017). Bu konuya 4. Bölümde daha detaylı değinilmiştir. Ayrıca, bu çalışmanın da üzerinde durduğu hava debisinin oldukça kritik bir faktör olmasına istinaden, oksijen taşınımı için porozitenin düzenli bir difüzyon

sağlamasından ötürü yeni nesil grafen türevi malzemeler üzerine çalışmalarla kapasitenin de arttırılabileceği bildirilmiştir (Venkatesan vd., 2013).

**Çizelge 2.6.** Li-hava ve Zn-hava pilleri için katot, anot ve elektrolitte çözümlenmesi gereken problemler (Choi ve Aurbach, 2016).

Bileşen	Li-O <sub>2</sub> (sulu)	Li-O <sub>2</sub> (susuz)	Zn-O <sub>2</sub> (sulu)
Katot	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz separatör membranına duyulan ihtiyaç</li> <li>OER ve ORR katalizörlerine duyulan ihtiyaç</li> <li>LiOH ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presipitasyonu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz separatör membranına duyulan ihtiyaç</li> <li>OER ve ORR katalizörlerine duyulan ihtiyaç</li> <li>3.5 V üzerinde C ayrışması</li> <li>Reaksiyon ürünleri ile porların tıkanması</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz separatör membranına duyulan ihtiyaç</li> <li>OER ve ORR katalizörlerine duyulan ihtiyaç</li> <li>Elektrot soyulması</li> <li>Karbonatlar ile porların tıkanması</li> </ul>
Anot	<ul style="list-style-type: none"> <li>Li<sup>+</sup> iletken membran gereksinimi</li> <li>Güvenlik sorunları</li> <li>LiOH presipitasyonu</li> <li>Dendritik oluşum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Su ile korozyon</li> <li>Dendritik oluşum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dendritik oluşum</li> <li>ZnO pasivizasyonu</li> <li>Zn korozyonu ile H<sub>2</sub> oluşumu</li> </ul>
Elektrolit	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kısıtlı LiOH çözünürlüğü</li> <li>Buharlaşma</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek voltajlarda oksidasyon</li> <li>Buharlaşma</li> <li>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (süperoksit)e karşı dayanıksızlık</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Buharlaşma ve suyun elektrolizi</li> <li>CO<sub>2</sub> ile reaksiyon sonucu karbonat oluşumu</li> </ul>

## 2.10. Alternatif Pil Teknolojileri

Her ne kadar elektronik endüstrisi her geçen gün hızla değişse de pil teknolojisi bu gelişime paralel bir ivme gösterememektedir. Bu durumun çeşitli sebepleri vardır: yeni bir teknolojinin denenmesi ve standartlara uygun şekilde üretilmesinin önündeki problemler, arayüzey reaksiyonlarının mekanizmasının tayininin oldukça meşakkatli ve güç olması, güvenlik ve çevresel faktörler, şarj edilebilirlik verimi, vb. olarak sıralanabilir. Dolayısıyla, yeni bir pil mimarisi geliştirmek için yürütülen AR-GE çalışmaları uzun yıllar almakta ve çoğu zaman da istenilen başarı yakalanamamaktadır.

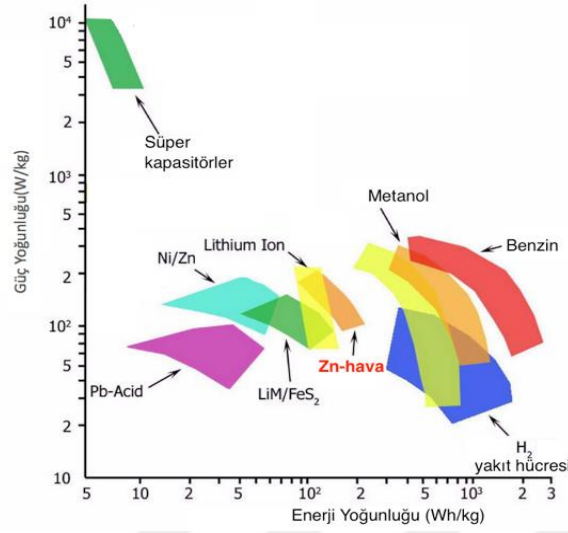
Her uygulama farklı bir ihtiyaca cevap verdiği için, pil çeşitleri de bu ihtiyaçlara yönelik olarak geliştirilmektedir. Metal-hava pilleri sürekli kullanımda ve düşük akımda en yüksek enerji kapasitesini sunan, Li<sup>+</sup> iyon piller şarj edilebilirlik ve şarj tutmanın önemli olduğu ve istenilen akım yoğunluğuna hızlı cevap verebilen, Pb-asit aküler kesintisiz güç kaynakları, yakıt hücreleri ise sahada kesintisiz enerjinin kritik önemde olduğu uygulamalar için üretilmiştir.

### 2.10.1. Hava pilleri

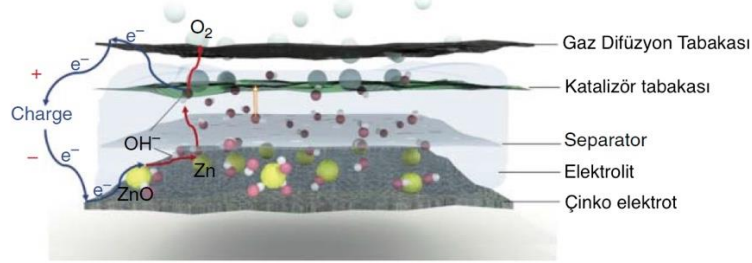
Yüksek enerji kapasitesine sahip bataryalardan metal-hava pili teknolojisi, birçok otorite tarafından Li<sup>+</sup>-iyon pil teknolojisinin tahtına oturabilecek potansiyelde değerlendirilmektedir (Li ve Dai, 2014; Gu vd., 2017; Cai vd., 2017; Li vd., 2013; Liu vd., 2018). Günümüzde halen primer (şarj edilmeyen, tek kullanımlık) olarak pazarlanan ve genellikle işitme cihazı pillerinde ticarileşmiş Çinko-hava (Zn-hava) pilleri, verimli bir şekilde şarj edilebilir hale getirildiğinde günlük yaşamımızı yeniden şekillendirecek bir gelecek vaad etmektedir (Mainar vd., 2016; 2018). Söz konusu yenilikler, pilot olarak EV (elektrikli araç), cep telefonları ve askeri telsizler gibi alanlarda primer piller olarak denenmiş ve azımsanmayacak ölçüde başarı sağlanmıştır (Goldstein vd., 1999). Enerji depolama cihazlarının (akü, batarya vb.) güç yoğunluğu (W kg<sup>-1</sup>) ve enerji yoğunluğu (Wh kg<sup>-1</sup>) bakımından değerlendirildiği Ragone grafiği ve değişik elementlerin hava pillerinin kütsel ve hacmen enerji yoğunluklarının Li<sup>+</sup> iyon pilleri ve benzinle ile kıyaslanması Şekil 2.9'da sunulmuştur.

Zn-hava pili teknolojisi, çalışma prensibi bakımından 1868 yılında Leclanché hücresinin geliştirildiği dönemde; ticarileşme anlamında 1932 yılında radyo ve tren yolu sinyalleri için kullanımına başlanmıştır. İşitme cihazları gibi yeni bir alanda faaliyete geçmesi 35-40 yıl öncesine dayanır (Wei vd., 2009). İşitme cihazları için, düşük akımlarda (~1.3 mA) stabil voltaj değerleri sunabilen (~1.2 V) ve şarj kapasitesi bakımından (mAh g<sup>-1</sup>), üretim maliyeti de göz önünde bulundurulduğunda en verimli sistemdir.

Şekil 2.10'da ve 2.11'de Zn-hava pili komponentleri açık ve kapalı pil olarak ayrıntılı şekilde sunulmuştur. Zn-hava pili sistemi, çinkonun anot olarak kullanıldığı ve bir elektrolit içinde disperse şekilde bulunduğu, indirgenmenin gerçekleştiği membranın O<sub>2</sub> ile katot görevi gördüğü ve aralarında plastik bir yalıtkanla iç içe kapatılan kovan halinde iki adet paslanmaz çelikten oluştuğu bir metal-hava pili sistemidir. Caramia ve Bozzini'nin 2014 yılında malzeme bilimi açısından oldukça farklı bir yaklaşımla ele aldıkları bu metal-hava pili sistemi, anot malzemesi olan çinkonun morfolojisi ve tane boyutu, kullanılan alkali elektrolitin (KOH) özellikleri, katot ve katota katkılanan elektrokatalizörlerin cinsi ve etkileri ve şarj edilebilirlikleri konusunda oldukça detaylı bir inceleme sunmaktadır. Li-hava pillerinin şarj edilebilirliği üzerine de yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Harding vd., 2012; Débart vd., 2008; Freunberger vd., 2011; Lim vd., 2014; Jung vd., 2012; Kumar vd., 2010; Li vd., 2016).

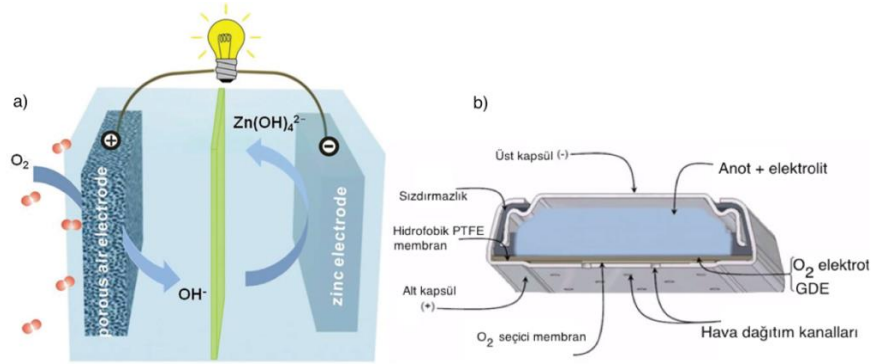


**Şekil 2.9.** Çeşitli enerji depolama cihazlarının Enerji/Güç yoğunluğu karşılaştırmasının benzin ve metanol ile yapıldığı Ragone grafiği (Tan ve Panda, 2010).

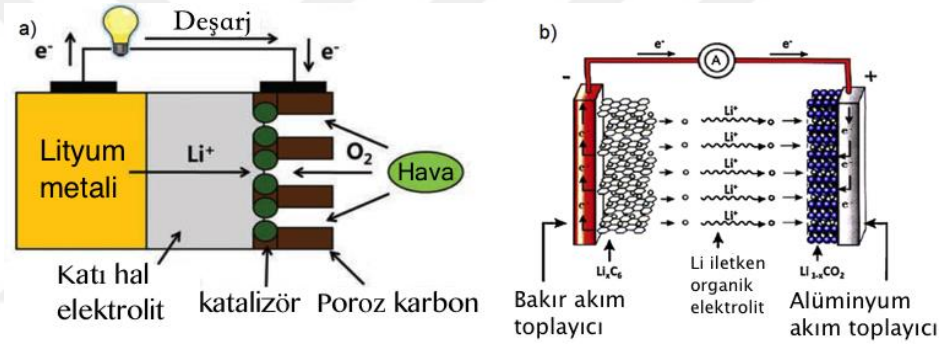


**Şekil 2.10.** Zn-hava pilinin şematik konfigürasyonu (Fu vd., 2017'den alınıp yeniden düzenlenmiştir.)

Şekil 2.12'de tipik bir metal-hava bataryası (Li) ve Li<sup>+</sup> iyon bataryasının çalışma prensipleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. 1996 yılında Miro Zoric şarj edilebilir Zn-hava pillerini, Abraham ve Jiang ise aynı yılda lityum metal anot ve karbon kompozit elektrota sahip, iletken bir Li<sup>+</sup> organik polimer elektrolit membranının olduğu şarj edilebilir Li-hava pilini sentezlemiştir. Li-hava pilleri için şarj/deşarj ömrünün verimli şekilde artırılması üzerine çalışmalar hala yoğun bir biçimde sürmektedir (Christensen vd., 2012; Tan vd., 2013).



**Şekil 2.11.** a) Alkali elektrolit kullanılan bir Zn-hava pilinin çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi (Li ve Dai, 2014); b) Ticari bir Zn-hava pili ve bileşenleri (<http://data.energizer.com/pdfs/zinc-air-prismatic-handbook.pdf> Son erişim tarihi: 18 Ocak 2019).



**Şekil 2.12.** a) Katı hal elektrolitli bir Li hava bataryasının çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi (Lee vd., 2011), b) Tipik bir Li<sup>+</sup> iyon bataryasının çalışma prensibi (Scrosati ve Garche, 2010).

Lityum metal, su ve neme oldukça duyarlı olduğundan ancak inert bir ortamda üretilebilir. Bundan dolayı Zn-hava veya VB<sub>2</sub>-hava gibi açık atmosferde birleştirilmeleri mümkün olmadığı gibi, sulu elektrolit ile direkt teması söz konusu olamayacağından çok farklı konfigürasyonlarda üretilmelidirler. Elektrolit olarak kullanılan çözelti hava pillerin karakteristik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Hava pilleri, çalışma mekanizmasının direkt olarak bağlı olduğu kullanılan elektrolitin fiziksel yapısı bakımından dört gruba ayrılmaktadır (Lee vd., 2011; Bryantsev vd., 2012):

- Tamamiyle katı elektrolit: Metal iyonun transferini sağlayan elektrolitin katı halde olduğu hava bataryalarıdır. Şekil 2.12.a'da bu tip hava pilleri şekilsel olarak gösterilmiştir.
- Sulu çözelti elektrolitli: Metal anot malzeme, sulu elektrolit ve hava katotundan oluşan batarya sistemleridir.

- c. Hibrit (Sulu olmayan-sulu çözeltili) elektrolitli: İyonik olarak iletkenliği olan cam-seramik bir membranın anot metalini su içerisinde stabilize etme mantığına dayalı olup, metal anot//katı elektrolit//iyonik iletken bir cam-seramik membran//sulu elektrolit//hava katotu gibi bir dizilime sahiptir (Wang ve Zhou, 2010).
- d. Sulu olmayan çözeltili (aprotik) elektrolitli:  $\text{Li}^+$  batarya sistemlerine benzer şekilde (Li tuzlarının aprotik çözücü içerisinde çözünmesi sonucu elektrolit vasıtası görmesi) metal tuzlarının söz konusu olduğu tip bataryalardır (Abraham ve Jiang, 1996).

Bunların dışında, sıvı metal kullanılan piller üzerine çalışmalar da yapılmıştır (Kim vd., 2013; Licht vd., 2013). Bu çalışmada, bugün aynı zamanda endüstri standartı olan 8 M KOH elektrolit çözelti kullanılmıştır. Dolayısıyla üretilen metal/hava bataryaları sulu çözeltili elektrolite sahip hava bataryaları sınıfına girmektedir. Hava pillerinde potansiyel anot malzemesi olarak Ca, Al, Na, Fe, Cd, Zn ve Li aday metaller arasında görülmektedir (Lee vd., 2011). Söz konusu alternatifler içerisinde Zn-hava bataryaları ekonomik açıdan güçlü bir potansiyele sahip olduğundan dolayı (nispeten basit üretim, çinkonun ucuz ve bulunabilir olması, sulu elektrolitlere ve neme karşı dirençli olması vb) duyma cihazlarında, İHA'larda ve Singapur'daki bazı yolcu otobüslerinde kullanılmıştır (Greencar, 2004). Değiştirilebilir bir anot kaseti ile mekanik olarak şarj edilebilir Zn-hava pilleri ile elektriksel olarak şarj edilebilen Zn-hava pilleri Caramia ve Bozzini tarafından 2014 yılında özetlenmiştir. Alüminyum hava bataryaları çinkodan daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olsa da alkali çözelti içerisinde alüminyumun korozyon direncinin daha düşük olması kısıtlayıcı bir faktör olmuştur (Sapkota vd., 2010). Geleneksel  $\text{Li}^+$  iyon bataryaların üç katı kadar pratik enerji yoğunluğuna sahip Li-hava bataryalarının üzerinde şarj/deşarj verimliliği üzerine ciddi çalışmalar sürdürülmektedir (He vd., 2012; Quick, 2010; Kumar vd., 2010; Kraytsberg ve Ein-Eli, 2011).

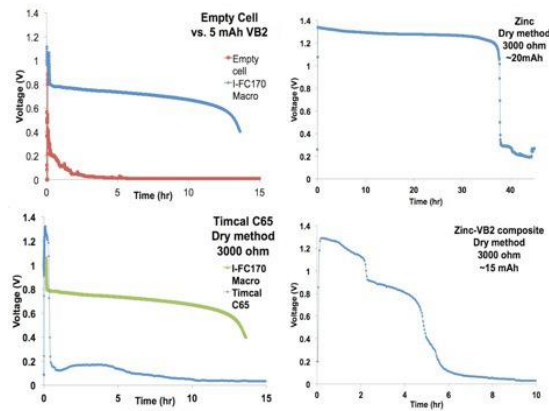
Zn-hava ve Li-hava pillerine alternatif olarak: Al-hava (Ryu vd., 2018; Elia vd., 2016), Ge-hava (Ocon, 2013), Ca-hava (Reinsberg vd., 2016), K-hava (Neng vd., 2018), Mg-hava (Zhang vd., 2014), Na-hava (Sun, 2012), Fe-hava (McKerracher vd., 2015) ve Si-hava (Durmuş vd., 2017) pilleri bugüne kadar önerilmiştir. Çizelge 2.7, metal-hava pillerini,  $\text{VB}_2$ -hava pilleri ile kıyaslamaktadır. Bu çalışmanın odak noktası olan  $\text{VB}_2$ -hava bataryaları, diğer pek çok metal-hava bataryası gibi geliştirilme aşamasında olan ve oldukça yeni sayılabilecek bir hava bataryası tipidir. Bu çalışmada,  $\text{VB}_2$ -hava pillerinin performansının, literatürde belirtilen (Rhodes vd., 2013; Stuart vd., 2013) mekanokimyasal alaşımlama yöntemiyle elde edilen  $\text{VB}_2$ 'e kıyasla yaş kimyasal yöntemlerle üretilen  $\text{VB}_2$ 'ün anot olarak kullanılmasıyla ne ölçüde değiştiği araştırılmıştır.



**Çizelge 2.7.** VB<sub>2</sub>-hava pillerinin bilinen diğer metal-hava pilleri ile performans açısından kıyaslanması.

Hava pili türü (Anot malzemesine göre)	Teorik spesifik enerji, O <sub>2</sub> ile birlikte (Wh kg <sup>-1</sup> )	Teorik spesifik enerji, O <sub>2</sub> hariç (Wh kg <sup>-1</sup> )	Hesaplanan açık devre voltajı (V)
Al-hava	2978	8131	1.2
Fe-hava	764	2044	1.28
Ge-hava	1480	7850	1.2-1.4
Ca-hava	2989	4180	3.12
K-hava	935	1700	2.48
Na-hava	1605	2260	2.33
Si-hava	4217	9036	1.6
Mg-hava	2789	6462	2.93
Zn-hava	1080	1350	1.65
Li-hava	3458	11,430	2.91
VB <sub>2</sub> -hava	5400	-	1.3

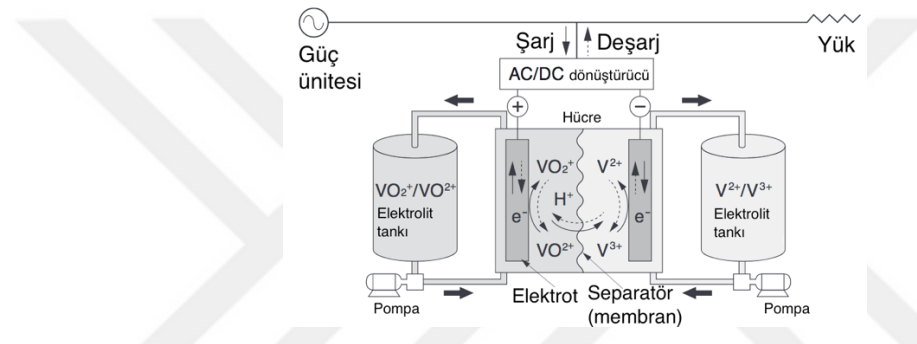
VB<sub>2</sub>/hava pillerinin elektriksel karakterizasyonuna dair söz konusu karakteristik özelliklerin tayininde büyük önem arz eden Deşarj/zaman grafiği karşılaştırmalı örneklerle Şekil 2.13'te verilmiştir (Licht vd., 2013). Bu değerler Deşarj/Coulombic verimlilik grafikleri ile beraber NI USB 6210 modülü (National Instruments) ve LabView yazılımı ile alınmış olup, teorik hesaplamalarla kıyaslanmasına dair veriler literatürde bulunmaktadır. Bu çalışmada bu verilerle bir kıyaslamaya gidilmiş ve deşarj-zaman grafikleri üzerinden Coulombic verimlilik hesabı yapılmıştır.



**Şekil 2.13.** Deşarj/zaman grafikleri: a) Boş hücrenin 5 mAh VB<sub>2</sub> ile kıyaslanması, b) Kuru yöntemle elde edilmiş Çinko-hava pili, c) Timcal C65 siyah karbon ile kuru yöntemle sentezlenen hücre, d) Çinko-VB<sub>2</sub> kompozit batarya.

### 2.10.2. Redoks akış bataryaları

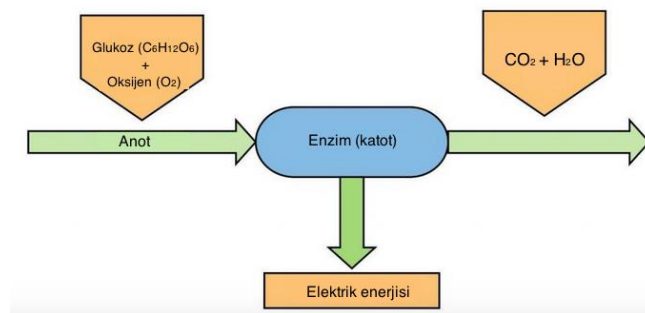
Büyük ölçekte enerji depolama ana amaç olmakla birlikte, yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için redoks akış bataryaları (RF), akılcı bir çözüm olarak gittikçe daha çok ilgi görmektedir. Temel olarak, vanadyum ( $V^{2+}/V^{3+}-VO^{2+}/VO_2^+$ ), krom ( $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ ) veya demir ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) gibi çok valanslı metallerin redoks reaksiyonları ile oluşan potansiyel farkla elektrolit beslendiği sürece sürekli enerji verirler. Şekil 2.14'te bir Vanadyum RF bataryası şematik olarak gösterilmiştir. En çok tercih edilen V-V sistemi için açık hücre voltajı ( $V_{oc}$ ) yaklaşık olarak 1.4 Volt ve teorik enerji yoğunluğu  $100 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'dir (Shigematsu vd., 2011).



Şekil 2.14. Vanadyum RF bataryanın temel çalışma prensibi ve konfigürasyonu (Shigematsu vd., 2011'den alıntılanıp yeniden düzenlenmiştir).

### 2.10.3. Biyobataryalar

Doğada tüm canlılar yaşamlarına devam etmek için glukozu parçalayarak belirli miktarda enerji üretirler ve biyobataryalar da bu durumun mimetik olarak pil teknolojisine uyarlanmış halidir. Anot ve katotta bazı enzimler veya mikroorganizmalar ile glukozun elektron ve protonlarına ayrıştırılması yoluyla belirli bir potansiyel fark yaratılması amaçlanır (Kannan vd., 2008). Şekil 2.15, bir biyobataryanın çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 2.15. Bir biyobataryanın çalışma prensibi (<https://www.elprocus.com/an-overview-of-bio-battery-working-principle-types-applications/>'dan alıntılanıp yeniden düzenlenmiştir).

#### 2.10.4. Isıl piller (Tapa pilleri)

Genellikle askeri amaçlı güdümlü füze sistemlerinde kullanılan bu piller, primer rezerv bataryaları sınıfına girmekte ve oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Güdümlü füzeler ve nükleer silahlar için uzun yıllar ilk tercih olmuş olan bu bataryalarda, oda sıcaklığında katı halde bulunan LiCl ve KCl karışımı bir elektrolit kullanılmaktadır. Isıl piller, geniş çalışma sıcaklık aralığı, uzun raf ömrü, raf ömrü boyunca bakım gerektirmeme, hızlı tetiklenme, kendi kendine tükenmeme, yüksek güvenilirlik, zorlu çevresel koşullara dayanıklılık ve yüksek enerji yoğunluğu gibi gereksinimlerin aynı anda karşılanmasının zorunlu olduğu askeri uygulamalar için, itki gücünün gerektiği uygulamalarda alternatifsiz bir teknolojidir denebilir (<http://www.sage.tubitak.gov.tr/tr/urunler/isil-pil>).

#### 2.11. Yakıt Hücreleri

Voltaik hücrenin keşfinden yaklaşık yarım yüzyıl sonra, *yakıt hücrelerinin babası* olarak kabul edilen William Robert Grove (1811-1896) “gazlı Voltaik batarya” olarak tanımladığı ilk yakıt hücresi konsepti ile enerji depolamada oldukça önemli bir adım atmış oldu. Yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibini gösteren pek çok deney gerçekleştiren Grove, 1842’de elektrotlardaki reaksiyonların reaktif gaz ile katı elektrota gazın difüze olabildiğini sağlayacak kadar ince olan sıvı tabakası arasındaki temas alanına bağlı olduğunu fark etti (“üçlü-faz sınırı; gaz, elektrolit ve elektrokatalizörün temas hali”, Dicks ve Rand, 2018). Schönbein’a, 1838’deki “yakıt hücresi etkisi”ni ortaya koymasına istinaden yapılan *yakıt hücrelerinin babası* atfı, ilk çalışan prototipi Grove’un yapmış olması nedeniyle tartışmalıdır (Dicks ve Rand, 2018).

Tüm bu olumlu gelişmelere rağmen, Jean Joseph Étienne Lenoir’in 1859 yılında ilk içten yanmalı motoru geliştirmesiyle beraber yakıt hücreleri sadece bilimsel bir çalışma alanı olarak kalmıştır. 2000’li yılların başında, artan mobilite ile ilgili olarak, pek çok farklı uygulama için enerji gereksinimi karşılamak üzere yakıt pillerine olan ilgi yeniden artmıştır.

Yakıt hücreleri, çalışma prensibi bakımından, oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan elektrik akımının enerji için kullanılmasına dayanmaktadır. Tam olarak yakıt hücrelerinin mantığını kavrayabilmek için her bir elektrotta meydana gelen reaksiyonları değerlendirmek gerekir (Carrette vd., 2000). Asidik elektrolit ele alındığında (sadece Grove tarafından kullanılan sistem olduğu için değil, aynı zamanda en basit ve ticari uygulamalarda hala en çok tercih edilen konfigürasyon olduğundan ötürü), anot tarafından hidrojen yükseltgenerek (HER) ve H<sup>+</sup> iyonları meydana getirerek elektron vermektedir:



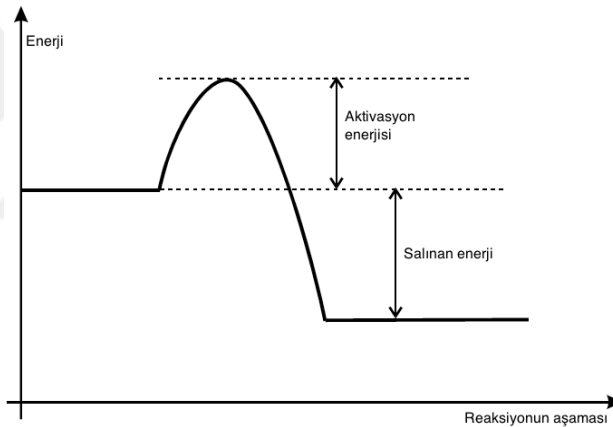
Katot tarafında ise, oksijen anot tarafından salınan elektronlar ve elektrolitteki  $H^+$  iyonları ile reaksiyona girmekte ve su oluşturmaktadır:



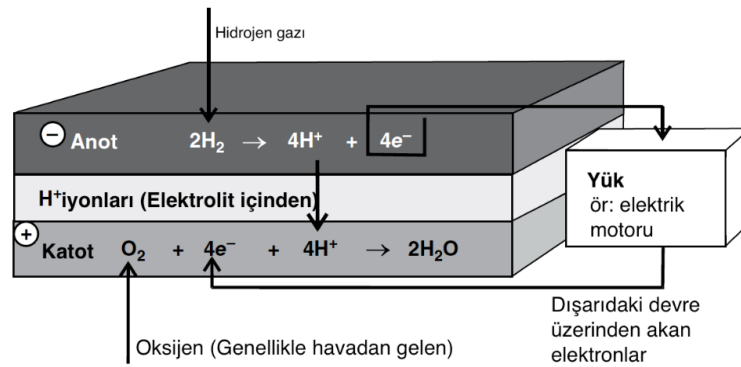
Böylelikle, net reaksiyon şu şekilde tanımlanmış olur:



Negatif elektrotta hidrojenin oksidasyonu belli bir kimyasal enerjinin açığa çıkmasına sebep olur, fakat reaksiyon sınırsız bir hızla ilerler; çoğu kimyasal reaksiyon gibi “klasik” enerji formunda bir davranış gösterir. Şekil 2.16, bu basit ekzotermik bir kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramını, Şekil 2.17 ise asidik bir elektrolitle çalışan bir yakıt hücresinin temel prensiplerini göstermektedir.



**Şekil 2.16.** Ekzotermik bir kimyasal reaksiyon için klasik enerji diyagramı (Dicks ve Rand, 2018’den alıntılanıp, yeniden düzenlenmiştir).



**Şekil 2.17.** Asidik bir elektrolitle çalışan bir yakıt hücresinin temel prensipleri (Dicks ve Rand, 2018, s:35’ten alıntılanıp, yeniden düzenlenmiştir).

Uygulama ve hammadde maliyetlerinin yanısıra, yakıt hücrelerinin iki temel problemi mevcuttur:

- Özellikle ORR göz önünde bulundurulduğunda düşük reaksiyon hızı.
- Hidrojenin depolanma problemi ve her zaman kolay erişiminin sağlanamaması.

Yukarıda belirtilen iki kritik faktörün birincisi, metal-hava pillerinde de olduğu gibi düşük akım ve güç üretmelerini doğrudan etkilemektedir. Çizelge 2.8’de temel yakıt hücresi türleri ve çalışma prensipleri özetlenmiştir.

**Çizelge 2.8.** Temel yakıt hücresi türleri, çalışma prensipleri ve uygulama alanları (Dicks ve Rand, 2018).

Yakıt Hücresi tipi	Hareketli iyon	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Yakıt türü	Uygulama alanları ve örnekler
Alkalın (AFC)	OH <sup>-</sup>	50-200	Saf H <sub>2</sub>	Uzay araçları (Apollo, Shuttle)
Proton-değişim membran (PEMFC)	H <sup>+</sup>	30-100	Saf H <sub>2</sub>	Araçlar ve mobil uygulamalar
Direk Metanol (DMFC)	H <sup>+</sup>	20-90	Metanol	Düşük güç gereksinimi olan portatif elektronik sistemler
Fosforik asit (PAFC)	H <sup>+</sup>	220	H <sub>2</sub> (düşük S, düşük CO <sub>2</sub> )	Pek çok 200 kW’lık CHP* sistemi
Eriyik karbonat (MCFC)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650	H <sub>2</sub> , çeşitli hidrokarbon yakıtlar (kükürtsüz)	MW kapasiteye kadar küçük-orta ölçekli CHP sistemi
Katı oksit (SOFC)	O <sup>2-</sup>	500-1000	Saf olmayan H <sub>2</sub> , çeşitli hidrokarbon yakıtlar	2 kW’dan MW değerlerine kadar bütün CHP sistemleri

\*CHP = Birleşik ısı ve güç

## 2.12. Pil Tasarımında Önemli Kriterler ve Beklentiler

Pil teknolojisi, geliştirilmesi oldukça meşakkatli bir teknoloji olmakla beraber, ciddi mühendislik problemleriyle kuşatılmış bir alandır (Etacheri vd., 2011). Dolayısıyla, yeni pil mimarisi geliştirmekte pek çok değişken ve kriter (Çizelge 2.5’de değinildiği gibi) söz konusudur. Bu kriterler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Yüksek enerji kapasitesine sahip bir anot malzeme,
- Uyumlu ve kararlı bir SEI tabakası,
- Kararlı ve yüksek iletkenliğe sahip bir elektrolit,

- d. Sağlam ve uzun ömürlü bir membran,
- e. Uygun maliyetli ve yüksek şarj kapasitesine sahip katot malzeme.

Hava pilleri için yukarıda belirtilen kriterlerden kritik olanları önem sırasına göre sıralamak pek mümkün değildir. Fakat bu çalışma öncelikli olarak enerji kapasitesinin arttırılmasını (mAh cinsinden) hedef aldığından yukarıda belirtilen kriterlerden ilki olan yüksek enerji kapasitesine sahip anot malzemelerin kullanılması açısından VB<sub>2</sub>'ün potansiyeli değerlendirilmiştir.

Pillerin bazı önemli karakteristik özelliklerine değinilecek olursa (Simpson, 2011):

- Amp-saat kapasitesi (Ah g<sup>-1</sup>): En önemli kriterlerin başında gelmektedir. 1 saat boyunca bataryanın EOL (veya EODV; kullanım ömrünün tek çevrimde tamamlandığı voltaja) düşmeden önce üretebileceği akım miktarına karşılık gelmektedir. Başka bir deyişle, hücrenin depolayabildiği şarj yoğunluğudur.
- Orta nokta voltajı (MPV): Hücrenin nominal potansiyel farkı; bataryanın tüm enerjisinin %50'sine kadar deşarj olduğunda ölçülen voltaj (Volt cinsinden).
- Eşdeğer Seri Direnç (ESR): Hücrenin maksimum akımını belirleyen iç direnç (Ohm cinsinden).
- Kesme voltajı (V<sub>cutoff</sub>): Pilin tamamıyla boşalmadığı halde hücreyi korumak için voltajın MPV'nin altına indiği zaman pili korumaya alma amaçlı tamamen boşaldığı kabul edilen potansiyel. Genellikle nominal voltajın yaklaşık olarak %80'ine karşılık gelmektedir.
- Enerji yoğunluğu (Gravimetrik olarak Wh/kg, volümetrik olarak Wh L<sup>-1</sup>): Hücrenin depoladığı enerji miktarı.
- Güç yoğunluğu (Gravimetrik olarak W kg<sup>-1</sup>, volümetrik olarak W L<sup>-1</sup>): Hücreden birim zamanda çekilebilecek güç (maksimum akımla yakından ilgili olup, yüksek güç gerektiren uygulamalarda karşılık gelen gücü sağlayabilme kapasitesi olarak adlandırılabilir).
- Şarj durumu (SoC): Bataryanın doluluk oranı, şarj durumu. %100 tam şarj olmuş bir bataryayı ifade ederken, %0 boşalmış bir bataryadır.
- Sağlık durumu (SoH): Pil sağlığını ifade eder; %100 sağlıklı bir pil tam kapasite kullanılabilirken, bu oran düştükçe pilin şarj kapasitesi de (mAh g<sup>-1</sup> cinsinden) tam şarj olduğunda dahi düşmektedir.
- Maksimum akım (Peak current): Hücrenin sağlayabildiği maksimum akım değeri (Amper cinsinden) gibi terimler sıralanabilir.

### 3. METAL BORÜRLER

#### 3.1. Bor

Borun element olarak 30 Haziran 1808 yılında Fransız grup Joseph Louis Gay-Lussac – Louis Jacques Thénard ve İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bağımsız olarak keşfinden sonra, bir asır boyunca bor ve bor bileşikleri düşük saflıkta ve amorf malzemeler (veya çok düşük kristalize olmuş) olarak çalışılmıştır. Weintraub'un 1909 yılında  $BCl_3$ 'ü  $H_2$  ile elektrik ark kullanarak indirgemesi ile yüksek saflıkta kristalize bor örnekleri elde etmesi ile bor bileşiklerine artan ilgi, metal borürleri 1950-60'lı yılların önemli çalışma konularından birisi haline getirmiştir (Matkovich, 1977).

Dünya üzerindeki bor üretimi Türkiye ve Amerika Birleşik Devletleri tarafından domine edilmekte ve Dünya üzerindeki toplam borat rezervinin %90'ı Türkiye, Rusya ABD ve Arjantin'de bulunmaktadır (Helvacı ve Alonso, 2000). Türkiye'deki önemli bor rezervleri, Bigadiç, Emet ve Kırka'da bulunmaktadır. ABD'de ise Kaliforniya'nın Mojave çölü boraks ve kernit kaynağı olduğu, Ölüm Vadisi'nde de sınırlı miktarda kolemanit yatağı olduğu belirtilmiştir (Kistler ve Helvacı, 1994).

Bor bileşikleri, bor atomunun kendine özgü elektronik yapısının doğasından dolayı çeşitli kompozisyon ve yapılarla karakterize edilir. Eşleşmemiş bir elektronun varlığı ile borun üçlü bağ yapabilme fonksiyonuna sahip olması değişken kararlılıkta bir seri elektronik konfigürasyon olasılığını ortaya çıkarmaktadır. Bu sebepten, bor bileşikleri geniş bir yelpazede ele alındığında, değişken fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahip bir bileşik grubu olmakla beraber birbirinden farklı (termomekaniksel, yapısal, askeri, enerji, nükleer, elektrik-optik, tribolojik vb. gibi) kullanım alanları için önemli bir potansiyel sergilemektedir. Bor bileşikleri ve bor içeren fazlardaki en büyük sıkıntılardan biri kontaminasyon kontrolü olduğundan, özellikle yüksek borürler ( $TMB_x$ ;  $x \geq 2$ ) için bor kimyasının tam olarak anlaşılması hala ciddi bir problemdir (Matkovich; 1977).

Terminoloji olarak *borat* lar, “borik asitin esterleri veya tuzları; radikal  $B_2O_3$  içeren bileşikler” olarak tanımlandığından (Bates ve Jackson; 1987), metallerin bor ile yaptıkları bileşikleri ( $TM_xB_y$ ;  $TM$ =Geçiş metali) *metal borür* olarak tanımlamak daha isabetli bir adlandırma olacaktır. Dolayısıyla, bu çalışmanın konusu olan  $TM_xB_y$ 'ler *geçiş metali borürü*, odak noktası olan  $VB_2$  de *vanadyum diborür* olarak adlandırılmıştır. Termomekanik özelliklerin tayininden farklı olarak,  $VB_2$ 'ün sentezi ve elektrokimyasal davranışına bağlı olarak elektrik enerjisini

depolamadaki potansiyeli üzerine yoğunlaşmıştır. Metal borürlerin elektronik yapısı, bağ yapısı, iletkenliği ve kristal kimyasına ait detaylı literatür çalışmaları sunulmuştur.

### 3.2. Metal Borürler

Metal borürler, 1960'lerden bu yana genellikle refrakter borürler olarak UHTC (Ultra Yüksek Sıcaklık Seramikleri) sınıfında değerlendirilmiş, refrakter ve nükleer uygulamalarda kullanım alanı edinmiştir (Matkovich, 1977). Yüksek sıcaklık malzemeleri kapsamında termomekanik çalışmalara büyük ölçüde yön veren ve metalik karakter gösteren geçiş metali borürlere olan ilgi son 10 yıl içerisinde yeniden artış göstermiştir; biyomalzemeler, uzay ve havacılık sektörü, termoemiyon tabancalar gibi çeşitli uygulama alanlarındaki potansiyeli üzerine tartışmalar artmıştır.

Geçiş metali borür malzemeler, sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığı, sertlik, Elastisite Modülü, Bulk Modülü, süperiletkenlik gibi üstün mekaniksel, termokimyasal ve elektriksel özellikler nedeniyle ilgi çekmektedir. Bunlar içerisinde lantanit serisinin oluşturduğu nadir toprak elementi borürler ( $GdB_6$ ,  $LaB_6$ , vb.) uzun yıllardır termiyonik uygulamalarda kullanılmakla beraber mekanik özellikleri diğer birçok ileri mühendislik alanı için de gelecek vaad etmektedir. Bunların başında (UHTC) ultra yüksek sıcaklık seramikleri, düşük sürtünme yüzeyleri (tribolojik), nükleer uygulamalar, hafif zırhlar ve refrakter malzemeler gibi uygulamalar gelmektedir.

#### 3.2.1. Borür yapıların eldesi

Endüstriyel boyutta genellikle pirometalurjik doğası olan metal borür ve bor karbür ( $B_4C$ ) malzeme sentezi, oksitlerin karbotermik indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Bu reaksiyonlar endotermiktir ve genellikle  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde gerçekleşirler. Fakat pek çok farklı sentez yöntemi metal borürler için söz konusudur. Bu yöntemler Çizelge 3.1'de özetlenmiştir (Akopov vd., 2017).

Literatürde  $VB_2$ 'ün sentezi konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır: katı hal tepkimeleri, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), vanadyum ve borun mekanokimyasal olarak aktive edilmesi veya  $V_2O_3$ ,  $NH_4VO_3$  gibi vanadyum kaynaklarının borla borotermal reaksiyonu ile  $VB_2$  sentezlemenin mümkün olduğuna dair çalışmalar vardır (Licht vd., 2008; Yeh ve Wang, 2011; Shi vd., 2004; Wei vd., 2015; Friedrich vd., 2011). Söz konusu yöntemler genel hatlarıyla ele alınacak olursa, dört farklı yöntem öne çıkmaktadır: i) Mekanokimyasal yöntem, ii) Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentez (SHS), iii) Karbo/borotermal reaksiyonlar ve iv) katı hal reaksiyonu (Wang vd., 2010; Yeh ve Wang, 2010;



Shi vd., 2004; Amirsardari vd., 2015; Wei vd., 2015; YaDong vd., 2012; Makarenko vd., 2015; Gillan ve Kaner, 1996). Daha önce yürütülen metal borür/hava pili çalışmalarında, bu yöntemler içerisinde mekanokimyasal yöntem, hem düşük sıcaklıklarda malzeme üretimine imkân tanması, hem de nispeten daha az karmaşık bir yöntem olması sebebiyle genellikle tercih edilmiştir (Licht vd., 2007).

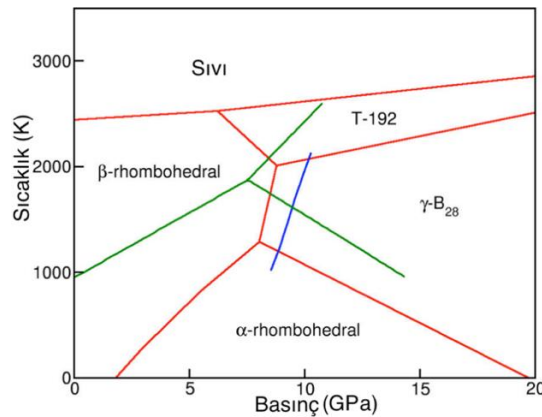
**Çizelge 3.1.** Metal borürlerin sentezlenmesinde kullanılan yaygın bazı teknikler.

Yöntem	Reaksiyon
Elemental metal ve borun reaksiyonu	$xTM + yB \rightarrow TM_xB_y$
Karbotermal indirgeme	$TMO + B_2O_3 + 4C \rightarrow TMB_2 + 4CO$
Borokarbotermal indirgeme	$TMO + B + C \rightarrow TMB + B_xO_y + CO$
Bor Karbürün metal oksitleri indirgemesi	$TMO + B_4C \rightarrow TMB + CO$
Metal oksitlerin borotermlal indirgenmesi	$TMO + B \rightarrow TMB + B_xO_y$
Metal oksitler ve bor karışımının metalotermlal indirgenmesi	$TMO + B_2O_3 + Al (Mg, Ca, Si, Na, K) \rightarrow TMB + Al(Mg, Ca, Si, Na, K)_xO_y$
Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	$TMCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow TMB_2 + nHCl$
Eriyik karışımların elektrolizi	
Katı hal sentezi	$MgB_2 + TM(Cl)_n \rightarrow MgCl_2 + TMB_n$

Mekanokimyasal yöntemde saf vanadyum metali, saf bor metali ile stokiometrik oranda argon ortamında bir glove box içerisinde karıştırılıp değirmen kavanozuna konmaktadır ve gezegensel değirmende 600 devirde 4 saat boyunca öğütüldükten sonra soğuması beklenmektedir (Licht vd., 2013). Son zamanlarda gittikçe popülerleşen SHS yöntemi, yine benzer şekilde saf vanadyum metali ve amorf borun kullanılması ile yürütülmekte olup, öğütme kısmında bazı yanıcı kimyasallar ilave edilmektedir. Daha sonra %50 oranında yoğunluk kazandırmak için presleme gerçekleştirilir ve belirli reaksiyon ilerleme hızlarında ( $mm s^{-1}$ ) peletler ısıtılarak değişik kompozisyonlarda  $V_xB_y$  elde edilir (Yeh ve Wang, 2011). Borotermlal indirgenme reaksiyonları

için, argon ortamında  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 'ın amorf bor ile 900-1000 °C sıcaklık aralığında NaCl/KCl kullanılarak veya kullanılmadan tepkimesi ile 300 nm'den küçük  $\text{VB}_2$  taneleri oluşturulduğu rapor edilmiştir (Wei vd., 2015). Shi vd. ise 650 °C'da katı hal reaksiyonu ile nanokristalin  $\text{VB}_2$  elde ettiklerini öne sürmüşler, sürecin otoklav içerisinde  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  ve Mg ile yürütüldüğünü belirtmişlerdir. Bunların dışında Metal Ark Ergitme (MAM) ve elemental karbon kullanılarak uygulanan karbotermal yöntemler de mevcuttur. Bu yöntemlerin tümü göz önünde bulundurulduğunda hepsinin kendisine özgü avantaj/dezavantajları bulunmakla birlikte, bu çalışma kapsamında homojen ve nano boyutta üretim için uygun olan jel yöntemi hem laboratuvar şartlarında uygulama kolaylığı hem de sofistike cihaz gereksiniminin olmadığı bir yöntem olduğu için (Danks vd., 2016) tercih edilmiştir. Karbotermal ve borotermal indirgeme, pek çok farklı malzeme sentezi için üzerinde oldukça yoğun çalışılmış bir konudur (Guo vd., 2016; Orlandi vd., 2017; Ran vd., 2010; Halman vd., 2007; Kononov vd., 2008).

Bu çalışmada, metal borürlerin sentezi için bir yaş kimyasal yöntem olan jel metodu seçilmiş ve vanadyum diborür sitrik asit ve tartarik asit ile birlikte jelleşme sağlanan kısaç (şelat) bir yapıdan üretilmiştir. Literatürde mekanokimyasal yöntem ile üretilen  $\text{VB}_2$  hammaddesi ile spesifik yüzey alanı ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), kristalit boyutu (nm), tane yapısı gibi yapısal/morfolojik farklılıklar ve bu farklılıkların nihai pil performansı üzerine etkisi karşılaştırılarak bu çalışma kapsamında jel yöntemi ile üretilen  $\text{VB}_2$ -hava bataryalarının genel pil özelliklerinin (kapasite, Coulombic verimlilik ve oksidasyon mekanizması) belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada borun kararlılığı ve yüksek sıcaklıktaki dönüşümleri oldukça önemli olduğundan, Şekil 3.1'de sıcaklık ve basınca göre oluşabilecek yapıların fikir vermesi açısından bora ait faz çizgesi sunulmuştur.



**Şekil 3.1.** Elemental bora ait faz çizgesi (Ogitsu vd., 2013'den alıntılanıp yeniden düzenlenmiştir).

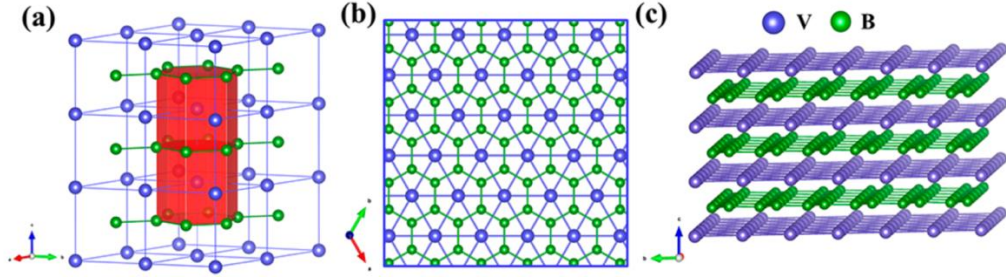
### 3.2.2. Vanadyum

İsmi, İskandinav mitolojisinde güzellik ve doğurganlık Tanrıçası olan Vanadís (Freyja)'den alan vanadyum, ilk olarak 1801 yılında Andrés Manuel del Río tarafından Meksika'da keşfedilmiş; bir çok tuzunun ısıtma sonrası kırmızıya dönmesi sebebiyle *eritronyum* (Yunanca "kırmızı" manasına gelen *έρυθρόν*) adı verilmiştir. 1830 yılında Nils Gabriel Sefström tarafından klorürleri elde edildikten sonra vanadyum ismini almış ve 1867'de Henry Enfield Roscoe saf olarak eldesini gerçekleştirmiştir. Orta-sert, işlenebilir, gümüşümsü gri (maviye çalan) renkte, atom numarası 23 olan bir d-grubu geçiş metalidir (Cintas, 2004). Elektriksel olarak iletken, termal olarak yalıtkan bir metaldir. İyi bir korozyon direnci sergilemekle birlikte, oda sıcaklığında da alüminyum gibi üzerinde oksit tabakası oluşturarak, 660 °C'da oksidasyona uğrar (Holleman vd., 1985).

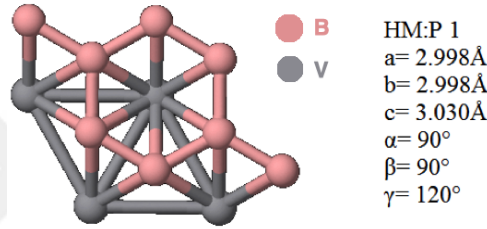
Genellikle paslanmaz çelik alaşımlarında veya yüksek hız çeliklerinde kullanılmakla beraber,  $V_2O_5$  gibi oksitleri katalizör olarak rağbet görmektedir (Moskalyk ve Alfantazi, 2003; Langeslay vd., 2018). Sulu çözeltisinde vanadyum iyonlarının farklı oksidasyon değerlikleri sebebiyle vanadyum redoks bataryalarında bir akış bataryası olarak kullanılmaktadır (Joerissen vd., 2004).

### 3.2.3. Vanadyum diborür ( $VB_2$ )

$TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $MnB_2$ ,  $CrB_2$  gibi, kristal yapı olarak  $AB_2$  ailesinin bir üyesi olan  $VB_2$ , (AHAH.....) yığılım dizisi göstermekte olan bir metal borürdür. 2750 °C ergime noktasına sahip olmakla birlikte, yaklaşık olarak 577 GPa Elastisite Modülüne sahip olduğu bildirilmiştir (Wang vd., 2018). Termomekaniksel özelliklerinin yanısıra, yapılan ölçümlerde metalik malzemelere oldukça yakın elektriksel iletkenlik özellikleri gösteren ( $\rho=4.1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ;  $\sigma=243.9 \text{ S cm}^{-1}$ ; ölçülen değer)  $VB_2$ , yapı içerisinde tüm yönlerde elektrot transferine imkân tanımaktadır (Wang vd., 2018). Pil teknolojisine entegre edilmek istenen  $VB_2$ 'ün elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal hücrelerde kullanılan yüksek iletkenliğe sahip grafitik karbonun ( $0.3\text{-}2.0 \text{ S cm}^{-1}$ ) oldukça üzerindedir (E. Frackowiak, 2007).  $VB_2$ 'ün kristal yapısı Şekil 3.2 ve 3.3'te gösterilmiştir.

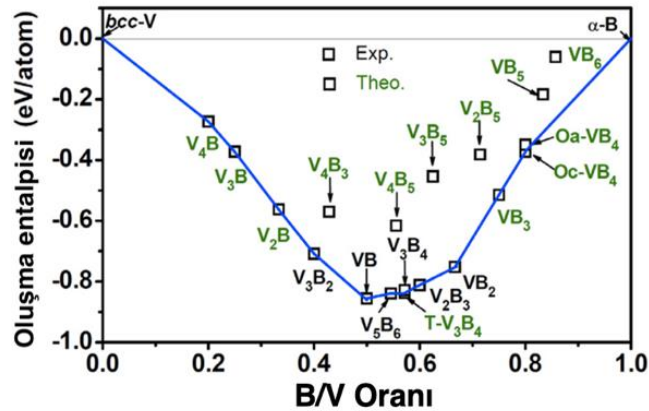


**Şekil 3.2.**  $VB_2$ 'ün kristal yapısı: (a) hekzagonal  $VB_2$ 'ün bir polihedron ile görseli; (b)  $(001)$  yönünde ( $z$  ekseninde)  $VB_2$  kristallerinin balpeteği dizilişinin görseli; (c)  $(100)$  yönünde ( $x$  ekseninde) vanadyum metali ve bor tabakaları (Wang vd., 2018'den alınmıştır).

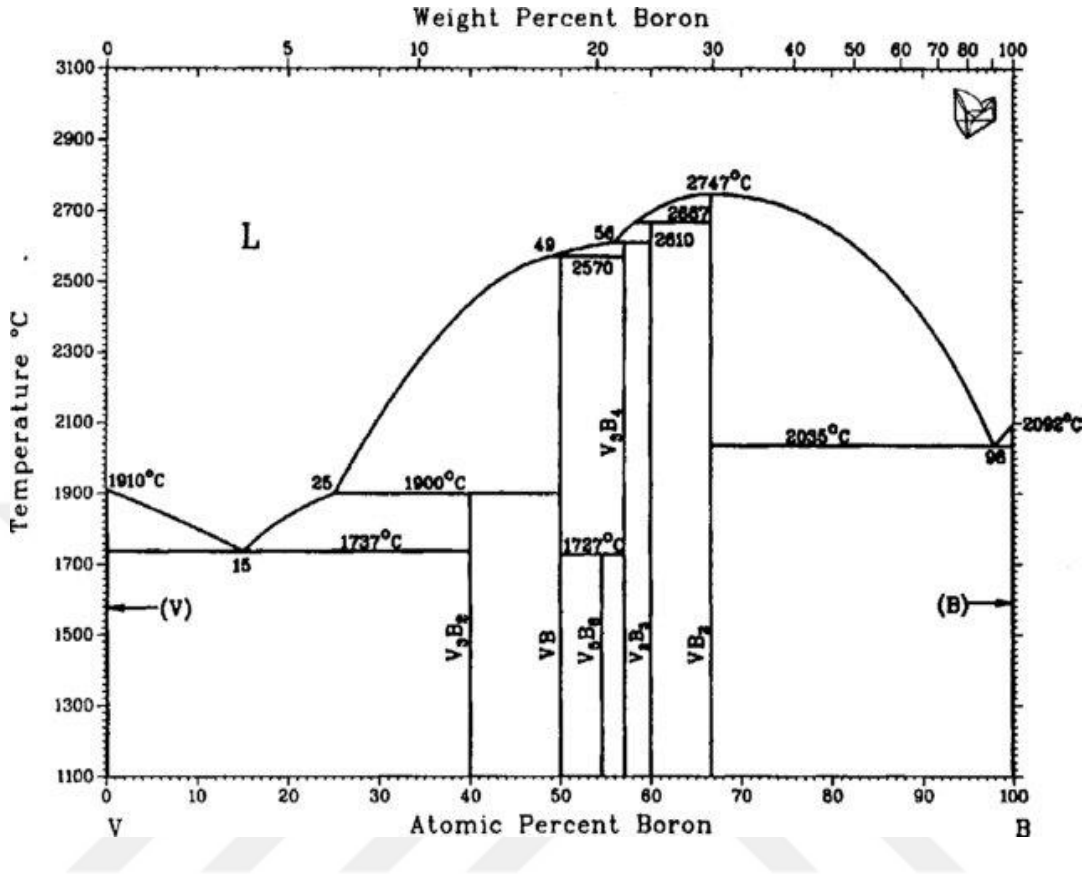


**Şekil 3.3.**  $VB_2$ 'e ait birim hücre (materialsproject.org'dan alınmıştır).

Şekil 3.5'te metal borürlerden pil teknolojisinde kullanıma uygun olan  $VB_2$ 'ün içinde bulunduğu V-B bileşiklerini teorik olarak gösteren faz diyagramı sunulmuştur (Massalski vd., 1990). Bu diyagramda belirtilmediği halde,  $V_2B_2$ ,  $V_2B_4$ ,  $V_2B_6$ ,  $V_2B_8$ ,  $V_2B_{10}$ ,  $V_2B_{12}$ ,  $V_4B_2$ ,  $V_4B_4$ ,  $V_4B_6$ ,  $V_4B_8$ ,  $V_4B_{10}$ ,  $V_4B_{12}$ ,  $V_6B_2$  gibi bileşiklerinin de varlığı Wu ve ark. 2015 yılında tarafından CALYPSO kodu kullanılarak hesaplanmıştır. Borun atomik oranına göre oluşma entalpileri Şekil 3.4'te sunulmuştur.



**Şekil 3.4.** Borun vanadyuma molce oranına göre V-B bileşiklerinin oluşma entalpisi (Wu ve ark. 2015'ten alınılmış, yeniden düzenlenmiştir).



Şekil 3.5. V-B faz diyagramı.

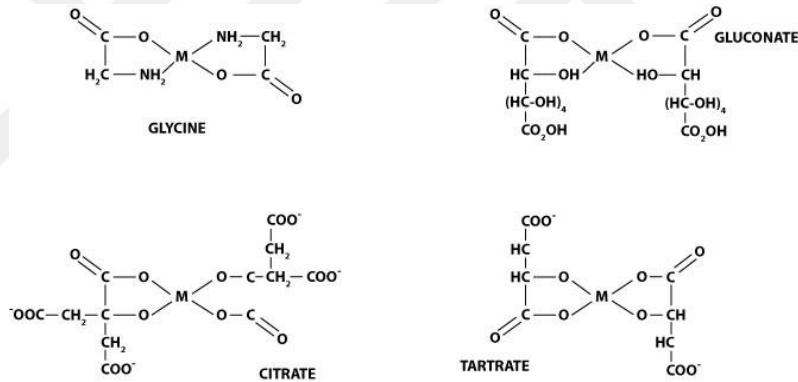
VB<sub>2</sub>, Şekil 3.5'ten de görüldüğü gibi V-B bileşikleri arasında en yüksek ergime sıcaklığına sahip bileşiktir.

### 3.2.4. Şelat yapılar

Grekçe kökenli bir kelime olan ve istakozun kıskacı anlamına gelen 'şelat', kimyasal olarak metal katyonlarını, kompleks bir bileşiğin organik bileşenler ile zincir haline getirildiğinde oluşan *kıskaç* yapıdır. "Şelat" terimi, *χηλικά* kelime kökeninden türetilmiş olup ilk olarak Morgan ve Drew (1920) tarafından ortaya atılmıştır. Özellikle gıda endüstrisinde büyük öneme sahip olan organik asit şelatları, bu çalışmada özgün bir metal borür üretim yöntemi olarak seçilmiş ve kullanılan organik asitin karakterine göre oluşan yapıların morfolojisi, tane boyutu ve yüzey alanı incelenmiştir. Şelat yapıların oluşumunda kullanılan başlangıç kimyasalları ve şelatlaşmayı sağlayan organik asitin bu kimyasallara oranı ve oluşum sıcaklığını belirleyen reaksiyonların mekanizmasına etkisi bu çalışma kapsamında ele alınmıştır.

### 3.2.5. Şelat ajanları

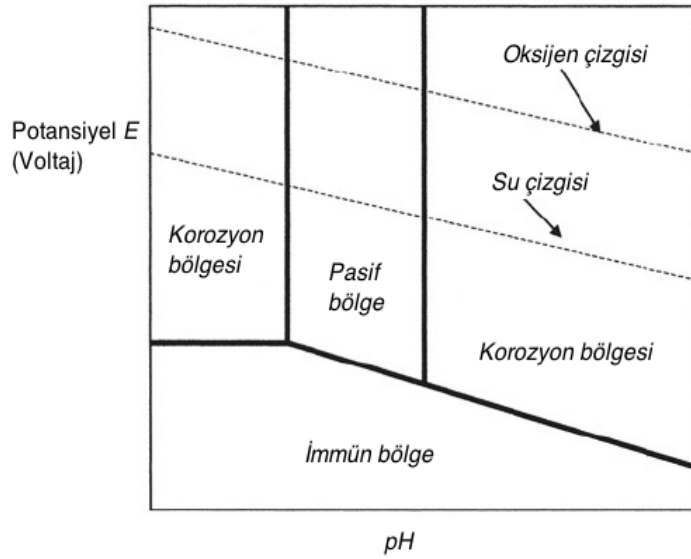
Şelat ajanları, bir metal ya da metal katyonunun yapıda kıskaçlanması görevini görmekle beraber, simetrik bir metal-organik yapı oluşturmakta etkindirler. Genellikle organik asitler şelat ajanları olarak kıskaç yapı oluşturma görevini üstlenmektedir: tartarik asit ( $C_4H_6O_6$ ), sitrik asit ( $C_6H_8O_7$ ), glukonik asit ( $C_6H_{12}O_7$ ), glisin ( $C_2H_5NO_2$ ) vb. organik asitler, simetrik olarak metalin veya metal katyonlarının kıskaçlanmasında görev yaparlar. Bunlar içerisinde, özellikle gıda ve ziraat sektöründe bolca kullanılan sitrik asit jelleşme açısından en iyi sonuçları verdiği için bu çalışmada sitrik asit tercih edilmiştir. Oluşan morfolojinin diğer asitlerle ne şekilde değişeceğini görmek ve sitrik asitle kıyaslamak açısından da tartarik asitle sentezlenen (aynı koşullarda) reçeteler oluşturulmuştur. Kullanılan organik asitin oluşan tozun morfolojisine etkisinin gözlemlenmesi tozun nihai morfolojisinin deşarj karakteristiklerine (maksimum voltaj, şarj kapasitesi vb. gibi) etkisi bu çalışma kapsamında değerlendirilmiştir.



**Şekil 3.6.** Metal katyonlarının değişik organik çözücülerle (asit) meydana getirdiği şelat yapılar (<http://www.jhbiotech.com> Son erişim tarihi: 5 Mart 2017).

### 3.2.6. pH

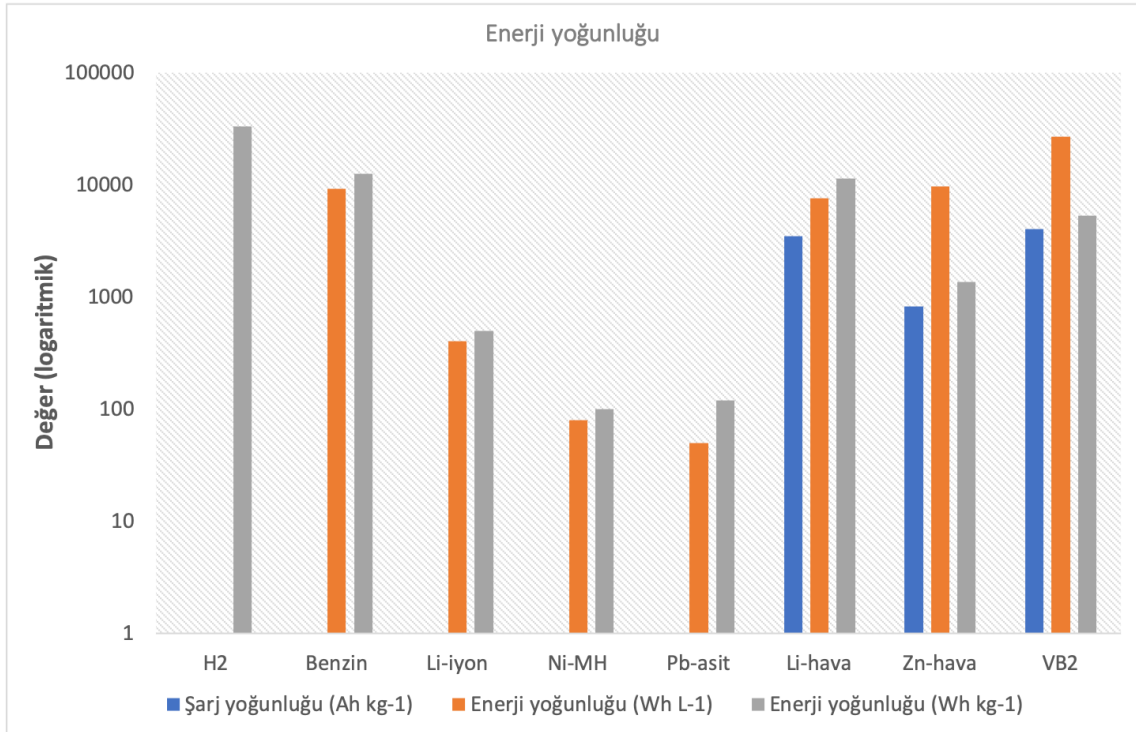
Hidrojen iyonu konsantrasyonunun anti-logaritmasını betimleyen  $pH$ , şelatlaşma mekanizmasında önemli bir rol oynamakta ve oluşacak nihai yapının morfolojisi ve yüzey alanına etki etmektedir. Ayrıca, şelatlaşan metalin yükseltgenme değeri de  $pH$  ile yakından ilişkilidir. Dolayısıyla,  $pH$ 'nın kontrolü, jel yöntemi uygulanırken önemli bir parametredir. Pourbaix diyagramlarındaki ( $Eh-pH$ ) değerleri göz önünde bulundurulduğunda stabil iyonların hangi bölgede ve hangi değerlikte olacağını belirleyen  $pH$ , jel yöntemi ile üretilen tüm tozlar için oldukça önemli bir parametredir. Şekil 3.7, bir metalin 25 °C suda  $pH$ 'ın fonksiyonu olarak çizilmiş elektrik potansiyelini (Pourbaix diyagramını) hipotetik olarak göstermektedir.



Şekil 3.7. Pourbaix diyagramı.

### 3.3. Metal Borürlerin Pil Teknolojisine Entegrasyonu

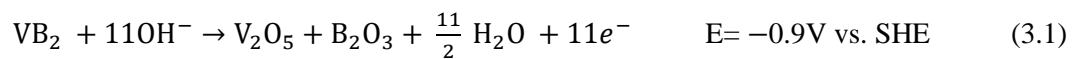
Metal borür malzemelerden, ilk olarak vanadyum diborür ( $VB_2$ ),  $Li^+$  iyon ve NiMH gibi kapalı sistemlerden farklı olarak hava pillerinde anot malzemesi olarak da görev yapabileceği potansiyeli taşımaktadır. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda (Licht vd., 2008, 2013; Lefler vd., 2016), çözelti içindeki  $OH^-$  iyonu ile reaksiyonunda molekül başına 11 adet  $e^-$ 'u verebilme kapasitesi nedeniyle  $VB_2$ 'ün ( $P6/mmm$ , uzay grubu:  $191$ ,  $a=2.998 \text{ \AA}$ ,  $c=3.056 \text{ \AA}$ ) bugüne dek üretilen piller arasında en yüksek ( $97.2 \text{ MJ L}^{-1}$ ;  $27000 \text{ Wh L}^{-1}$ ) hacimsel enerji yoğunluğu değerine sahip olduğuna dair sonuçlar bildirilmektedir (Licht vd., 2007). Bu çalışmada, endüstri standardı olan  $8 \text{ M KOH}$  çözeltisinin elektrolit olarak kullanılması vasıtasıyla borürlü pillerin ( $VB_2$ ),  $O_2$  katot ile bir batarya/yakıt hücresi olarak tasarlanması hedeflenmiştir. Şekil 3.8'de  $VB_2$ -hava pilleri, metal-hava bataryaları, benzin,  $H_2$  gazı, Li-iyon, Ni-metal hidrit (Ni-MH), Nikel-kadmiyum (Ni-Cd), Kurşun-asit (Pb-asit) ile enerji kapasitesi bakımından hem ağırlıkça hem de hacimsel kıyaslama gösterilmektedir.



**Şekil 3.8.** VB<sub>2</sub>'ün içten yanmalı motorlar için kullanılan yakıtlar ve diğer bataryaların enerji yoğunlukları ile karşılaştırılması (benzin için konuşulduğunda, Brayton çevrimi sonrası içten yanmalı motorların bu değerlerin -ısı kaybı ve sürtünmeden dolayı- en fazla 30%'u kadar verimle çalıştığı, elektrik motorlarda ise bu kayıpların tamamıyla pile bağlı olduğunu -sadece motorda kayıp 1%'den küçük- pillerde ise bu kayıpların çok daha karmaşık olduğu, fakat içten yanmalı motorlara kıyasla daha az olduğu unutulmamalıdır).

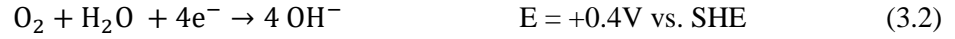
Şekil 3.8'den de görüldüğü üzere, VB<sub>2</sub>'ün teorik enerji kapasitesi hacimsel anlamda tüm şarj edilebilir pil teknolojilerinde kullanılan anot malzemelerinkinden çok daha yüksektir. Diğer hava bataryaları ile kıyaslandığında da VB<sub>2</sub>'ün rekabet edebilecek bir kapasiteye sahip olduğunu görmek mümkündür (Aşağıdaki elektrokimyasal reaksiyonlar, 4. Bölümde detaylı olarak incelenmiş ve açıklanmıştır).

VB<sub>2</sub> için standart bir anodik reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon sürecinde VB<sub>2</sub>'ün, mol başına geçiş metali vanadyum iyonunun V (+1→+5) 4 e<sup>-</sup>, bor iyonunun da 2xB (-0.5→+3) 7 adet e<sup>-</sup> vermesi sonucu 11 adet e<sup>-</sup>'u ile 4060 Ah kg<sup>-1</sup>'lık bir toplam şarj kapasitesine sahip olması ve bu değer piller için bugüne kadar görülen en yüksek değer olduğu göz önünde bulundurulduğunda (Licht vd., 2007), VB<sub>2</sub>'ün batarya malzemesi olarak gelecek vaad ettiği oldukça açık olarak görülmektedir. Yakıt pili, deşarj esnasında katodik tarafta:





(3.2) nolu reaksiyonu vermekte ve reaksiyon (3.3)'de net oksidasyon reaksiyonu ile:



hücresinin toplam potansiyel farkı voltaj cinsinden verilmiştir. Dolayısıyla, VB<sub>2</sub>-hava bataryaları için hacimsel ve ağırlıkça *enerji yoğunluğu* teorik olarak şu şekilde hesaplanabilir: (1.3 V) x (20.7 kAh L<sup>-1</sup>) = 27 kWh L<sup>-1</sup> (97.2 MJ L<sup>-1</sup> = 5.3 kWh kg<sup>-1</sup>). Bu değerin benzin için 34.8 MJ L<sup>-1</sup>, motorin için 38.6 MJ L<sup>-1</sup> ve LPG (sıvılaştırılmış propan gazı) için 26.8 MJ L<sup>-1</sup> olarak göz önünde bulundurulduğunda, otomobiller ve diğer ulaşım araçları için VB<sub>2</sub>'ün yeni bir döneme kapı aralayacak bir enerji kaynağı olabilme potansiyelinin olduğu görülmektedir.

Metal borürlerin sınıflandırılması, bileşik yaptığı elementin periyodik tabloda bulunduğu bir gruptan diğerine bileşiklerin stokiyometrisinin olağan değişiminden ziyade, bileşik yapan diğer atomların boyutu ve yapıdaki bor atomunun sayısına göre yapılır. Böylelikle, diborürler, tetborürler, hekzaborürler, dodekaborürler vb. gibi tanımlamalar, bu sınıflandırmanın bir sonucu olarak metal borür malzemelerin adlandırılmasında sıklıkla karşılaşılan terimlendirmelerdir (Matkovich, 1977).

Düşük bor oranına sahip metal borürlerde bor atomları, devamlı bir metal ağı söz konusu olduğu bir yapıda metal atomları arasındaki açıklıklarda bulunurken, yüksek bor oranlı metal borürlerde devamlı bir üç boyutlu bor atom ağı bulunmaktadır.

#### 3.4. Metal Borürlerin Bant Yapısı ve Elektronik Özellikleri

Metal borürlerin fizikokimyasal yapısının incelenmesine paralel olarak, elektronik yapılarının modellemelerinin de çalışılması, borür malzemenin sentezinde de büyük kolaylıklar sağladığından, borürlerin elektronik yapıların açıklığa kavuşturulması teoride ilerleme açısından büyük önem arz etmektedir (Lassoued vd., 2010). Literatürde, bor bileşiklerinin elektronik yapısına dair ortaya atılan kısıtlı konsept modeller ve teoriler birbiriyle çelişmektedir. Metal-bor bağı ve elektron bağlarının oluşumunda bor elektronlarının rolü ve yönü, en tartışmalı soruların başında gelmektedir (Samsonov ve Kovenskaya; 1977). Bağ yapısının –malzemenin hemen her özelliğini doğrudan etkilediğinden (sertlik, iletkenlik, Elastisite modülü vb.)– elektronik yapıyla doğrudan ilişkili olmasından ötürü, etraflıca incelenmesi gereken bir konu olduğu açıktır.

Metal borürler için genel hatlarıyla iki ana varsayım yapılarak modeller açıklanmaya çalışılmıştır: i) bor atomlarının metal atomlarının geçiş bantlarına elektron transferi, ii) bor atomlarının değerlik elektronları ile kendi kuvvetli bağlarını yapması. d-bandına elektron katkısı

sağlayan bor atomlarının oluşturduğu düşünülen metal borür yapılar için geliştirilen teoriler aşağıda özetlenmiştir.

Juretschke ve Steinitz (1958),  $TMB_2$  bant yapısına dair metalik bir model önermişlerdir. Bu modele göre, metal-metal bağları yapının temel özelliklerini tanımlamakla birlikte, bor atomları metal d-bandını doldurarak hegzagonal örgü yapısını oluşturmakta ve yapıyı sadece stabilize etmekte etkindir. Borun üç değerlik elektronu d-bandında yer almakta ve s-bandı üzerine binmektedir. Bu varsayıma göre, metal diborürlerde bor atomları daha yüksek enerji seviyelerinde bulunmaktadır. Ancak, IV ve V grubunun diborürlerinin yüksek kararlılığı bu varsayıma tezat oluşturmaktadır. Bu fikir, Robins (1958) ve Kiessling (1959) tarafından da desteklenmiştir (Matkovich, 1977).

1963 yılında Dempsey, Grup IV diborürleri için metalik bir bant yapısı modeli önerdiğinde, Juretschke ve Steinitz'in aksine, metalin d-bandına sadece tek bir bor elektronu olabileceğini savunmuştur. Bu modele göre, Fermi enerjisi d-bandının tam ortasında yer almaktadır.

Piper (1966), diborürlerin elektronik yapılarının karbür ve nitrürlerinkine benzer şekilde, metal-bor bağlarının, Fermi seviyesindeki minimum ve düşük durum yoğunluğundan sorumlu olduğu varsayımını yapmıştır. Cadeville (1966) ve Daniel (1966), bağ yapılan metalin d-bandına elektron veren bor atomları modelini savunmuşlardır. Zhurakovsky vd. 1969 yılında  $FeB_x$  ( $x < 1$ ) borürler için yürüttükleri X-ışını spektrum analizi sonuçlarını, bor atomlarının değerlik elektronlarının metal atomlarına kısmi transferini destekleyecek şekilde yorumlayarak, diğer borürlerin elektronik yapıları için de bu durumun genellenebileceği kanısına varmışlardır (Matkovich, 1977).

Tyan vd.'nin 1969 yılında, saf metallerin ilk bant yapılarını esas almak kaydıyla yürüttükleri çalışmada, borürlerin düşük sıcaklık özgül ısı kapasitesi incelenmiştir. Bu çalışmada, her bor atomunun metalin d-bandına 1-1.5 elektron verdiği kabul edilmiştir. Söz konusu varsayımların yetersiz kalması ve metallerle borun kristal yapılarının arasındaki farklılıklara araştırmacılar tarafından da değinilmiştir; geçiş metali borürlerinin elektronik yapıları için teorik hesaplamaların noksanlığına atıfta bulunulmuştur. İkinci grupta yer alan diğer araştırmacılar (borun kendi değerlik elektronu ile kendi kuvvetli bağ-örgü yapısını oluşturması) ise, spesifik metallerle deneysel sonuçlar ışığında farklı tezler savunmuşlardır (Matkovich, 1977).

Silver ve Bray (1960), Silver ve Kushida (1963),  $TiB_2$  ve  $ZrB_2$ 'nin manyetik rezonanslarının, diborürler içinde bor alt ağ-örgü yapısının grafit-benzeri elektronik yapıya sahip olma olasılığının oldukça yüksek olduğunu öne sürmüşlerdir. B-B bağlarının 2D düz örgüsünde

her bor atomunun 4 elektronu olduğu ve IV. Grup metallerin diborürlerinin metal atomu başına 2 serbest elektronu olduğu bir model ortaya koymuşlardır (Matkovich, 1977).

Johnson ve Daane (1963), metalik bağın metal elektronlarından kaynaklandığı ve B-B bağının oldukça sıkı bir yapıya sahip olduğu fikrini benimsemişlerdir; borürlerin elektronik yapısına dair değerlendirme yapmak için deneysel veriler toplamışlardır. Bu kapsamda, her bor atomunun B-B bağlarının oluşması için yeterli sayıda elektron sağlayabildiğinden emin olunması ve bazı lokalize B-B bağlarına transfer edilen metal değerlik elektronlarının korunup korunmadığının saptanması gerektiğini ortaya koymuşlardır. Eğer korunmuyorsa, Hall efekti ile serbest taşıyıcı konsantrasyonunun tespit edilmesi gerektiğini savunmuşlardır.

İki model analiz edilmiştir:

- i) Grafit-benzeri ağ örgüsü yapısında B-B bağlarının oluşması için bor atomlarına her bir metal atomunun 2 elektron vermesi; bu kabulle HALL sabitinin büyüklüğü hesaplanmıştır. Deneysel verilerle hesaplamalar örtüşmektedir.
- ii) Kovalent B-B bağlarının oluşması için bor atomlarının yeterli elektron sayısına sahip olması; bu durumda iletim bandına 2 elektron eklenmiştir. HALL sabitine dair elde edilen hesaplamaların deneysel verilerle uyumsuzluğu sebebiyle bu kabul reddedilmiştir.

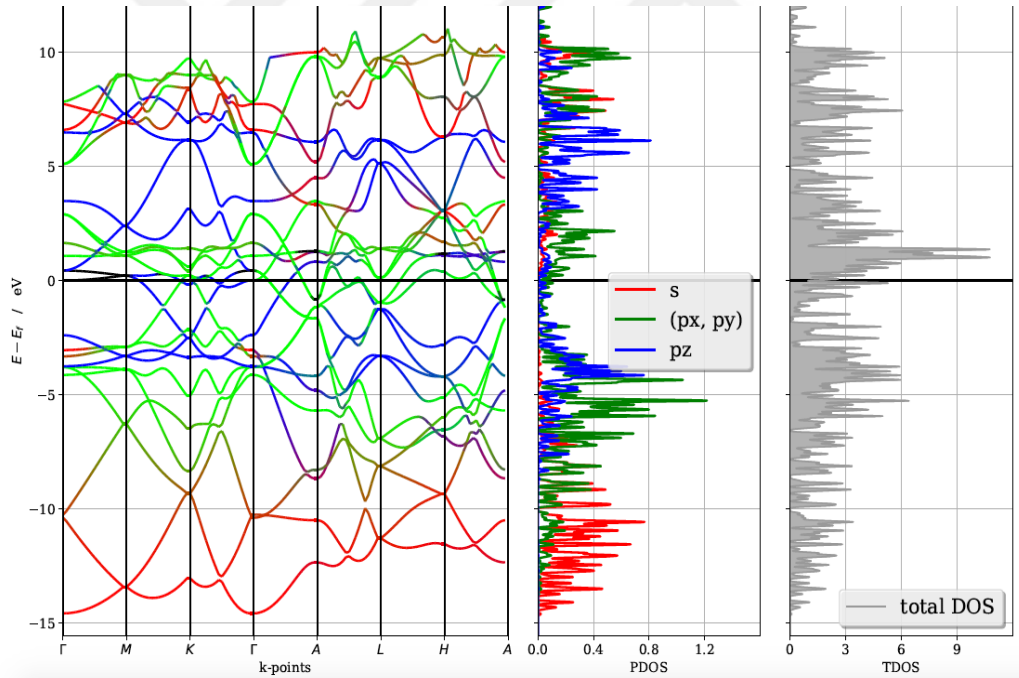
Araştırmacılar, her bor atomu için 4 adet elektronun B-B bağları için mevcut olduğu sonucuna varmışlar, her metal atomunun da bor atomlarına 2 elektron verdiği kanaat getirmişlerdir. Krebs (1956) de bu fikri desteklemektedir. Nemnonov ve Kolobova (1966), Fischer ve Baun (1968), Lyakhovskaya vd. (1970) gibi araştırmacılar, diborürler için bileşik yapan metalin değerlik elektronlarının bor atomuna transferini göstermek için yürüttükleri X-Işını Spektrum analizlerini yorumlamışlardır (Matkovich, 1977).

Ramquist vd., 1969 yılında geçiş metali diborürleri için yürüttükleri elektron spektroskopisi çalışmalarıyla, metal atomunun değerlik elektronlarından bir kısmının bor atomuna transfer edildiği sonucuna varmışlardır. Elektrofiziksel özelliklerin incelenmesine dair yürütülen çalışmalarda da Etourneau vd., 1970 yılında  $\text{CaB}_6$  yapısındaki hekzaborürler için benzer sonuçlara varmışlardır. Mar ve Stout (1972), erbiyum ve uranyum dodekaborürlerin termodinamik özelliklerini inceleyerek, bağ yapan metalin bor alt ağ örgüsüne iki adet elektron verdiğini öne sürerek benzer yargıya varmışlardır (Matkovich, 1977).

Gerçekliğe yakın bir modelin, kristal-kimyasal karakteristikler, fizikokimyasal özellikler ve deneysel sonuçlara dayanan verilerin genellemesi ile oluşturulacağı ve de elde edilen deneysel

sonuçların metal borürlerin elektronik yapısı hakkında daha sağlıklı bilgi vereceği gerçeği göz önünde bulundurulduğunda, DoS (Density of States; durum yoğunluğu) hesaplamaları, yapıda bulunan metal ve borun iletkenlik bandına katkıları, SWASC (stabil konfigürasyonda atomların istatistiksel ağırlığı) gibi özelliklerin tahmin edilebiliyor olması önemli bir gelişmedir.

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr ve Mo metallerinin diborürlerine dair elektronik enerji spektrumu hesaplamaları Samsonov vd. (1972), Goryachev vd. (1974) ve Ivanovsky vd. (1998) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar,  $AlB_2$  yapısındaki diborürlerin bir kısmı için GO-LCAO yöntemi kullanılarak yapılmış ve en yakın komşu atomlarla etkileşimin yanısıra 4. ve 5. koordinasyon küreleri de göz önünde bulundurulmuştur. Başlangıç orbitalleri olarak bor için s- ve p-, metaller için de s-, p- ve d- orbitalleri kullanılmıştır (Matkovich, 1977). Şekil 3.9,  $VB_2$ 'e ait DoS hesaplamalarını göstermektedir. Bu hesaplamalardan  $VB_2$ 'ün metalik iletkenliğe sahip olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 3.9.**  $VB_2$ 'e ait DoS (Density of States; durum yoğunluğu) hesaplamaları.

Çizelge 3.2, bazı diborürlere ait iletkenlik bant değerlikleri, d- orbitalinin borür yapılarında büyük önem arz etmesinden ötürü SWASC değerleri, ayrışma enerjileri ve borun bağ enerjisi gibi bilgileri özetlemektedir (Matkovich, 1977). Bor bir ametal olduğuna göre metal borürlerde iyonik bir bağlanma gösterdiği söylenebilir, ancak Çizelge 3.2'deki anyon ve katyon değerliklerinden de anlaşılacağı üzere elektron alışverişinin tam bir aktarım olmadığı ve kısmi bir alışveriş söz konusu

olduğu görülmektedir. Bu durumda, metal borürlerin kovalent karakteri üzerine konuşulacak olunursa, % iyonikliğin çok yüksek olmadığı söylenebilir.

**Çizelge 3.2.** Bazı diborürlerin elektronik yapısına dair hesaplanmış parametreler: değerlik, iletkenlik bandına % katkısı, SWASC (stabil konfigürasyonda atomların istatistiksel ağırlığı), aktivite (eV), plazma ayrışma enerjisi (eV), atomik duruma ayrışma ve bağ enerjisi (eV).

Hesaplanan Özellik	AlB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>	VB <sub>2</sub>	CrB <sub>2</sub>	MoB <sub>2</sub>
Anyon ve katyon değerlikleri	Al <sup>+0.38</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.165</sup>	Ti <sup>+1.9</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.95</sup>	Zr <sup>+1.6</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.8</sup>	Hf <sup>+1.5</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.75</sup>	V <sup>+1</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.5</sup>	Cr <sup>+0.7</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.35</sup>	Mo <sup>+0.26</sup> B <sub>2</sub> <sup>-0.13</sup>
İletkenlik bandına katkısı, %	-	Ti- 82.6 B- 17.4	Zr-81.5 B-18.5	Hf-81.0 B-19.0	V-81.0 B-19.0	Cr-75.3 B-24.7	Mo-64.4 B-35.6
Metallerin d-SWASC değeri (d, %)	0.80 16.0	1.06 21.2/43	1.20 24.0/52	1.33 26.6/55	2.80 56/63	3.60 72/73	4.3 86/90
Borun sp-SWASC değeri (sp <sup>2</sup> + p <sup>x</sup> , %)	3.165 79.1	3.95 98.7	3.80 95	3.75 93.7	3.50 87.5	3.35 83.7	3.13 78.2
Yüksek seviye aktivite, eV	-11.4	-10.53	-10.12	-8.94	-10.3	-9.03	-8.21
Plazma durumuna ayrışma enerjisi, eV	546.19	561.8	492.6	451.4	561.8	487.8	441.18
Atomik duruma ayrışma enerjisi, eV	391.86	318.9	160.6	120.9	179.7	118.1	72.5
Ayrışma enerjisi, eV	234.17	256.3	93.7	54.1	115.8	57.9	40.0
Birim hücrede borun bağ enerjisi, eV	-	443.5	420.3	370.3	412.5	358.3	332.2

### 3.5. Metal Borürlerin Fiziksel Özellikleri

Kimyasal bağın karakteri, elektronik yapıyla oldukça ilgili olup, kovalent, metalik ve iyonik bileşenlerin bağ enerjisine ve borürlerin fiziksel özelliklerine etkisi tartışmalı bir konudur. Oluşan bağların metalik, iyonik ve kovalent komponentlerinin bağ enerjisi ve fiziksel özelliklere etkisi üzerine birçok hipotez bulunmakla birlikte, metal borürlerin kimyasal bağ yapısının günümüzde hala tartışmalı bir konu olduğunu söylemek mümkündür.

Metal borürlerin ( $TM_xB_y$ ) kristal-kimyasal özelliklerinin içerdiği stokiometrik bor oranı ile (düşük veya yüksek borür;  $x/y > 1$  ve  $x/y < 0.5$ ) önemli ölçüde ilgili olduğu söylenebilir. Örneğin  $TM_3B$ ,  $TM_2B$  gibi “metal-zengini” düşük borürlerde yapı bir metalik kafes ile tanımlanabilirken, bor atomlarının birbirinden efektif uzaklıkları 2.1 Å civarında olup birbirlerinden izole durumdadırlar. Düşük borürlerde bor atomlarının yerleşimi, “arayer” fazları ile

ilişkilendirilebilirler. TM-TM koordinasyonu, saf metaldeki haliyle aynı kalmakla birlikte, interatomik bağlanmadaki ana belirleyici, metal-metal bağlarıdır. Bor atomları, sadece yapıya girdiği kafesin yapısını çarpıttılar. Grechnev vd., 1997 yılında yürütmüş oldukları çalışmada bu sava katılmakla birlikte, kristal örgünün kararlılığında bor-bor bağlarının da önemli olduğunu vurgulamışlardır.

$\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{Ta}_2\text{B}$ , vb. gibi düşük borürlerin bağ yapısı ve bağ kuvvetlerinin ergime sıcaklıklarına etkisi göz önünde bulundurulduğunda, borürü oluşturan metallerin enerji stabilitesi baz alınabilir (Samsonov vd. 1971). Yüksek borürlerde ise B-B bağlarının, borür yapının özelliklerini belirlemede daha etkin olduğundan, borun atom çapının borür kafeslerindeki B-B bağlarının oluşmasında TM-TM veya TM-B bağlarına kıyasla daha önemli olduğu savunulmuştur (Goldschmidt, 1971). Fakat, özellikle refrakter metaller söz konusu olduğunda, TM-TM bağlarının metalik karakterinin yüksek ergime noktası ve sertlik parametrelerine de önemli ölçüde etkisi olduğu unutulmamalıdır. Çizelge 3.3, bazı metal borürlerin bu bağlamda kıyaslanması açısından termomekanik verileri sunmaktadır.

**Çizelge 3.3.** Bazı diborürlerin termal ve mekanik değerleri (Matkovich, 1977).

Hesaplanan Özellik	$\text{NbB}_2$	$\text{TiB}_2$	$\text{ZrB}_2$	$\text{HfB}_2$	$\text{VB}_2$	$\text{CrB}_2$	$\text{TaB}_2$
Ergime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	2900	2980	3040	3250	2400	2200	3200
Termal genişleme katsayısı ( $10^6 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	8.0	4.6	5.9	6.3	7.6	10.5	8.2
Isıl iletkenlik fonon bileşen katsayısı ( $\text{W m}^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	6.9	20.6	18.9	16.6	13.1	10.4	6.0
Elastisite Modülü (GPa)	-	549	421	-	343	245	255
Karakteristik sıcaklık ( $^{\circ}\text{K}$ )	701	1100	765	550	880	726	545
Atomların ortalama kayma değeri ( $\text{Å}$ )	0.088	0.075	0.081	0.083	0.088	0.092	0.090
Elektronik durum yoğunluğu, ( $\text{g} \cdot 10^{-21}$ ) ( $\text{eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	42.8	4.50	4.76	5.51	26.8	54.6	32.6
İş enerjisi (eV)	-	7.79	-	-	30.6	88.8	-
Oluşma ısısı ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	-	4.19	3.94	3.83	-	3.18	-
	41.9	71.4	76.0	80.0	-	31.0	50.2

Grup IV'ten sağa doğru (Grup VI'ya doğru) ilerlendiğinde kafes rijitliğinde gözlemlenen azalma şarj taşıyıcılarının mobilitesinin sistematik olarak azalması ile ilişkilendirilmiştir. Bu bağıntı, saçınım yapan taşıyıcıların elektron-fonon mekanizmasının sağladığı avantajları işaret

etmektedir. IV-V-VI metallerinin diborür gruplarındaki hesaplanan ayrışma enerjilerindeki sistematik azalma, oluşma entalpilerinin deneysel verileri ile örtüşmektedir.

Tüm bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, borür kafeslerin rijitliği iki faktöre dayandırılabilir:

- i)  $B/TM$ 'nin kantitatif oranı,
- ii) Borür yapısını oluşturan  $TM$ 'nin d veya f elektronlarının sayısı.

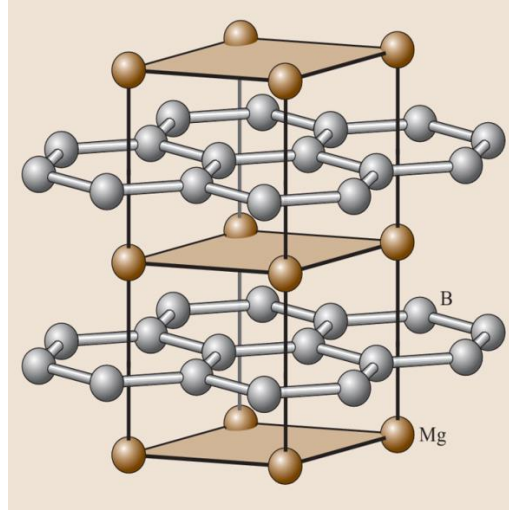
Düşük  $B/TM$  oranlarına sahip borürlerde kafes rijitliği TM-TM bağları ile saptanırken, yüksek borürlerde B-B bağları domine etmektedir (özellikle  $B/TM > 2$ ). d- elektronlarının sayısı 0'dan 5'e ve 5'ten 10'a doğru, f- elektronlarının sayısı da 0'dan 7'ye ve 7'den 14'e doğru arttıkça TM-TM bağlarının rolü de artmaktadır (Matkovich, 1977).

Metal borür malzemeler içinde en çok kullanım alanına sahip diborür ve hekzaborürlerin elektronik yapılarının daha iyi anlaşılabilmesine dair pek çok çalışma yürütülmüş, modellemeler yapılmış ve bazı teoriler ortaya konmuştur.

### 3.6. Metal Borürlerde İletkenlik

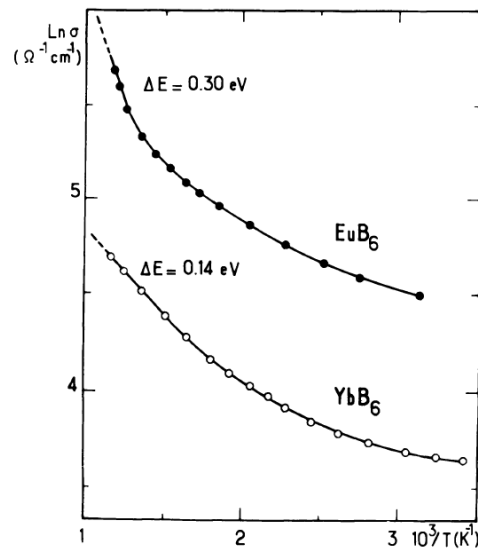
Metal borürlerin iletkenliği üzerine literatürde detaylı bir çalışma olduğunu söylemek pek mümkün olmamakla beraber, bazı teorik çalışmalar ve modellemeler metal borürlerin elektriksel iletkenliği hakkında fikir vermektedir. Protonik iletkenlikten şimdiye kadar yapılan çalışmalarda söz edilmemiştir. Dolayısıyla, protonik iletkenlik mekanizmasının belirleyici olduğu proton değişim membranları gibi uygulamalarda metal borürlerin kullanılmasına dair henüz ortaya atılmış bir teori veya fikir yoktur. Mafatih, iyonik ve elektriksel iletkenlik metal borürler için söz konusudur. Bu çalışmayı ilgilendiren kısım ise, metal borürlerin batarya teknolojisinde kullanılmak üzere yeterli elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır.

Bor, element olarak herhangi bir polimorfunda elektriksel iletkenlik göstermez. Metallerle bağ yaptığı takdirde oluşan metal borür yapılarda ise bor oranının düşük olduğu metal borürlerde metalik karakterde elektriksel iletkenlik söz konusudur.  $AlB_2$ -tipi metal borürlerinde grafene benzer bir ağ örgüsü gösteren bor, metal atomlarının meydana getirdiği ağ örgüsü ile üst üste dizildiklerinden, elektron transferine imkân tanıyan bir yapı ortaya çıkmaktadır. 2001 yılında Nagamatsu vd. tarafından yürütülen bir çalışmada 39 °K sıcaklıkta  $MgB_2$ 'ün (Şekil 3.10) süperiletkenlik gösterdiği keşfedilmiştir.



**Şekil 3.10.** 39 °K'de süperiletkenlik gösteren  $MgB_2$ 'ün kristal yapısı (Fuchs vd., 2018). Superconductors. In: Warlimont H., Martienssen W. (eds) Springer Handbook of Materials Data. Springer Handbooks).

Buzea ve Yamashita 2001 yılında  $MgB_2$ 'ün süperiletkenlik özelliklerinin nedeni üzerine kapsamlı bir değerlendirme yapmışlar ve hafif bor atomlarının tabaka şeklinde yerleşiminin süperiletkenliği olan katkısının önemli bir kriter olduğundan bahsetmişlerdir.  $VB_2$  de benzer ağ örgüsüne sahip olduğundan, oda sıcaklığında metalik iletkenlik değerlerine yakın bir iletkenlik göstermektedir.



**Şekil 3.11.** Yüksek borürlerden  $EuB_6$  ve  $YbB_6$ 'ün elektriksel iletkenliği (Matkovich, 1977).



Şekil 3.11,  $\text{EuB}_6$  ve  $\text{YB}_6$  gibi yüksek borürlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla olan ilişkisini göstermektedir.  $\text{MgB}_2$ 'ün aksine, yükselen sıcaklıkla daha iyi iletkenlik gösteren bu hekszaborürler, genellikle yarıiletken gibi davranmaktadırlar. Diborürlerdeki elektriksel iletkenlik davranışı metalik tarzda olup, Çizelge 3.4 bazı metal borürlerin elektriksel iletkenliği hakkında bilgi vermektedir.

**Çizelge 3.4.** Bazı diborürlerin elektriksel iletkenlik ve karakteristik sıcaklık değerleri (Rahman vd., 1995; Lal vd., 2006).

Metal borür	İletkenlik ( $\text{S } \mu\text{m}^{-1}$ )	Yalıtkanlık ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	Karak. Sıc. ( $^{\circ}\text{K}$ )
$\text{AlB}_2$	3.73	26.8	-
$\text{MgB}_2$	9.71	10.3	726
$\text{AgB}_2$	84.74	1.18	-
$\text{TiB}_2$	4.9	20.4	1100
$\text{VB}_2$	2.3	43.4	880

### 3.7. Bor ve Metal Borürlerin Kimyasal Özellikleri

Borun kimyasal özelliklerinin ve farklı sıcaklıklarda gösterdiği kimyasal davranışların irdelenmesi, metal borürlerin daha iyi anlaşılması için önemli bir kıstastır. Borun yüksek indirgenme kabiliyeti sayesinde bor ile bağ yapabilmeyi imkânlı kılan metal borürler, genellikle yüksek Elastik Modüle sahip, sert, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve normal koşullarda oksidasyon direnci yüksek malzemelerdir.

Bor, Orta Çağ'ın başından günümüze kadar kullanılan bir elementtir. Metal kaynağında füzyon için ergitici olarak 17. yy'dan bu yana metal sektöründe uygulama alanı bulmuştur. Bor ile ilgili 19. yy'ın başlarındaki bu heyecan verici keşfi izleyen çalışmalar günümüze kadar sürmüştü olsa da borun kimyasal özellikleri ile hala bilinmeyen pek çok şey mevcuttur. Bor, oldukça kompleks özelliklere sahip olan bir element olmakla birlikte, yüksek indirgenme kabiliyeti haricinde periyodik tabloda yakınında bulunan diğer yarımetal ve metal elementlerle (C, Si ve Al) pek az benzerlik göstermektedir (Cueilleron ve Thevenot; 1979). Oda sıcaklığında hemen hemen hiç reaktif olmayan bor, yüksek sıcaklıklarda periyodik tablodaki birçok elementle reaksiyona girer. Dahası, halojen grubunda gözlemlendiği gibi bazen bu reaksiyonlar oldukça şiddetli olabilir. Hatta, şunu da eklemek gerekir ki, kimi kaynaklara göre yüksek-enerji malzemesi sınıfında yakıt olarak rağbet görmesi sahip olduğu yüksek yanma ısısı değeri sebebiyledir. Çizelge 3.5 bazı enerjetik malzemelerin yanma ısısı değerlerini vermektedir (Lide, 2015).

**Çizelge 3.5.** Yakıt olarak kullanılma potansiyeline sahip metallerin, metal borürlerle yanma ısıları açısından kıyaslanması.

Element	Yanma ısısı (kJ g <sup>-1</sup> )	TMB <sub>x</sub>	Yanma ısısı (kJ g <sup>-1</sup> )
Li	43.5	VB <sub>2</sub>	6-8 (tahmini)
B	57.2	Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> B <sub>2</sub>	9.24
Mg	25.1	MgB <sub>2</sub>	9.05
Al	31.4	AlB <sub>2</sub>	9.43
Si	32.2	AlB <sub>12</sub>	12.16
Ti	15.7	TiB <sub>2</sub>	5.70
Zr	12.0	ZrB <sub>2</sub>	4.23

Bor, metaller ve metaloid yakıtlar içerisinde en yüksek teorik enerji yoğunluğuna (~59 kJ g<sup>-1</sup>) sahip ve Be, Li gibi alkalilerin aksine, oda sıcaklığında reaktiflik göstermeyen bir elementtir. Borun yanma ısısı alüminyumunkinin neredeyse iki katıdır ve bor, doğada bol bulunan bir elementtir. Fakat, borun oksidi olan, yüksek kaynama noktasına sahip ve oksit eriyiğinin oldukça yüksek viskozitesi olan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebebiyle yakıt olarak kompozisyonda yer alan borun oksidasyon tepkimelerinin hızı yavaş ilerler. Bu durum, borun enerjetik malzeme olarak yakıtlarda kullanılmasının önünde büyük bir engel teşkil etmektedir. Ayrıca, bor oksit hiç de istenmeyen bir aglomerasyona sebebiyet vererek yüksek enerji eldesi için borun yakıt olarak kullanımında farklı sorunlara işaret etmektedir. Alanda önemli bir otorite olarak kabul edilen A. Gany ve diğer bilim insanları, borun yakıt olarak kullanılabilmesi ile ilgili seçenekleri sunmuşlardır; fakat, yüksek enerji malzemesi sınıfında borun bir bileşen olarak kullanılabilmesini mümkün kılan yaygın teknoloji hali hazırda mevcut değildir (Gany, 1993).

Metal borürlerin kimyasal özellikleri, diğer pek çok malzeme olduğu gibi, kimyasal sarfların saflığı, değerlikleri, adsorpsiyon ve kemisorpsiyona bağlı olarak ciddi farklılıklar göstermektedir. Metal borürlerin asit ve alkali çözeltileri ile reaktiflikleri üzerine birçok çalışma yapılmış ve oksidatif olmayan ajanlara karşı oldukça inert oldukları gözlemlenmiştir (Thorison, 1970 ve Greenwood; 1966). Fakat VB<sub>2</sub>, PbO veya Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi oksitler ve tuzlar ile şiddetli bir şekilde reaksiyon girmektedir. Aynı şekilde TiB<sub>2</sub> de HCl ortamında 200-500 °C arasında oldukça kararlı iken kuru klor ile reaksiyona girmektedir (Meyer ve Pastor; 1965). Su buharına maruz kalan bazı diborürler (TaB<sub>2</sub> ve CrB<sub>2</sub>) oda sıcaklığından 200 °C'a kadar kararlı davranmaktadır (Arabei vd., 1971). Borürlerin, genellikle yüksek sıcaklıkta gösterdiği kimyasal özellikler refrakter malzemeler açısından daha çok ilgi çektiğinden, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> ve NbB<sub>2</sub> gibi borürlerin eriyik metallerdeki (kaynama durumunda olan çinko, kurşun, alüminyum ve bakır gibi)

yüksek korozyon direncinin pek çok araştırmacı tarafından altı çizilmiştir (Thomson, 1970; Meyer ve Pastor, 1965). (Nb, Ti) B<sub>2</sub> katı çözeltilisi ve NbB<sub>2</sub>-TiN kompozitlerin de oldukça yüksek korozyon direnci sağladığına dair sonuçlar da vardır (Murata ve Miccioli, 1971). Borürlerin bu özelliği, özellikle metal safsızlaştırmada elektrot olarak kullanılabilme potansiyeli açısından büyük ilgi görmüştür. VB<sub>2</sub>'ün de pil teknolojisinde elektrot olarak kullanılabilme potansiyeli, bu bağlamda ele alındığında mümkün görülmektedir.

Tıpkı alüminyum metale benzer şekilde metal borürler de yüzeylerinde koruyucu bir B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası oluşturarak oksidasyon hızını yavaşlatmaktadır. Bu durum ZrB<sub>2</sub> için pek çok araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir (Lebugle ve Montel, 1971; Grahaji vd., 1971; Glebov vd., 1972). 1100 °C'ın üzerindeki sıcaklıklarda su buharının çevre etkenlerinden biri olduğu durumlarda oksidasyon hızı hızla artar ve bor oksit tabakası tahrip olur. SiC veya diğer metal silislerin katkılanması ile bu durumun önüne geçilir, çünkü 1300 °C'ın üzerinde oluşan SiO<sub>2</sub> camsı tabakası oksidasyon direncine karşı görev yapmaya başlar (Graham vd., 1971; Tripp vd., 1973; Pastor ve Heyer, 1974). Fenter, 1971 yılında benzer şekilde ZrB<sub>2</sub> ve HfB<sub>2</sub>'e SiC ve karbon katkılındığında 2200 °C'a kadar artan oksidasyon direnci, termal stres direnci ve mekanik özellikler ile beraber daha yoğun malzemeler elde edilebileceğini göstermiştir.

İnsanlık tarihi boyunca, temel ihtiyaçların yanısıra teknolojinin gelişmesinde bile fazlasıyla alıştığımız yanma tepkimeleri bir tarafa konulduğunda, kimyasal enerjinin oksidasyon ile elektrik enerjisine dönüştüğü bir alternatif gittikçe daha ağır basan bir yöntem olarak uygulanacak gibi görünmektedir. Bu durum da pillerin artık taşıt teknolojisi ve ulaşımda önemli ölçüde söz sahibi olacağı günlerin habercisidir. Bu bağlamda Çizelge 3.6, hava pillerinde kullanılmak üzere anot malzemesi olarak VB<sub>2</sub>'ü, aynı görevi görecektir diğer saf metallere performans/enerji yoğunluğu bakımından kıyaslamaktadır.

**Çizelge 3.6.** VB<sub>2</sub>'ün bazı diğer metal hava bataryası anot malzemeleriyle teorik şarj ve enerji kapasitesi kıyası (Çizelgede verilen değerler teorik hesaplamaların sonucu olup, pratikte bu değerler farklılık gösterebilirler).

Anot malzeme	e <sup>-</sup>	MW (g mol <sup>-1</sup> )	Hücre voltajı (V)	Yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )	Şarj yoğunluğu (mAh g <sup>-1</sup> )	Enerji yoğunluğu (Wh L <sup>-1</sup> )	Enerji yoğunluğu (Wh kg <sup>-1</sup> )
VB <sub>2</sub>	11	72.56	1.3	5.2	4063.05	27466.25	5281.97
Li	1	6.941	4.2	0.534	3861.32	8660.15	16217.52
Na	1	22.99	2.27	0.968	1165.78	2561.63	2646.33
Zn	2	65.38	1.65	7.13	819.86	9645.30	1352.77
Al	3	27	2.7	2.7	2977.93	21709.12	8040.41

### 3.8. Metal Borürlerin Kristal Kimyası

Metal borürlerin kristal kimyası üzerine yapılan çalışmalar bir hayli tartışma konusu olmakla beraber, yığılanma dizisi ve temsilcilerine dair oldukça kapsamlı araştırmalar yürütülmüş ve gruplandırmalar yapılmıştır. Halen günümüzde yeni uzay gruplarına sahip bazı stokiyometrik olmayan borürlerle ilgili çalışmalar yayınlanmakta (ör:  $\text{CrB}_4$ ) ve polimorfları olabileceğine dair fikirler ortaya atılmaktadır (Knappschneider vd., 2013, Akopov vd., 2017). Her ne kadar günümüzde bu tartışmalar hala sürse de ve yeni bileşikler ve polimorflar gözlemlense de, ana hatlarıyla belirlenen 2 boyutlu bor ağına sahip metal borürler için yapılan gruplandırmalar geçerliliğini korumaktadır. Çizelge 3.7, 2D bor ağına sahip metal borürlerin yapı tipi, yığılanma dizisi ve grupta yer alan metal borürleri göstermektedir.

**Çizelge 3.7.** 2D bor ağına sahip metal borürlerin yapı tipi, yığılanma dizisi ve grupta yer alan metal borürler.

Yapı tipi	Yığılanma dizisi	Temsilcileri
$\text{AlB}_2$	AHAH....	$\text{VB}_2$ , $\text{TiB}_2$ , $\text{ZrB}_2$ , $\text{HfB}_2$ , $\text{NbB}_2$ , $\text{MgB}_2$ , $\text{TaB}_2$ , $\text{CrB}_2$ , $\text{MoB}_2$ , $\text{WB}_2$ , $\text{MnB}_2$
$\text{ReB}_2$	AK'BK'AK'BK'....	$\text{ReB}_2$ , $\text{TcB}_2$
$\text{Ru}_2\text{B}_{3-x}$	AH'AK'BH'BK'AH'....	$\text{Ru}_2\text{B}_3$ , $\text{Os}_2\text{B}_3$
$\text{W}_2\text{B}_{5-x}$	AHAK'BHBK'AH....	$\text{WB}_{2.0}$
$\text{Mo}_2\text{B}_{5-x}$	AHAKBHBKCHCKAH....	$\text{MoB}_{2.3}$ , $\text{W}_2\text{B}_{5-x}$
$\text{Mo}_{1-x}\text{B}_3$	A'HB'HA'H....	$\text{MoB}_{3.75}$ , $\text{WB}_4$
$\text{RuB}_2$		$\text{RuB}_2$ , $\text{OsB}_2$
$\text{Ir}_2\text{B}_{3-x}$		$\text{IrB}_{1.35}$

Borun elektron sayısı, elektronegatifliği, atom yarıçapı ve iyonlaşma enerjisinden ötürü, bor bileşikler öncelikli olarak genişletilmiş kovalent ağlara sahip bağ motifleri sergilerler. Borürler, çok merkezli bağlanmadan dolayı karmaşık polihedralarla kristalize olurlar; özellikle oktahedra, pentagon çift-piramit, trigonal dodekahedra, çift-başlı kare antiprizma, küboktahedra ve ikosahedra (Albert ve Hillebrecht, 2009). Bu kovalent ağlar, tek boyutlu zincirlerden 2 boyutlu levhalara, 2D levhalardan 3D ağlara kadar geniş bir yelpazede çeşitlik gösterirler (Akopov vd., 2017). Her metal borürün kristal yapısını, bor atomlarının ne şekilde bir dizilim yaptığı belirler; bor atomlarının bu düzeni de borür malzemenin mekanik, optik, elektronik ve refrakter özellikleri belirler. Metal borürler için  $TM/B$  oranı 4:1'den ( $TM_4B$ ) 1:12'ye ( $TMB_{12}$ ) kadar değişkenlik göstermektedir. İstisnai bazı yüksek borürlerin ( $TMB_{50}$  ve  $TMB_{66}$  gibi) oluşması mümkündür,

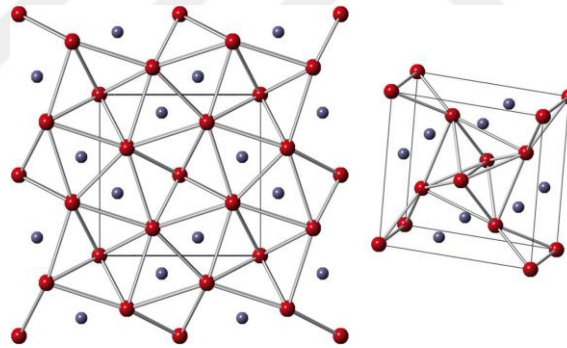
fakat genellikle çalışılan metal borür malzemeler diborür ve hekzaborürlerdir. Kiessling, bor atomlarının dizilimine göre yaptığı sınıflandırmada, metal borürleri aşağıdaki şekilde 8 ayrı sınıfa ayırmıştır:

### 3.8.1. İzole bor atomlarının olduğu borürler

$o\text{-Mn}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$  gibi bazı düşük borürlerin ve bazı üçlü  $\tau$ -borürler, yapıdaki bulunan metallerin boşluklarını dolduran izole bor atomlarına sahiptir. Metal atomları ise kare antiprizma şeklinde düzenlenmişlerdir. Bu yapı, aynı zamanda diğer metal borürlere göre en uzun B–B bağlarına sahiptir (Akopov vd., 2017). Şekil 3.12 bu yapıya örnek olarak verilmiştir.

### 3.8.2. Eşlenmiş bor atomlarının olduğu borürler

Tek bir tane yapı bu sınıfta sayılabilir:  $\text{U}_3\text{B}_2$  (tetragonal). Bu yapıda bor atomları yapıdan izole olmakla beraber, metal atomları trigonal ve kare prizmalar oluşturmaktadır. Şekil 3.12’de örnek olarak gösterildiği gibi trigonal prizmalar merkezlerinde bor atomu bulundururken, kare prizmaların merkezlerinde metal atomları bulunmaktadır (Akopov vd., 2017).

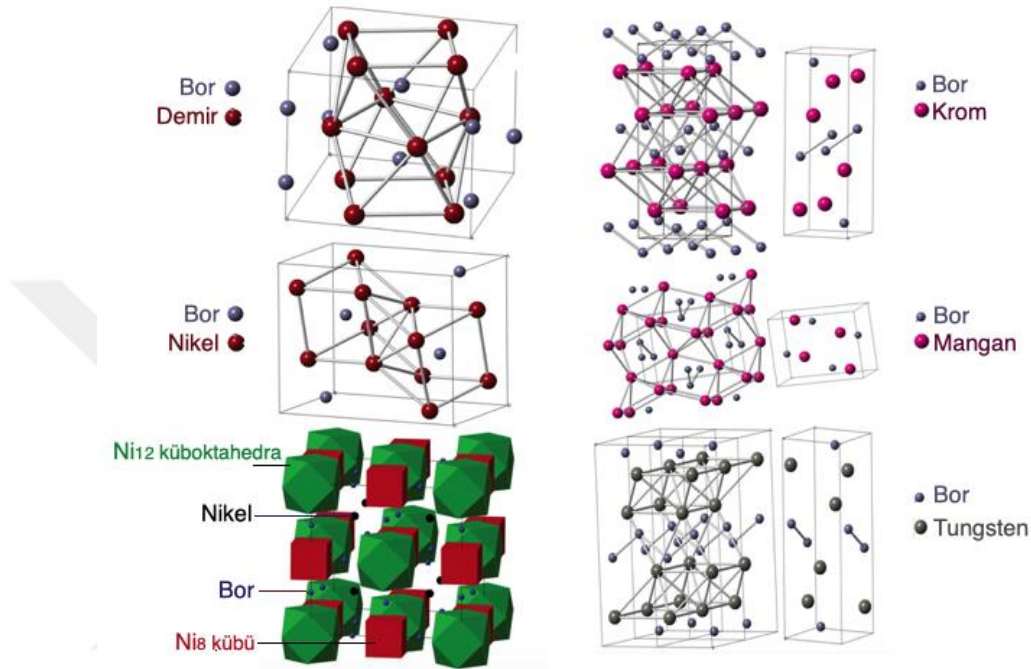


Şekil 3.12.  $\text{V}_3\text{B}_2$  kristal yapısı (Bor atomları gri, metal atomları kırmızı).

### 3.8.3. Düzenli zincirler halinde bor atomlarının olduğu borürler

Bu sınıfta, üç farklı yapıdan söz etmek mümkündür:  $\text{CrB}$  (ortorombik),  $\text{FeB}$  (ortorombik) ve  $\alpha\text{-MoB}$  (tetragonal). Bu kristal yapılarda bor atomları zig-zag zincirler oluşturarak, metal atomlarının oluşturduğu trigonal prizmaların pozisyonuna göre birbirlerinden ayrılırlar. Örneğin, metal atomları  $\text{MoB}$  (tetragonal) ve  $\text{CrB}$  (ortorombik) örneklerinde çift tabaka oluştururlar. Tetragonal  $\text{MoB}$  ortogonal olarak birbirini izleyen bor zincirlerine sahipken, ortorombik  $\text{CrB}$ 'de ise bor zincirleri a-ekseni boyunca dizilmektedir. (Şekil 3.13).  $\text{FeB}$  ise, her bor atomunun iki adet bor atomu komşusu olduğu ve demir atomlarının tek kapaklı trigonal prizmalar haline hafifçe çarpık olarak bulunduğu bir yapıdır. Bor atomu içeren prizmalar sayısız prizma kolonları

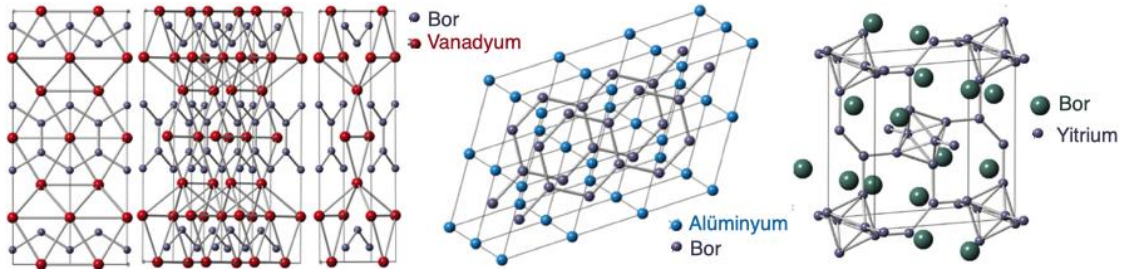
oluşturmakla beraber yanlarındaki prizmalarla iki dikdörtgen yüzeyi paylaşırlar (Kapfenberger vd., 2006). İlginç bir örnek olarak  $LiB_x$  ise, karpine izoelektronik olarak borinit zinciri  $[B-]_n$  içeren lineer bor zincirleri ile oluşan bir yapıdır (Wörle ve Nesper, 2000).



**Şekil 3.13.** İzole bor atomları ile oluşan borürlerin yapısına bir örnek olarak *en üstte solda*:  $Fe_2B$  (Kapfenberger vd., 2006); *ortada*:  $Ni_3B$  (Gumeniuk vd., 2006) ve *altta*:  $Co_{23}B_6$  yapısı (Kotzott vd., 2009); *sağda*: düzenli zincirler halinde bor atomlarının oluşturduğu borürlere örnekler: *en üstte*  $CrB$  (Okada vd., 1987); *ortada*  $MnB$  (Kiessling vd., 1950) ve *altta*  $WB$  (Kayhan vd., 2012).

#### 3.8.4. Çift zincirli bor atomlarının olduğu borürler

Bu sınıfa ait iki yapıdan söz edilebilir:  $Ta_3B_4$ (rombohedral) ve  $V_5B_6$ (rombohedral).  $Ta_3B_4$  yapısı için konuşulacak olursa, bor atomları metal atom prizmaları içine çift zincir oluşturarak penetre etmektedir. Prizmalar, boyut ve kristallografik yönelim olarak farklılık göstermektedirler. Küçük prizmaların yüzeyleri a eksenine paralel bir dizilim sergilerken, büyük prizmaların yüzeyleri b eksenine paralel konumlanmaktadır.  $V_5B_6$  yapısında zigzag bor zincirleri çift bor zincirlerine paralel şekilde oluşurlar (Spear ve Gilles, 1969; Bolmgren vd., 1990; Okada vd., 1993). Hatta bu çift zincirler, hegzagonal  $AlB_2$  yapısının karakteristik hegzagonal birim hücrelerinin ilkel elementleri olarak değerlendirilebilirler.



**Şekil 3.14.** Çift zincirli bor atomlarının olduğu borürlere örnek olarak *solda*:  $V_3B_4$  (Buz'ma vd., 1969); *ortada*: bor atomlarının ağ örgüsü yaptığı borürlere örnek olarak  $AlB_2$  (Merz vd., 2014) ve *sağda*: bor atomlarının yapının iskeletini oluşturduğu borürlere örnek olarak  $YB_4$  (Giese vd., 1965).

### 3.8.5. Bor atomlarının ağ örgüsü yaptığı borürler

Bu çalışmanın temel odak noktası olan  $VB_2$ 'ün de içinde bulunduğu bu yapı ailesi, en geniş metal borür kristal yapı ailesini temsil etmekle beraber, içinde pek çok alt grup barındırmaktadır:  $AlB_2$ (hekzagonal),  $RuB_2$ (ortorombik),  $ReB_2$ (hekzagonal),  $W_2B_4$ (hekzagonal; önceleri hekzagonal  $W_2B_5$  zannediliyordu),  $Mo_2B_4$  (rombohedral; önceleri  $Mo_2B_5$  zannediliyordu),  $Mo_{0.8}B_3$  (hekzagonal) ve  $W_{1.9}B_9$  (hekzagonal).  $AlB_2$  ailesi, bor atomları ortada olmak suretiyle, grafit-benzeri düz bir hekzagonal bor örgüsü oluşturan bir yapıdadır. Bor ve metal atom tabakaları sırasıyla yer değiştirmektedir (AHAH... dizilimi) ve her bor atomu 6 adet metal atomu ve 3 adet bor atomu ile çevrelenmiştir. Her metal atomu ise 6 diğer metal atomu ve 12 bor atomu ile çevrelenmektedir (Dahlqvist vd.,2015). Bu kategori içerisinde yer alan diğer yapı tipleri ise  $AlB_2$  yapısının farklı bor tabakası sekanslarını izleyen modifikasyonları olarak değerlendirilebilir (Lundström, 1969). Metal atomlarının oluşturduğu tabakalar, A, B ve C şeklinde gösterilen sıkı paket örgüye, K, K', H ve H' ile tanımlanan bor tabakaları ise hata içeren yapılar olabilir ( $Mo_{0.8}B_3$  örneğinde olduğu gibi) ve A' ve B' şeklinde gösterilebilirler (Lundström, 1973).

### 3.8.6. Bor atomlarının yapının iskeletini/omurgasını oluşturduğu borürler

Genellikle yüksek borürlerin ( $y/x \geq 4$ ) oluşturduğu bu sınıfa dahil olan birkaç yapısal türden bahsetmek mümkündür:  $UB_4$ (tetragonal),  $CrB_4$ (ortorombik),  $MnB_4$ (monoklinik),  $CaB_6$ (kübik),  $ScB_{12}$ (tetragonal) ve  $UB_{12}$ (kübik).  $CaB_6$ 'ün yapısı, her köşeye bor atomlarının oluşturduğu oktahedra gelecekteki şekilde bir kübik sistem olarak tanımlanabilir. Birim hücrenin yapısının ve boyutunun belirlenmesinde metal atomlarının, bor iskeletini deforme etmeden yer almasına olanak sağlayan boşluklar sayesinde metal atomlarının boşlukları doldurmasıyla beraber bor atomları oldukça önemli bir rol oynarlar (Samsonov, 1964). Be ve Mg dışındaki toprak alkali metaller, IIIB geçiş metalleri (Y ve La gibi) ve lantanit serisi nadir toprak elementleri  $CaB_6$  yapısında borürler oluşturmaktadır. Kübik  $CaB_6$ 'deki efektif valans değerinin saf metallerinkine

oldukça yakın olması ve kafesteki (latis) değişimler f elektron sayısı ve lantanit büzülmesi ile açıklanmaktadır (Samsonov, 1964; Post vd., 1956). Son olarak, metal dodekaborürleri, içinde geçiş metalileri, lantanitler ve aktinitlerin oluşturduğu dodekaborürleri kapsayan büyük bir grubu oluşturmaktadır.

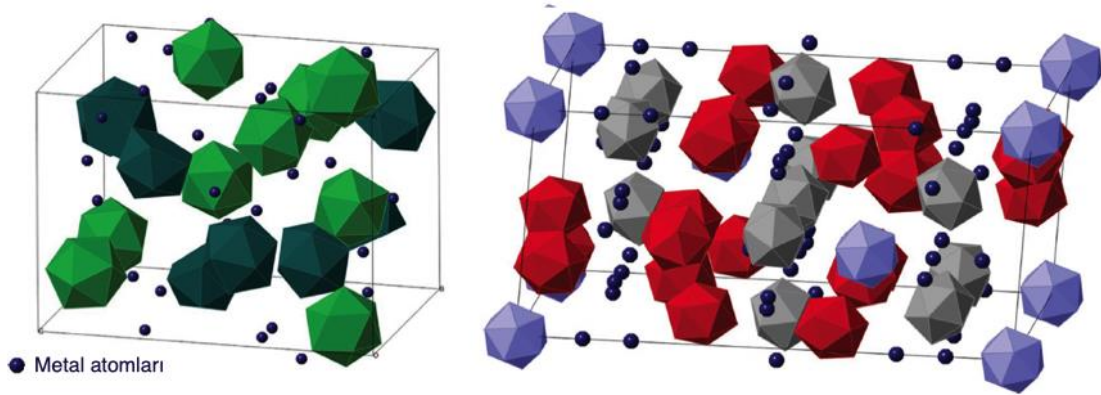
### 3.8.7. Bor ikosehedra ( $B_{12}$ ) birimlerine sahip borürler

Bu yapı  $YB_{66}$  (kübik),  $AlB_{12}$  (tetragonal) ve  $AlB_{12}$  (ortorombik) gibi yüksek borür yapıları temsil etmektedir. Yine bor zengini olan  $Na_2B_{29}$  (monoklinik) da bu yapıya sahiptir.  $AlB_{12}$  (tetragonal) yapısı, a ve b eksenini boyunca değişimli olarak dizilim gösteren  $B_{12}$  ikosehedrası zincirlerinden oluşmaktadır. Bu durum,  $B_{12}$  zincirleri arasındaki boşlukları dolduran  $B_{20}$  birimleri ile 3 boyutlu ikosahedral  $B_{12}$  çerçevesinin oluşumuna sebebiyet vermektedir. Buna karşılık,  $AlB_{12}$  (ortorombik) yapısı her köşede bulunan  $B_{12}$  ikosehedral birimlerinin oluşturduğu tetrahedralardan oluşmaktadır (Şekil 3.14).  $B_{20}$  birimleri,  $B_{12}$  birimlerinin tetrahedraları ile iki tabaka halinde oluşan örgünün yarattığı boşlukları doldurmaktadır (Kohn ve Eckart, 1960; Higashi, 1983]. Bu sınıfta yer alan bir yüksek borür olarak  $YB_{66}$  birim hücresi, 1584 bor atomu ve 24 yitrium atomundan oluşmaktadır. Bor atomlarının yerleşimine dair iki gruptan bahsedilebilir: bunlardan ilki (1248 bor atomu), her biri 156 bor atomundan (13 adet  $B_{12}$  ikosehedrası) oluşan sekiz adet kümenin bir araya getirdiği bor yapılarıdır. Diğeri ise, 336 bor atomunun ikosahedral olmayan kafesler oluşturduğu yapılarıdır (Tanaka vd., 1985).

### 3.8.8. $\beta$ -rombohedral bor içinde çözünen geçiş metallerinin oluşturduğu katı çözeltiler

Bu yapı  $TMB_{50-100}$  (rombohedral) yapıyı temsil etmektedir. Bir çok geçiş metali bu yapıyı oluşturma potansiyeli taşımakla birlikte, aslında oluşan bileşiğin  $\beta$ -rombohedral bor içinde bir katı çözeltili olduğunu unutmamak gerekir. Bu fazın yapısı,  $\beta$ -rombohedral bora benzer şekilde tek başına bor atomlarıyla birlikte  $B_{12}$  bor ikosahedral kümeleri içeren bir kristal dizilimi göstermektedir. Saf  $\beta$ -rombohedral bor ile aralarındaki temel fark, geçiş metali atomlarının yer alan boşluklarının ve bor pozisyonlarının yerinin  $\beta$ -rombohedral boron ile doldurulmasıdır (Callmer, 1978; Carlsson ve Lundström, 1970; Pauling ve Weinbaum, 1934).





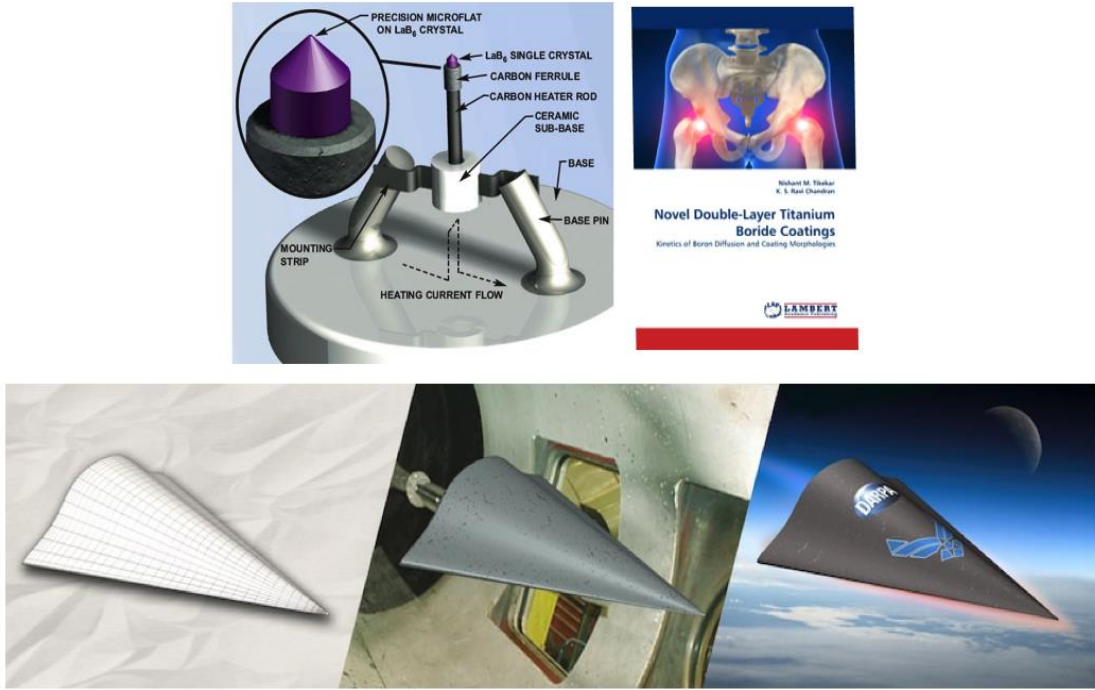
**Şekil 3.15.** Bor ikosehedra ( $B_{12}$ ) birimlerine sahip borürlerden *solda*:  $\alpha$ - $AlB_{12}$  (tetragonal) yapısı (Kasper vd., 1977); *sağda*:  $\beta$ -rombohedral bor içinde çözünen geçiş metallere ait katı çözeltilerden  $HfB_{50}$  (Slack vd., 1988) (Değişik simetri pozisyonlarındaki  $B_{12}$  ikosahedraları farklı renklerde gösterilmiştir).

### 3.9. Diborürlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Akopov vd.'nin yakın tarihte (2017) belirtmiş olduğu gibi, “borürlerde bulunan zengin kristal kimyasımın neredeyse her uygulama için doğru kaynak olabileceği” önermesi ve İnorganik Kristal Yapı Veritabanında 1253 adet boron bileşiği verisi olmasına rağmen halen metal borürlerin kullanım alanının oldukça kısıtlı olması, bu alanda çalışmalar yapan bilimsel topluluk için oldukça çarpıcı bir olgudur. Geçiş metali borürlerin geneline bakıldığında yüksek ergime noktası, sertlik ve iyi elektriksel/ısı iletkenlik değerleri göze çarpmaktadır. Dahası, metal eriyikler içerisinde kimyasal inertlik, iyi kimyasal dayanım, sürtünme direnci ve oksit seramiklere kıyasla çok daha iyi termal şok direnci gibi eşsiz bir kombinasyona sahip özellikler sergilerler. Ne var ki, uygulama alanları söz konusu olduğunda yukarıda bahsedilen özelliklerden hemen hiçbiri öncelikli öneme sahip olmamıştır. Dolayısıyla şunu söylemek mümkündür ki, metal borürler ileri teknoloji malzemeler alanında halen kısıtlı uygulama alanına sahip malzemeler olarak pek çok uygulama alanında potansiyellerinin değerlendirilmesini beklemektedirler.

Şekil 3.16, metal borür malzemeler için bazı uç uygulama örnekleri vermektedir, fakat bu özel uygulamalar dışında bu denli yüksek potansiyel taşıyan bu malzeme grubunun hayatımıza oldukça kısıtlı ölçüde girmiş olması düşündürücüdür. Günümüzde metal borürlerin uygulama alanlarına örnek verilecek olursa, termiyonik emisyon gücü çok yüksek olan  $LaB_6$ , uzun ömürlü elektron tabancası katotlarında kullanılmaktadır (Broers, 1967; Ahmed ve Broers, 1972; Ford ve Lichtman, 1973). Tungsten katotlara göre çok daha yüksek kullanım ömrü olduğu belirtilmiştir.  $NiB_2$ , yakıt hücrelerinde ve organik kimyasallarda katalizör olarak kullanılmaktadır (Meibuhr, 1967). UHTC uygulamalarında roket nozülleri, yanma odaları ve jet motor türbinleri  $ZrB_2$ 'ün uygulama alanları olarak sayılabilir. Nükleer enerji uygulamalarında nötron yakalayıcı olarak da

önerilen  $ZrB_2$ ,  $B_4C$ 'ün daha uygun bir malzeme olması sebebiyle nükleer uygulamalar için rafa kaldırılmıştır. Tribolojik uygulamalarda metal üzerine ince film olarak kaplanan metal borürler ( $CrB_2$ ,  $TiB_2$ ) yüksek aşınma ve korozyon direnci sağlamışlardır (Mitterer, 1997).



**Şekil 3.16.** Bazı metal borür malzemelerin uygulama alanları; *üstte solda*: termiyonik tabancalarda kullanılan  $LaB_6$  ([https://www.tedpella.com/apertures-and-filaments\\_html/Kimball-lab6-cathodes.htm](https://www.tedpella.com/apertures-and-filaments_html/Kimball-lab6-cathodes.htm) Son erişim tarihi: 7 Mart 2018); *üstte sağda*: medikal uygulamalardan kalça eklemleri için kullanılan  $TiB_2$  kaplamalar (Tikekar ve Chandran, 2011) ve *altta*: DARPA'nın uzay araçlarında kullandığı  $HfB_2$  ve  $ZrB_2$  kaplamaların kullanıldığı HTV-2 (ceramics.org).

Metal borürlerin ergitme potalarında ve eriyik metal içinde sıcaklık ölçmek için termokupollerde kullanılması önerilmiştir. Borürlerin bu özelliği iyi elektriksel ve termal iletkenlik değerleri de göz önünde bulundurulduğunda alüminyum indirgeme konteynerlerinde katot olarak  $TiB_2$  ve  $NbB_2$ 'ün kullanılmasının mümkün olacağı Meyer ve Pastor tarafından ortaya atılmıştır. Pek çok araştırmacı da bu fikri desteklemiştir (Meyer ve Pastor, 1965; Murata ve Miccioli, 1971; Gaiduchenko vd., 1973; Powell, 1967). Borür bazlı kompozitlerin, korozif ortamlarda yüksek sıcaklık ısıtıcı elemanı olarak kullanılması da önerilmiştir (Carbonnel ve Hamon, 1973; Gropyanov vd., 1973).

Funk vd. 1973 yılında borürlerin sertliğine ilişkin olarak karbür-bazlı malzemelerle kıyaslanabilir ölçüde Vickers sertliğine sahip bazı metal borürlerin ( $ReB_2$ ,  $WB_4$  gibi) kesici uçlarda kullanılmasına ilişkin önerilerde bulunmuşlardır. Borürlerin kırılğan olması, bu

çalışmaların seyrini kesici takımlara (yüksek hız çeliği, hava çeliği vb.) metal diborür kaplamalar uygulanması ve tribolojik özelliklerin geliştirilmesi şeklinde değiştirmiştir. Metal borürler, özellikle yüksek sıcaklıklarda aşınma direnci sağladıklarından, metallerin yüksek sıcaklık dayanımı geliştirmeye büyük ölçüde katkıda bulunurlar.

Homojen ve ince taneler ile dağılım sertleşmesi mekanizmasının, süperalaşımın sürünme direncinin artırılmasının sağlanması konusunda göz önünde bulundurulması Filippi tarafından 1973 yılında önerilmiştir. Mühendislik malzemelerinin açık havaya maruz bırakıldığında iyi bir korozyon direncinin olması beklendiğinden, metal borürlerin korozyon ve oksidasyonun söz konusu olduğu uygulamalarda kullanılması tartışılmıştır. Bu perspektiften bakıldığında, nikel süper alaşımlar gibi kritik parçalarda kullanılan metaller için en önemli iki problemin çözülmesinde, termal bariyer kaplamalar vb. uygulamalar için metal borürler bir oksit tabaka altına uygulandığında olumlu sonuçlar verebilirler.

Uzay ve havacılık endüstrisinde yeni bir uygulama alanı bulan ZrB<sub>2</sub>-bazlı kompozitler, uzun süredir roket nozüllerinde kullanılmaktadır; 2500 °C'a kadar oldukça iyi bir termal çevrim veren (Fenter, 1971) ZrB<sub>2</sub>, aynı zamanda atmosfere yeniden giriş araçlarında ön kenar ve yeniden ışıma burnu için oldukça etkin bir malzemedir (Gangler, 1971). Şekil 3.15'te Darpa'nın bu tarz uygulamalar için geliştirdiği HTV-2 (Hipersonik Teknoloji Aracı)'de kullanılmıştır. Son olarak, oldukça farklı bir uygulama alanı olarak, elmas kristallerin üretiminde katalitik etkisinden ötürü ZrB<sub>2</sub>'ün kullanılması mümkündür (Kuratomi, 1973).

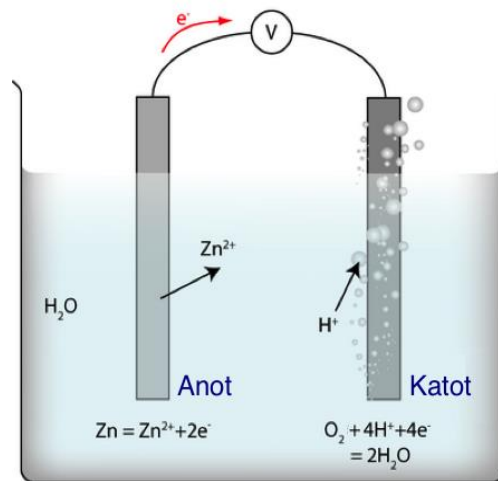
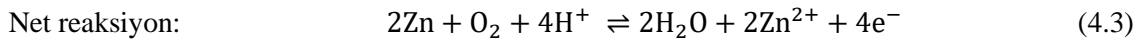
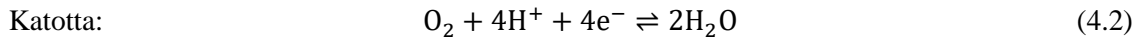
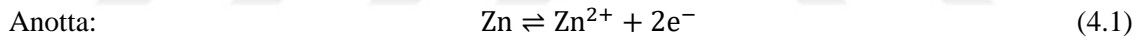
Bu çalışmanın temel konusu olan diborürlerin enerji depolama ve pillerde kullanılmasına ilişkin literatürde çok kısıtlı çalışma söz konusudur. Licht vd.'nin Fe<sup>6+</sup>/B<sup>2-</sup> kimyasının ve VB<sub>2</sub>-hava pillerinin yüksek potansiyeli olduğuna ilişkin iddiası dışında metal borürlerin enerji (pil/batarya) eldesinde kullanılması yönünde hemen hemen hiçbir çalışma yoktur.

## 4. ELEKTROKİMYA

Elektrokimyasal bir hücre olan “pil”, elektrokimyasal süreçlerin en verimli ve sürdürülebilir olarak işlediği sistemlerde yüksek performans sunmaktadır. Bunun için, şarj transferi esnasında bataryanın “sönükleşmemesi” adına elektrot/elektrolit arayüzeyinde stabil bir yapının korunması, anot ve katot redoks reaksiyonlarında ortaya çıkan parazitik reaksiyonların olabildiğince elimine edilmesi, bekleme (stand-by) konumunda bataryanın boşalmaması için stabil bir elektrolit seçimi ve dizaynı oldukça önemlidir. Bu bağlamda, elektrokimyasal süreçlerin doğru yönetilmesi adına elektrokimya ve korozyon büyük önem taşımaktadır.

### 4.1. Elektrokimyasal Sistemler Olarak Metal-Hava Pilleri

Metal-hava pillerini hibrit bir sistem (bazı kaynaklarda metal-hava yakıt hücresi) olarak düşünmek daha objektif bir değerlendirme olacağından, genel hatlarıyla, dışarıdan beslenen oksijen gazının elektrolit ile reaksiyonu sayesinde yükseltgenen metal iyonlarının bir çıktısı olarak elektron akışı elde etmenin, bu elektrokimyasal hücrelerin temel çalışma prensibi olduğu varsayımına gidilebilir. Dolayısıyla, Şekil 4.1’de gösterildiği gibi değerlendirilmesi gereken üç farklı reaksiyon söz konusudur (asidik elektrolitli Zn-hava pili için):



**Şekil 4.1.** Zn-hava pilinin asidik elektrolit kullanıldığında elektrokimyasal hücre olarak çalışma prensibinin gösterimi.

#### 4.1.1. Termodinamik dengede olan sistemlerin karakteristik özellikleri

Elektrot-elektrolit arayüzeyinde elektronların transferi ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar şarj-transfer reaksiyonları (CTR) olarak adlandırılırlar. Bunun sonucunda ortaya çıkan elektrik akımı Faradaik akım  $i_F$  olarak isimlendirilir. Faradaik akımın 0 ( $i_F = 0$ ) olduğu termodinamik olarak dengede kabul edilir. Söz konusu duruma karşılık gelen potansiyel açık devre potansiyeli ( $V_{oc}$ ) olarak adlandırılır ve CTR'nın gerçekleştiği elektrokimyasal sistem için karakteristiktir. Termodinamik olarak, bu denge durumu Gibbs serbest enerjisinde bir yerel minimum değeri ile tanımlanırlar (Danner, 2015):

$$dG(T, P, c, \phi) = 0 \quad (4.4)$$

Sabit basınç ( $P$ ) ve sıcaklık ( $T$ ) durumunda bu durum:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_{T,P}} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.5)$$

hâlini almaktadır.

$\xi$ = reaksiyon (mol cinsinden)

$\mu_i$ = elektrokimyasal potansiyel

$\nu_i$ =  $i$  türlerin stokiyometrik katsayısı

Elektrokimyasal potansiyel, aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$\mu_i(T, P, c, \phi) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(a_i) + z_i F \phi \quad (4.6)$$

$\mu_i^0(T, P)$ =  $T$  sıcaklığı ve  $P$  basıncındaki kimyasal potansiyel

$R$ = ideal gaz sabiti

$F$ = Faraday sabiti

$a_i$ =  $i$  türlerin aktivitesi

$z_i$ =  $i$  türlerin şarj değeri

Denklem (4.6)'da ilk iki terim saf  $i$  türlerin kimyasal potansiyelini ve diğer bileşenlerle etkileşimi sebebiyle çözelti/karışımın katkısını tanımlamaktadır. Saf türlerin standart basınçta ( $p$ ) (i) kimyasal potansiyeli aşağıdaki formülasyona (4.7)'e göre hesaplanabilir (Danner, 2015):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\begin{aligned} \mu_i^0(T, p^\ominus) &= h_i^0(T, p^\ominus) - T s_i^0(T, p^\ominus) \\ &= \left( h^\ominus(T^\ominus, p^\ominus) + \int_{T^\ominus}^T c_{p,i} dT \right) - T \left( s^\ominus(T^\ominus, p^\ominus) + \int_{T^\ominus}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$h$ = entalpi

$s$ = entropi

$c_p$ = sabit basınçtaki ısı kapasite

$T^\ominus$ = oluşum entalpisi ve entropisindeki ( $h^\ominus, s^\ominus$ ) referans sıcaklık (genellikle 298.15 °K)

Denklem (4.5)'in genel bir reaksiyon için aşağıdaki şekle dönüştürülmesi sonucunda,



eşitlik şu halini almaktadır:

$$0 = \nu_R (\mu_R^0 + RT \ln a_R + z_R F \phi_{elektrolit}) - \nu_O (\mu_O^0 + RT \ln a_O + z_O F \phi_{elyte}) - n F \phi_{elektrolit} \quad (4.9)$$

Şarj korunumu  $\nu_R - \nu_O = n$  dikkate alınıp eşitlik yeniden düzenlendiğinde:

$$\Delta \phi^{eq} = \phi_{elektrot} - \phi_{elektrolit} = \frac{\Delta \mu^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_R^{\nu_R}}{a_O^{\nu_O}} \right) \quad (4.10)$$

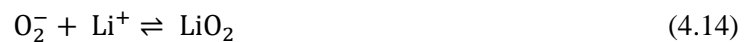
hâline dönüşmektedir. Daha genel bir formda eşitlik (4.10), Nernst eşitliği olarak da bilinen şu hâlde yazılabilir:

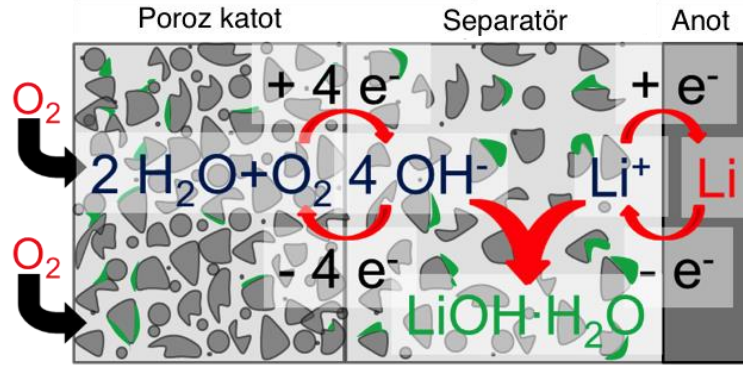
$$\Delta \phi^{eq} = \Delta \phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4.11)$$

$\Delta \phi^{eq}$  ile tabir edilen, reaksiyonun yarım hücre potansiyelidir ve  $\Delta \phi^0$  referansın standart elektrot potansiyelini tanımlamaktadır. Oksijen indirgenme reaksiyonunun (ORR)  $\Delta \phi^0_{SHE}$  değeri (standart hidrojen elektrot) alkali ortamda 0.4 V olarak literatürde belirtilmiştir (Eşitlik 4.12).



Denklem 4.12'de gösterilen reaksiyon, alkali elektrolitli tüm metal-hava pilleri için standart olmakla birlikte, katot reaksiyonunu tanımlamaktadır. Şekil 4.2, bir Li-hava pilinde reaksiyon mekanizmalarını şekilsel olarak göstermektedir. Li-hava pili için reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Danner, 2015):





Şekil 4.2. Li-hava pilinin şematik gösterimi. (Danner, 2015 s.8'den alıntılanıp yeniden düzenlenmiştir).

#### 4.1.2. Denge halinde potansiyometri (Nernst Kanunu)

Reaksiyonların dengede olduğu durum  $\Delta G=0$  ile tanımlanmakta ve sistemin serbest enerjisinin ( $G$ ), reaksiyona girenlerin ne kadarının ürüne dönüştüğüne bağlı olarak bir minimum değere ulaştığı kabul edilmektedir. Bu durumda:

$$\left( \frac{\prod_x a_x^{n_x}}{\prod_y a_y^{n_y}} \right) = k \quad (4.17)$$

$k$  denge sabiti bulunur.

Böylece,  $\Delta G^0 = RT \ln k$  çıkarımı, sistemin dengede olup olmadığına bakılmaksızın yapılabilir. Bir reaksiyon için  $\Delta G^0$  reaksiyona girenlerin ve ürünlerin moleküllerin bağları arasındaki enerjileri tespit edilir ve birim hacimde ne kadar molekül olduğundan bağımsızdır.

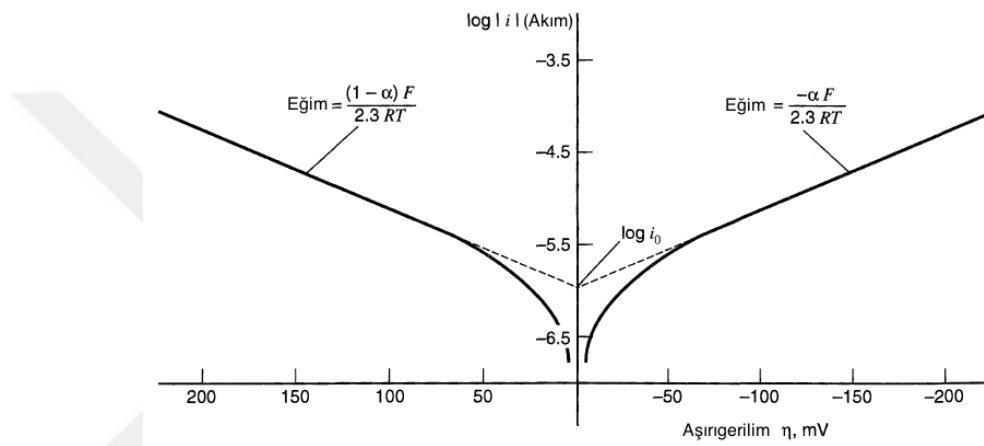
#### 4.2. Korozyon

Korozyon (yenim), metalik bir malzemenin değişik mekanizmalar yolu ile kimyasal yapısının bozulması mekanizmasını tanımlayan genel bir terimdir. Metal-hava pilleri için her ne kadar oksijensiz ortamda söz konusu reaksiyonların gerçekleşmediği varsayımı yapılsa da, aslında katoda oksijen gazı beslenmediği için bu varsayım kısmen doğru olmakla birlikte, anotun sürekli alkali (veya daha farklı) elektrolitle sürekli temasından doğan bir korozyon mekanizması söz konusudur. Bu sebepten ötürü, kullanım öncesi korozyon direncinin belirlenmesi, üretilecek pillerin raf ömrü hakkında bilgi vereceğinden ötürü bu kapsamda önem taşıdığı düşünülmektedir.

#### 4.2.1. Tafel-fit diyagramları

Nernst eşitliğinin yanısıra, pek çok durumda akımın potansiyel ile olan ilişkisini ortaya koymak için farklı bir teoriye de ihtiyaç duyulmuş olduğundan 1905 yılında Tafel, arayüzey kinetiği hakkında da bilgi vermesi amacıyla, *Tafel eşitliği* olarak da bilinen aşağıdaki teoriyi ortaya atmıştır (Bard, 2001 sf:103;  $\eta$  = aşırıgerilim,  $a$ ,  $b$  = eğim,  $i$  = akım):

$$\eta = a + b \log i \quad (4.18)$$



Şekil 4.3. Tafel-fit diyagramı (Bard, 2001 s.03'den alınıp düzenlenmiştir).

#### 4.2.2. Korozyon hızı

Korozyon hızı, tanım itibariyle, herhangi bir metalin spesifik ortam koşullarında (ör: deniz suyu, hidroklorik asit gibi) bozunma (yenim) hızının senede bozunan malzemenin kalınlığı (mikrometre veya milimetre cinsinden) ile ifadesidir. Bu ifade, yenime uğrayan kütlenin belirli zamanda (gün, ay, yıl) kaybı ile de ifade edilebilir. Korozyon hızı, aşağıdaki formüle göre belirlenir:

$$Korozyon \text{ hızı} = \frac{I_{kor} \cdot K \cdot EW}{d \cdot A} \quad (4.19)$$

$I_{kor}$  = korozyon akımı (A)

$K$  = 3272/mm/(A-cm-yıl)

$EW$  = kütle (g)

$d$  = numunenin yoğunluğu (5.1 g cm<sup>-3</sup>)

$A$  = yüzey alanı (cm<sup>2</sup>)



### 4.2.3. Butler-Volmer eşitliği

John Alfred Valentine Butler ve Max Volmer tarafından ortaya atılan ve aynı zamanda Erdey-Grúz-Volmer eşitliği olarak da bilinen bu eşitlik, elektrokimyasal kinetik için en temel ilişkilendirmelerden biridir (Mayneord, 1979). Katodik ve anodik reaksiyonların aynı elektrot üzerinde olduğu göz önünde bulundurularak, bir elektrot üzerindeki elektrik akımının elektrot potansiyeline bağlı olduğunu açıklamaktadır (Adler, 2016). Eşitlik şu şekilde ifade edilir:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[ - \frac{\alpha_c z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (4.20)$$

$j$ = elektrot akım yoğunluğu ( $A/m^2$ )

$R$ = Evrensel gaz sabiti ( $J K^{-1} mol^{-1}$ )

$j_0$ = değişim akım yoğunluğu ( $A/m^2$ )

$E$ = elektrot potansiyeli (V)

$E_{eq}$ =denge potansiyeli (V)

$T$ = mutlak sıcaklık ( $^{\circ}K$ )

$\alpha_a$ = Anodik şarj transfer sabiti (birimsiz)

$F$ = Faraday sabiti ( $C mol^{-1}$ )

$\alpha_c$ = Katodik şarj transfer sabiti (birimsiz)

### 4.3. Oksijen Çevrim Reaksiyonları (OER)

Suyun oksijen ve hidrojen atomlarına ayrıştırılması fenomeninin, yeni nesil yenilenebilir enerji kaynakları için hayati öneme sahip olduğu, bu alanda çalışan bilim insanları tarafından genel kabul gören bir olgudur (Zhou, 2005; Lewis ve Nocera, 2006). Hidrojen, başlı başına uzun yıllardır geleceğin yakıtı olarak değerlendirilmekteydi. Bunun en önemli iki nedeni de hidrojenin yakıt olarak kullanıldığında oldukça yüksek enerji kapasitesine sahip olması (ağırlıkça enerji yoğunluğu  $120 MJ kg^{-1}$ ) ve yanma ürünü olarak saf su buharının (temiz ve toksik olmayan bir gaz) ortaya çıkmasıdır. Fakat, hidrojenin depolanması, üretimi ve güvenli olarak kullanılması, ciddi mühendislik problemlerini de beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla, yanma yerine oksidasyon ile enerji sağlayan çevreci ve maliyeti uygun üretim teknolojilerinin geliştirilmesi şarttır. OER reaksiyonları Çizelge 4.1’de tanımlanmıştır.

**Çizelge 4.1.** Elektrokimyasal  $O_2$  dönüşüm reaksiyonları (Doyle ve Lyons, 2016).

Elektrolit	OER Reaksiyonları	Standart koşullarda Termodinamik elektrot potansiyeli (V)
Asidik sulu çözelti	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	1.23
Alkali sulu çözelti	$4OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e^-$	1.23

#### 4.4. Oksijen İndirgenme Reaksiyonları (ORR)

Yaşam döngüsündenki biyolojik respirasyondaki hayati öneminin yanı sıra, yakıt hücrelerinde (proton değişim membranları, katı oksit yakıt pilleri vb.) ve hava pillerinde de en önemli reaksiyonlardan biri olarak kabul edilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu, sulu çözeltiler söz konusu ise genel olarak iki yolu izler: a)  $O_2$ 'den  $H_2O$ 'ya direkt olarak 4 elektron indirgenmesi; b)  $O_2$ 'den  $H_2O_2$ 'e iki elektron indirgenmesi yolu. Susuz aprotik çözücülerde ve/veya alkalın çözeltilerde  $O_2$ 'den süperoksit ( $O_2^-$ ) dönüşüm, 1 elektron indirgenme yolu ile mümkündür (Song ve Zhang, 2017).

PEM yakıt hücrelerinde, metanol yakıt hücrelerinde ve hava pillerinde ORR katotta gerçekleşen bir reaksiyondur. Normal şartlarda, ORR kinetiği oldukça yavaştır; kinetiğin hızlandırılması amacıyla katotta bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Bu elektrokatalizörler, IrO, perovskitler ve spinel yapıdaki oksitler, karbon malzemeler, soy metal dışındaki metal alaşımları, kinon ve türevleri ve geçiş metali karbürleri olarak belirtilmiştir (Song ve Zhang, 2017). ORR reaksiyonları, metal-hava pilleri için ayrı bir öneme sahiptir, çünkü katottaki indirgenme kinetiği pillerin: *i*) performansını; *ii*) şarj edilebilirliğini doğrudan etkilemektedir.

**Çizelge 4.2.** Elektrokimyasal  $O_2$  indirgenme reaksiyonları (Song ve Zhang, 2017).

Elektrolit	ORR Reaksiyonları	Standart koşullarda Termodinamik elektrot potansiyeli (V)
Asidik sulu çözelti	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	1.76
Alkali sulu çözelti	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.867
Susuz aprotik çözücü	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	a
	$O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$	b

## 5. MALZEME ve YÖNTEM

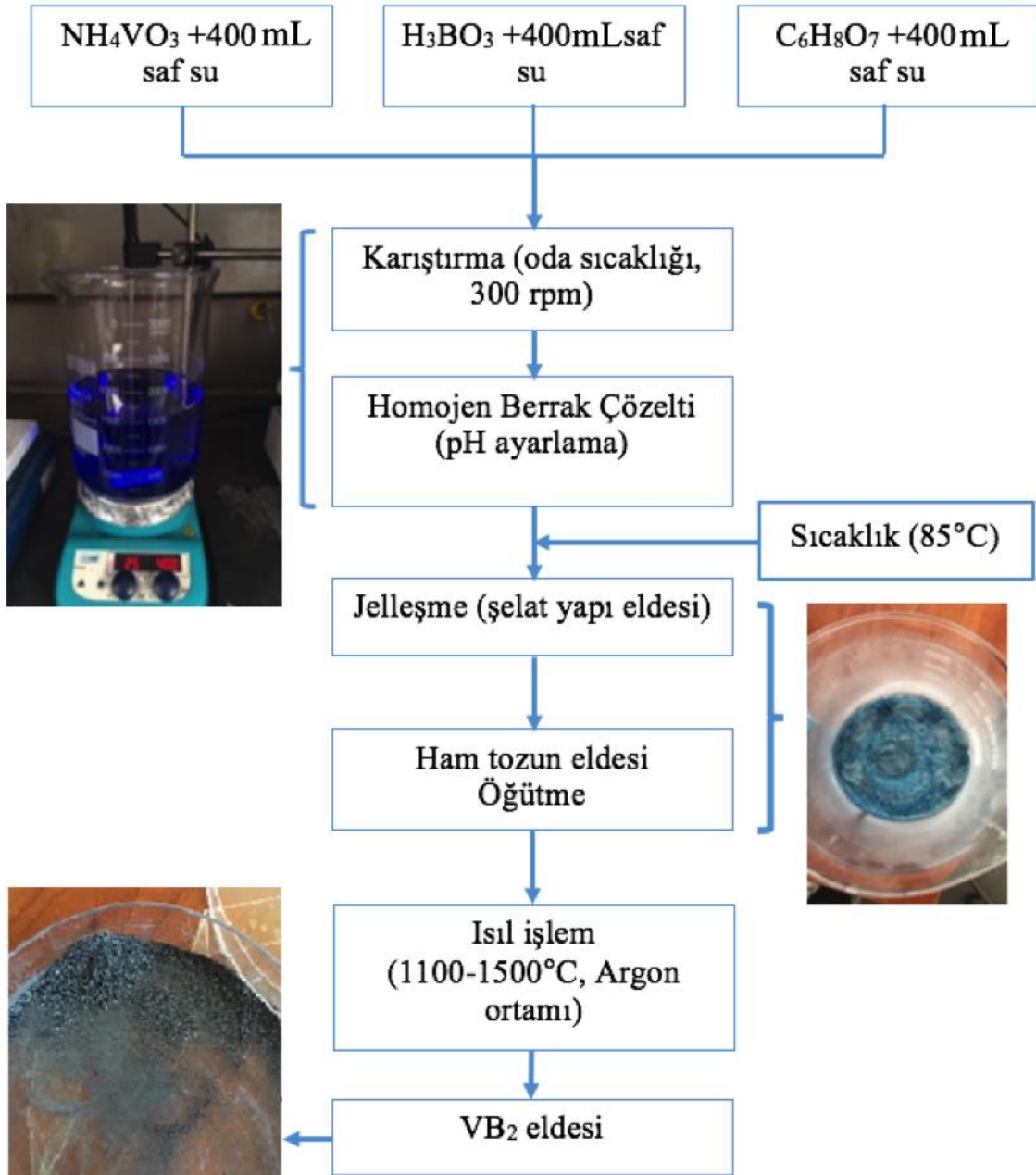
### 5.1. Ham Toz Sentezi

Bir yaş kimyasal metod olarak jel yöntemi ile metal borür üretmenin amaçlandığı bu çalışmada, VB<sub>2</sub> tozları başlangıç kimyasalları olan amonyum metavanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) veya tartarik asit (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) ve borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Kullanılan hammaddeler sırasıyla %99.5 (Sigma Aldrich), %99.99 (VWR Chemicals) ve %99.99 (Alfa Aesar) saflıktadır. Her bir kimyasal, 400 mL saf suda (ölçülen iletkenlik değeri: 0.075 µS cm<sup>-1</sup>) hesaplanan kompozisyonlarda çözdürülmüş ve daha sonra bu üç ayrı çözelti tek bir beherde toplanılarak saf suyun uzaklaştırılması ve jel yapının (şelat) oluşması sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen ham toz (polimerik şelat) öğütülerek grafit kroze içerisinde tüp fırına yüklenmiştir. Oksidatif ortamdan uzak olması gereken bu proses, inert gaz olarak Argonun tercih edilmesi ile yürütülmüş, 1200 °C üzerinde de VB<sub>2</sub> oluşumu sağlanmıştır. Yapı içerisinde bulunan karbonun teorik olarak tamamen (pratikte tamamına yakın) uzaklaştırılması için oluşacak CO/CO<sub>2</sub> miktarlarının hesaplanması ve fırın rejiminin doğru belirlenmesi oldukça önemlidir. Kompozisyon ve proses parametrelerine ait bilgiler 5.3’de detaylı olarak sunulmuştur. Şekil 5.1’de VB<sub>2</sub> tozunun üretimini özetleyen akış şeması verilmiştir.

### 5.2. Şelatlaşma

Laboratuvar ortamında hazırlanan çözeltilerdeki saf suyun oluşacak şelat yapıya zarar vermeden (fazla ısıtma sebebiyle karbon yakma, heterojen bir yapı oluşması vb.) uzaklaştırılması amacıyla, sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. 85 °C’da 300 rpm (dakikada dönme devir sayısı) hızla sabit bir şekilde karıştırılan çözeltinin homojen ısı dağılımını sağlayabilmek amacıyla beherin üzeri alüminyum folyo ile kaplanmış ve buharlaşan havanın çıkması için 0.5 cm çapında delikler açılmıştır.

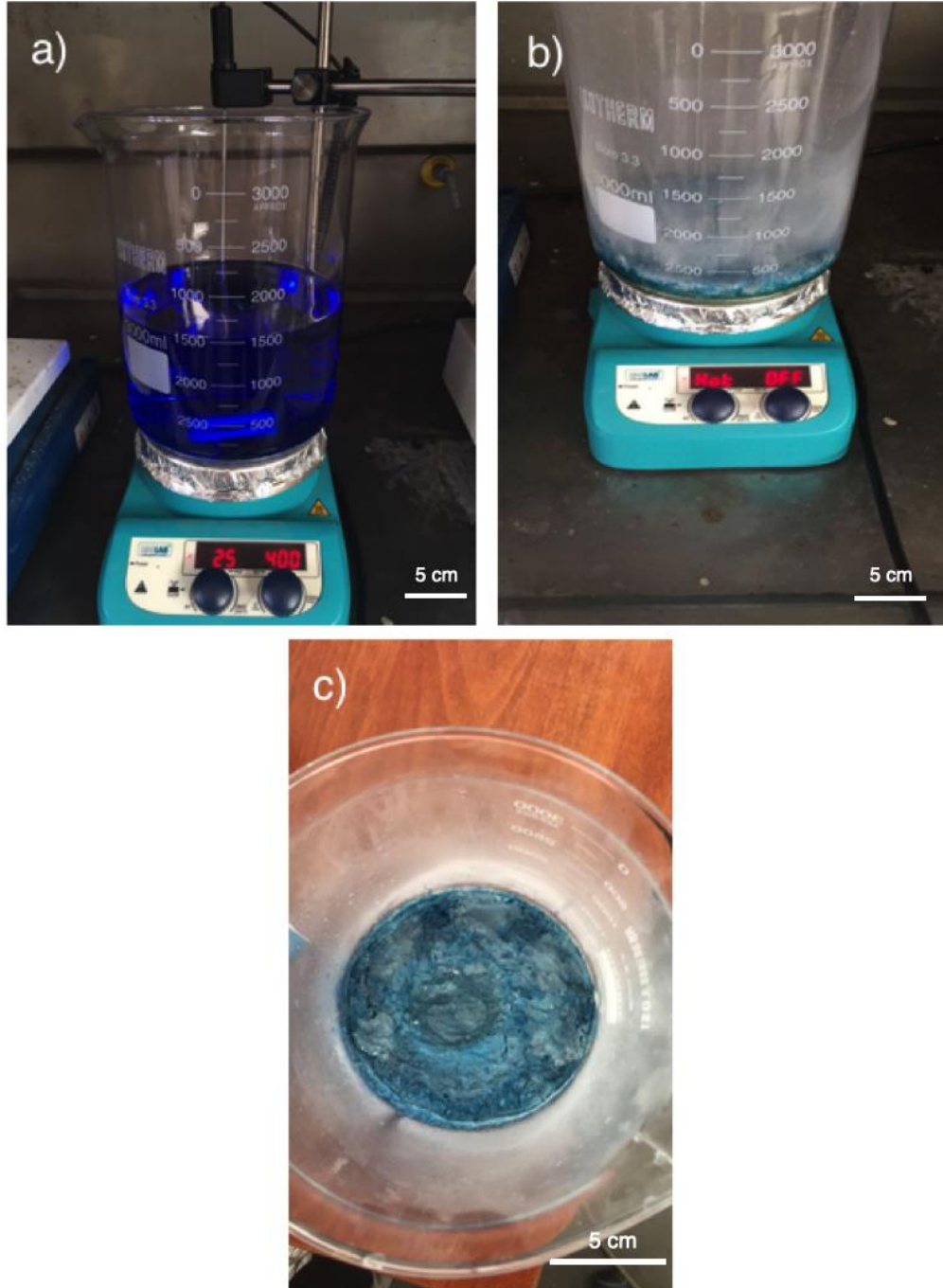
Şelatlaşma mekanizması, yapıyı oluşturan hidrokarbon zincirinin metal katyonu kıskacılayarak yeni bir ligand yapının oluşması esasına dayanmaktadır. Yapıdaki bor (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> formunda), metal olmadığı için vanadyumun kıskacılandığı şelat yapıya katılmadığı bazı kaynaklarca önerilmiş olsa da yapıdaki ligand (lar)ın çözümlenmesi için çok daha geniş kapsamlı bir karakterizasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Sağlıklı bir şelatlaşma mekanizması için pH, sıcaklık, kompozisyon doğru belirlenmeli ve metal katyonun yükseltgenmesi/indirgenmesi hakkında oldukça belirleyici olan renk değişimi sürekli gözlemlenmelidir. Bu parametrelerin belirlenmesine (optimizasyonuna) dair çalışmalar ve bulgular 5.3’de detaylı olarak anlatılmıştır.



**Şekil 5.1.** Sitrik asitin jelleştirici olarak kullanılması ile VB<sub>2</sub> tozunun üretilmesine ait akış şeması.

Kullanılan hammadde miktarları Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. Yukarıdaki akış şemasında sitrik asit ile VB<sub>2</sub> eldesine dair adımlar sunulmuştur. Tartarik asit kullanıldığında, sitrik asit yerine C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> 400 ml saf suda çözdürülmüştür. Isıl işlem ise 1100-1500 °C aralığında 100 °C artışlarla yapılmış olup, Argon akış hızı jelleştirici ve reçete farketmeksizin tüm deneyler için 0.5 L dk<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Her reçete için standart olarak 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı uygulanmış ve bekleme sıcaklığında 2 saatlik bir süre kullanılmıştır.

Isıl işlemler,  $Al_2O_3$  tüp borulu ve  $MoSi_2$  ısıtıcı elemanına sahip yüksek sıcaklık tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Argon akışı ile birlikte çıkan gazların akışı gözlemlenmiş ve kontrol altında tutulmaya çalışılmıştır (herhangi bir tıkanıklık vb. duruma karşı).

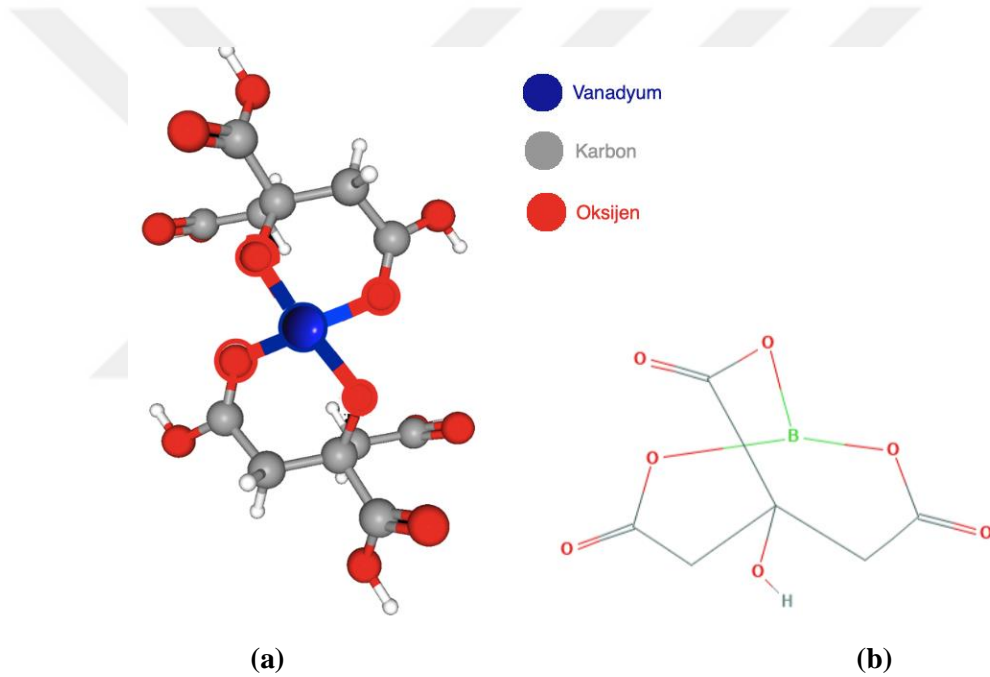


**Şekil 5.2.** Saf su ve başlangıç kimyasalları kullanılarak hazırlanan çözeltilerden jel eldesi adımları: a) sitrik/tartarik asit, borik asit ve amonyum metavanadat çözeltilerinin karıştırılması sonucu elde edilen berrak çözelti; b) jelleşme sonrası suyun uzaklaştırılması; c) elde edilen vanadyum ve bor sitrat/tartarat şelat yapı ve metaborik asit (toz halde).

### 5.3. Sentez Parametrelerinin Belirlenmesi

#### 5.3.1. Kompozisyon

Şelat yapının oluşturulabilmesi için C/V ve C/O oranının doğru belirlenmesi ilk adımdır. Şekil 5.3, sitrik asit ve vanadyum kaynağı olan bir hammadde (bu çalışma için  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ile vanadyum kısaçlanıp oluşturduğu düşünülen şelat yapının 2 boyutlu olarak temsil etmektedir. Aynı şekilde tartarik asit ile elde edilen yapının Şekil 5.3'te gösterildiği gibi şelatlaştığı tahmin edilmektedir. 3 boyutta değerlendirildiğinde, oluşan şelat yapının ne denli kompleks olduğuna dair çalışmalar literatürde oldukça kısıtlı olmakla birlikte, vanadyum katyonunun değeri ve koordinasyon sayısı pH ile önemli ölçüde değişmektedir (Şekil 5.4).



**Şekil 5.3.** a) Jel yöntemi uygulandığında (sitrik asit) Vanadyum katyonu ( $\text{V}^{4+}$ ) ile elde edildiği düşünülen şelat yapısı; b) 2 boyutta boron sitrik asitle oluşturduğu düşünülen şelat yapısı. (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Boron-citrate> adresinden alınmıştır).

Bazı kaynaklarda borun, metal olmadığı için şelat yapıya katılamayacağı belirtilmiş olsa da, borun sınırlı miktarda sitrat veya tartarat yapısına Bor katyonunun ( $\text{B}^{3+}$ ) sınırlı miktarda da olsa yapıya katıldığı ve şelatlaştığı düşünülmektedir. Deneysel çalışmalarda elde edilen yapının homojen bir renge sahip olmadığı, pek çok farklı ligandın oluştuğu ve ısıtma esnasında borik anhidritin çok hızlı bir şekilde oluşmasına istinaden borik asitin belli miktarda şelat yapıda yer aldığı düşünülmektedir. Elde edildiği düşünülen şelat yapısı (bor sitrat yapısında olduğu gibi), üç adet oksijen ile yaptığı asimetrik şelat yapılarıdır.

Şelatlaşmanın gerçekleşmesinin, metal diborür tozlarının istenilen stokiyometride üretilmesi için yeterli olmadığı tecrübe edilmiştir. Yapıyı oluşturan hidrokarbon zincirinin ve oksijenin, yapıdan CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O olarak tamamıyla uzaklaştırılması için hassas stokiyometri hesaplamalarının yapılması gerekmektedir. Bu bağlamda, doğru oranın belirlenmesi için reaksiyona giren türlerin ve çıkanların doğru tayini oldukça önemlidir. Bu oranlar, termodinamiksel hesaplamalarda kabul edilen kimyasal reaksiyonların molar olarak birbirleriyle oranına dayanmakla beraber, ısıtma hızı, Argon akış hızı vb. gibi diğer birçok faktöre de bağlıdır. Bu çalışmada, özellikle gıda endüstrisinde en çok tercih edilen şelatlaştırıcılardan olan C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (sitrik asit) ve C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (tartarik asit) VB<sub>2</sub> eldesi için gerekli oranlarda kullanılmıştır.

İki tür jelleştirici (sitrik ve tartarik asit) için üçer farklı kompozisyon, oluşum sıcaklığının kullanılan C/V miktarına bağlı olarak nasıl değiştiğinin deneysel olarak kontrolünün sağlanması açısından reçetelendirilmiştir (Çizelge 5.1 ve 5.2). Katılan borik asit miktarının, vanadyumun molce iki katı yerine dört katı olarak kullanılmasının nedeni, oluşan Bor (III) oksitinin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Rentzepis vd. nin de 1960 yılında belirttiği gibi yüksek sıcaklıklarda B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'e dönüşerek yapıyı terk etmesidir (Eşitlik 5.5 ve 5.6). Bu durum, esasında ciddi bir problem olmakla birlikte stokiyometrik bir bileşik oluşturulmasını ciddi bir biçimde zorlaştırmaktadır. Bu problem, 6. Bölümde, literatür verisiyle beraber detaylı olarak ele alınmıştır.

**Çizelge 5.1.** Yaş kimyasal (jel) yöntemi ile sitrik asit kullanılarak VB<sub>2</sub> elde etmek için hesaplanan hammadde miktarlarının reçetesi.

Reçete	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> miktarı (mol cinsinden)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> miktarı (mol cinsinden)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı (mol cinsinden)
S1	1	4/3	4
S2	1	13/9	4
S3	1	28/18	4

**Çizelge 5.2.** Yaş kimyasal (jel) yöntemi ile tartarik asit kullanılarak VB<sub>2</sub> elde etmek için hesaplanan hammadde miktarlarının reçetesi.

Reçete	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> miktarı (mol cinsinden)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> miktarı (mol cinsinden)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı (mol cinsinden)
T1	1	12/5	4
T2	1	13/5	4
T3	1	14/5	4

Yukarıdaki tablolardaki reçeteler için oluşturduğu düşünülen reaksiyonlar Çizelge 5.3’de verilmiştir. Jelleştirici türünden bağımsız olduğu düşünülen bazı ortak reaksiyonlar ve tahmini gerçekleşme sıcaklık aralıkları belirtilmiştir. Bölüm 5.4’te nihai net reaksiyonların termodinamiksel hesaplamaları detaylı şekilde verilmiş olup, jelleştiricinin karbon miktarı ile kısaltılan metal katyonu (vanadyum) miktarı arasında bir ilişki (C/V) belirlenmiştir.

**Çizelge 5.3.** Tüm reçeteler için gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar ve sıcaklık aralıkları.

	Sıcaklık aralığı	Reaksiyonlar	
<b>S1</b>	100-400 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{VO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{3}{4} \text{O}_2(\text{g})$	(5.1)
	400-600 °C	$\frac{4}{3} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{C} + \frac{16}{3} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$	(5.2)
	100-170 °C	$4 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{HBO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	(5.3)
	450-500 °C	$4\text{HBO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	(5.4)
	1077-1377 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{C} \rightarrow \frac{3}{2} \text{CO}(\text{g}) + \text{B}(\text{s})^*$	(5.5)
	1077-1377 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})^{**}$	(5.6)
	$\geq 1390$ °C	$\text{VO} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 4\text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + 4\text{CO}(\text{g})$	(5.7)
<b>S2</b>	100-400 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	(5.8)
	400-600 °C	$\frac{13}{9} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{aq}) \rightarrow \frac{13}{2} \text{C} + \frac{52}{9} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{13}{6} \text{CO}_2(\text{g})$	(5.9)
	100-170 °C	$4 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{HBO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	
	450-500 °C	$4\text{HBO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	1077-1300 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{C} \rightarrow \frac{3}{2} \text{CO}(\text{g}) + \text{B}(\text{s})^*$	
	1077-1300 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})^{**}$	
	$\geq 1300$ °C	$\frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \frac{9}{2} \text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + \frac{9}{2} \text{CO}(\text{g})$	(5.10)
<b>S3</b>	100-400 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{VO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g})$	(5.11)
	400-600 °C	$\frac{28}{18} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{aq}) \rightarrow 7 \text{C} + \frac{56}{9} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{7}{3} \text{CO}_2(\text{g})$	(5.12)
	100-170 °C	$4 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{HBO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	
	450-500 °C	$4\text{HBO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	1077-1200 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{C} \rightarrow \frac{3}{2} \text{CO}(\text{g}) + \text{B}(\text{s})^*$	
	1077-1200 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})^{**}$	
	$\geq 1200$ °C	$\text{VO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 5 \text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + 5\text{CO}(\text{g})$	(5.13)

\* Rentzepis vd., 1960. \*\*

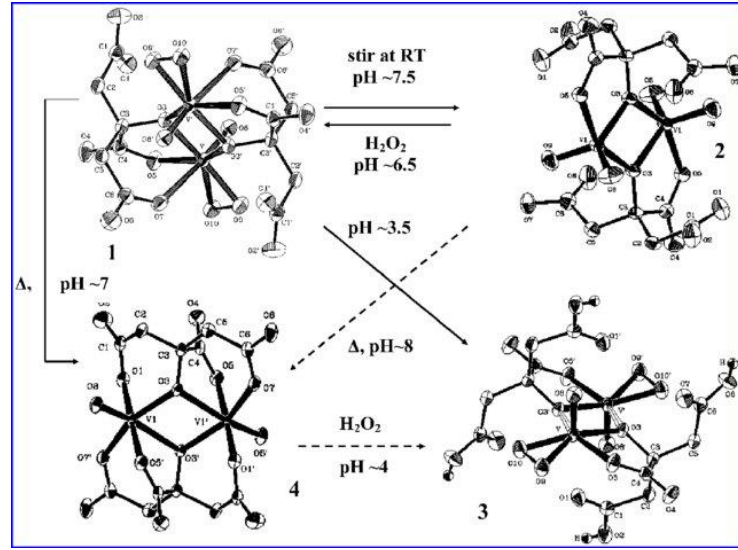


**Çizelge 5.3.** (devam) Tüm reçeteler için gerçekleştirildiği düşünülen reaksiyonlar ve sıcaklık aralıkları.

	100-400 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{VO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{3}{4} \text{O}_2(\text{g})$	
	400-600 °C	$\frac{12}{5} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{C} + \frac{36}{5} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{18}{5} \text{CO}_2(\text{g})$	(5.14)
<b>T1</b>	100-170 °C	$4 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{HBO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	
	450-500 °C	$4\text{HBO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	1077-1377 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{C} \rightarrow \frac{3}{2} \text{CO}(\text{g}) + \text{B}(\text{s})^*$	
	1077-1377 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})^{**}$	
	$\geq 1390$ °C	$\text{VO} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 4 \text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + 4\text{CO}(\text{g})$	
		100-400 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
	400-600 °C	$\frac{13}{5} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq}) \rightarrow \frac{13}{2} \text{C} + \frac{39}{5} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{39}{10} \text{CO}_2(\text{g})$	(5.15)
<b>T2</b>	100-170 °C	$4 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{HBO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	
	450-500 °C	$4\text{HBO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	1077-1300 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{C} \rightarrow \frac{3}{2} \text{CO}(\text{g}) + \text{B}(\text{s})^*$	
	1077-1300 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})^{**}$	
	$\geq 1300$ °C	$\frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_3 + \frac{9}{2} \text{C} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VB}_2 + \frac{9}{2} \text{CO}(\text{g})$	
	100-400 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{VO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g})$	
	400-600 °C	$\frac{14}{5} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq}) \rightarrow 7 \text{C} + \frac{42}{5} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{21}{5} \text{CO}_2(\text{g})$	(5.16)
<b>T3</b>	100-170 °C	$4 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{HBO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	
	450-500 °C	$4\text{HBO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	1077-1200 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{C} \rightarrow \frac{3}{2} \text{CO}(\text{g}) + \text{B}(\text{s})^*$	
	1077-1200 °C	$\frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})^{**}$	
	$\geq 1200$ °C	$\text{VO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 5 \text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + 5\text{CO}(\text{g})$	

### 5.3.2. pH

Nihai toz özellikleri (morfoloji, tane boyutu vb.) pek çok değişken kriterine bağlıdır; bunlar içerisinde çözeltinin pH'sının hangi aralıkta tutulduğu oluşacak şelat yapısını etkilediğinden, pH'nın önemi diğer fiziksel belirleyicilerden (öğütme, hızlı soğuma vb.) önemli şekilde ayrılmaktadır. Şekil 5.4'de pH'nın oluşan vanadyum şelat yapısını ne ölçüde değiştirdiği çarpıcı bir biçimde gösterilmiştir.



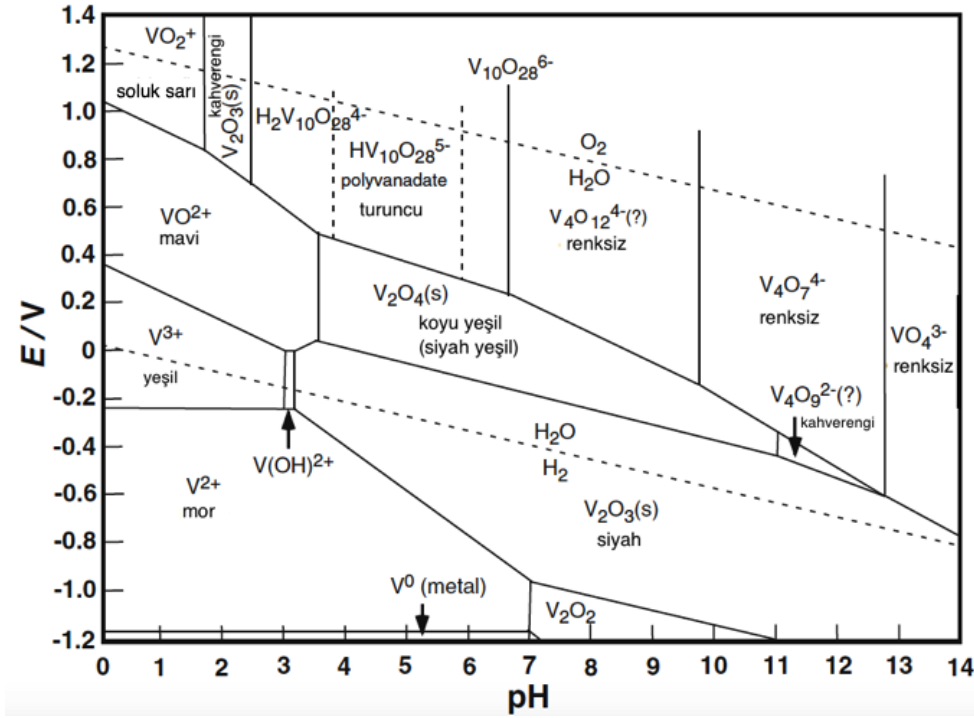
**Şekil 5.4.** Değişen pH ile farklılık gösteren Vanadyum metal katyonlarının koordinasyon sayısı ve Oksijen ile bağlanma karakteristikleri (Kaliva vd., 2004).

Tüm kompozisyonlar hazırlanırken,  $H_3BO_3$  katılmadan önce pH değeri 4.5-6 arasında sabitlenmiş ve berrak turuncu renge sahip bir çözelti elde edilmiştir (polivanadat,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ). Borik asitle birlikte çözelti önce koyu yeşile dönmüş, daha sonra nihai rengini almıştır. Çizelge 5.4, tüm reçeteler için gözlemlenen renk, iyon türü, oluşturduğu oksit ve ölçülen pH aralıklarını vermektedir.

Pourbaix diyagramına göre (Şekil 5.6) S3 sisteminde stabil olan iyonların  $VO^{2+}$  ( $V_2O_4$  birim hücre, 3D yapıda) olduğu anlaşılmakta ( $V^{4+}$  değerliği) ve borik asitin oda sıcaklığında  $H_3BO_3$  formunda kaldığı görülmektedir. Çözeltinin eflatun (uçuk mor) rengini aldığı durumda  $V^{2+}$ , yeşil rengi gözlemlendiği durumda ise  $V^{3+}$  katyonunun yapıda yer aldığı belirtilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Tüm reçeteler için gözlemlenen renk, iyon türü, oluşturduğu oksit ve ölçülen pH aralıkları.

Kompozisyon	Katyon/Anyon	Reaksiyona Giren Oksit	Renk	pH
S1	$V^{2+}$	VO	Eflatun (mor)	3.3-4.1
S2	$V^{3+}$	$V_2O_3$	Yeşil	2.5-3
S3	$VO^{2+}$ ( $V^{4+}$ )	$VO_2$	Mavi	2.45-3.2
T1	$V^{2+}$	VO	Eflatun (mor)	3.6-4.2
T2	$V^{3+}$	$V_2O_3$	Yeşil	2.7-3.1
T3	$VO^{2+}$ ( $V^{4+}$ )	$VO_2$	Mavi	2.9-3.3



**Şekil 5.5.** Vanadyum türlerini gösteren sistemin Pourbaix diyagramı (Kanamori ve Tsuge, 2011 referans alınarak düzenlenmiştir).

$\text{NH}_4\text{VO}_3$ 'ın saf suda çözünürlüğü oldukça düşük olduğundan, berrak bir çözelti eldesi için sıcaklık ve zaman gereklidir. Uçuk sarı renkte olan bu çözeltide vanadyum,  $\text{V}^{5+}$  yükseltgenme değerinde olup, çözeltiliye sitrik asit eklendiğinde çok hızlı bir şekilde rengi turuncuya döner. Borik asit ilavesi ile vanadyum önce  $\text{V}^{4+}$ 'e, sonra da  $\text{V}^{3+}$ 'e indirgenir. Eğer eklenen sitrik asit miktarı  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 'a oranla molce 1.33'ten düşükse nihai olarak  $\text{V}^{2+}$  olarak kalır. Ortam daha da asidikleştirilirse (sitrik asit ilavesi ile) vanadyum yeniden yükseltgenmeye başlar ve  $\text{V}^{4+}$ 'e kadar oksidasyona uğrayabilir.

Dimerik okzositrato vanadatlar arasındaki dönüşümde pH'nın önemi bu noktada daha belirgin şekilde görülmekle birlikte, sitrat yapının dimerik konfigürasyonunun korunmasının indirgenme ile sağlanması söz konusudur (Zhou vd., 1999).

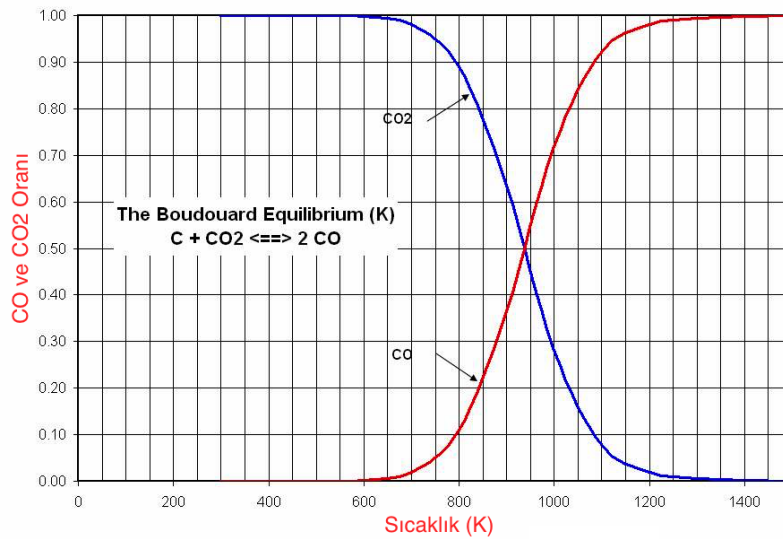
### 5.3.3. Sıcaklık

Çözelti hazırlanırken sıcaklık kontrolü oldukça önemli bir parametre olmakla beraber, ham tozun Argon ortamında yakılmasında da istenen fazın oluşabilmesi için gerekli sıcaklık değerinin doğru belirlenmesi gerekmektedir. Teorik olarak,  $\text{VO} + \text{B}_2\text{O}_{3(l)} + 4\text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + 4\text{CO}_{(g)}$  reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için  $1390\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığa çıkılması gerektiği termodinamiksel bir olgudur. Yapılan deneylerde de, bu reaksiyon için  $\text{VB}_2$  fazının  $1400\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$  civarında oluşmaya

başladığı görülmüş ve teorik verilerle örtüştüğü gözlemlenmiştir. Bu reaksiyona kıyasla, yapıda VO<sub>2</sub> oluşturulması daha verimli bir tepkime olan  $VO_2 + B_2O_{3(l)} + 5C \rightarrow VB_2 + 5CO_{(g)}$  vermektedir ve bu reaksiyonun oluşum sıcaklığı 1200 °C'dır. Dolayısıyla, gerçekleşme sıcaklığının doğru belirlenmesi için oluşacak oksit (ve Vanadyumun değeri) bilinmeli, yani başlangıç kompozisyonu titizlikle hazırlanmalıdır.

### 5.3.4. Fırın rejimi

Boudouard denge reaksiyonuna göre kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan CO/CO<sub>2</sub> gazlarının oranlarını belirlemede önemli rol oynayan sıcaklık, fırının ısıtma hızı ile yakından ilgilidir (Hunt vd., 2013). Düşük ısıtma hızlarında (3-5 °C dk<sup>-1</sup>) yapıda daha az artık bor gözlemlenmiş ve stokiometrik VB<sub>2</sub>'e daha yakın bir yapı elde edilmişken, daha yüksek hızlarda ise (7-10 °C dk<sup>-1</sup>) yapıda amorf veya kristalin borun ve V<sub>x</sub>C<sub>y</sub> oluşma olasılığının daha fazla olduğu görülmüştür. Yapıda oluşan borun, β-rombohedral yapıda olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, denge reaksiyonu olan  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$  göz önünde bulundurulması gereken bir faktör olarak yapıyı etkilemektedir. Şekil 5.6, Boudouard denge reaksiyonunu özetlemektedir.



**Şekil 5.6.** Boudouard denge reaksiyonu (<http://www.gasifiers.bioenergylists.org> Son erişim tarihi: 20 Temmuz 2019).

### 5.4. Termodinamik

HSC 6.0 kullanılarak yapılan termodinamiksel hesaplamalarda çalışılan üç farklı kompozisyon için gerçekleştiği düşünülen üç farklı nihai reaksiyon için hangi sıcaklıklara çıkılması gerektiği görülmüştür. X-Işını Kırınım verileri ile kompozisyonların oluşum sıcaklıkları, bu

termodinamiksel veriler ile örtüşmektedir. Çizelge 5.5, 5.6 ve 5.7 her indirgenme durumu için ( $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  ve  $V^{4+}$ ) oluşması beklenen nihai reaksiyon için termodinamiksel hesaplamaları sunmaktadır.

Borik asit, 170 °C'da metaborik asite dönüşmekte ve suyunu kaybetmektedir. 450 °C sıcaklığa çıkıldığında ise, amorf olan  $B_2O_3$  oluşmaktadır. Bu camsı faz, yeniden soğutma yapıp oda sıcaklığına inilse dahi normal şartlarda kristallenme göstermez ve cam olarak kalır. Yapıda yüksek sıcaklıklarda bor oksit olarak bulunan bu yapı 500 °C civarında tamamen erimekte ve eriyik bir cam oluşturmaktadır. Oksijen vermeye daha meyilli olan bu yapı, şelat yapıyı oluşturan hidrokarbon zinciri ile yüksek sıcaklıklarda  $CO/H_2O$  gazları oluşturarak yapıyı terk eder. Yapıda kalan V ile B, hazırlanan kompozisyonun hammadde miktarlarına göre 1100-1400 °C arasında bağ yaparak  $VB_2$  oluşur. Söz konusu reaksiyonlar, yapıda bulunan C/V oranına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşebileceği hem deneysel hem de teorik hesaplamalarla gözlemlenmiş, farklı reçetelere göre hazırlanan ham tozla yapılan 1100-1500 °C aralığındaki karbotermal indirgeme reaksiyonlarına ait fazlar tanımlanmıştır.

**Çizelge 5.5.**  $VB_2$  eldesinde  $VO + B_2O_3(l) + 4C \rightarrow VB_2 + 4CO(g)$  reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları.

T (°C)	$\Delta H$ (kcal)	$\Delta S$ (cal K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal)	K	Log(K)	Miktarın türü
600,000	242,899	155,053	107,515	1,221E-027	-26,913	
800,000	239,672	151,724	76,849	2,229E-016	-15,652	
1000,000	236,499	149,012	46,785	9,295E-009	-8,032	
1200,000	233,425	146,768	17,213	2,793E-003	-2,554	
<b>1400,000</b>	<b>230,472</b>	<b>144,888</b>	<b>-11,947</b>	<b>3,636E+001</b>	<b>1,561</b>	
1600,000	227,653	143,296	-40,761	5,704E+004	4,756	
Formül	FM	Kons.	Miktar	Miktar	Hacim	
	(g mol <sup>-1</sup> )	(wt-%)	(mol)	(g)	(L veya mL)	
VO	66,941	36,262	1,000	66,941	11,626	mL
$B_2O_3$	69,618	37,712	1,000	69,618	27,301	mL
C	12,011	26,026	4,000	48,044	21,258	mL
$VB_2$	72,562	39,307	1,000	72,562	14,228	mL
CO(g)	28,010	60,693	4,000	112,042	89,654	L

Çizelge 5.5, S1 ve T1 reçeteleri için baz alınan oluşum reaksiyonu için  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  hesaplamalarını göstermektedir. Reaksiyon gerçekleşme sıcaklıkları göz önünde bulundurulduğunda ortama sadece CO gazı çıktığı düşünülerek önerilen bu reaksiyonlar sonucu, girenlerin ve çıkanların molce, kütlece veya hacimsel olarak miktarı gösterilmiştir (Vanadyum 1 mol olarak hesaplandığında). Çizelge 5.6, S2 ve T2 reçeteleri için, Çizelge 5.7 ise S3 ve T3 reçeteleri kullanıldığında oluştuğu düşünülen reaksiyonlar için aynı şekilde bir hesaplama ortaya koymaktadır.

Söz konusu bu tablolar (Çizelge 5.5, 5.6 ve 5.7), Çizelge 5.1 ve 5.2'deki stokiometrik oranlarla birlikte  $VB_2$ 'ün (ve diğer metal borürlerin) jel yöntemi ile üretilmesi için yığın hesabında kullanılmak amacıyla Fahrenheitz vd.'nin çalışmalarını da referans alacak şekilde bir *anahtar tablo* teşkil etmesi amacıyla verilmiştir.

**Çizelge 5.6.**  $VB_2$  eldesinde  $V_2O_3 + 9C + 2B_2O_3 \rightarrow 2VB_2 + 9CO(g)$  \* reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları.

T (°C)	$\Delta H$ (kcal)	$\Delta S$ (cal K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal)	K	Log(K)	Miktarın türü
600,000	544,145	350,750	237,888	2,829E-060	-59,548	
700,000	541,037	347,379	202,985	2,570E-046	-45,590	
800,000	538,011	344,419	168,398	5,040E-035	-34,298	
900,000	535,055	341,784	134,090	1,042E-025	-24,982	
1000,000	532,177	339,430	100,032	6,714E-018	-17,173	
1100,000	529,393	337,324	66,196	2,906E-011	-10,537	
1200,000	526,700	335,431	32,560	1,476E-005	-4,831	
<b>1300,000</b>	<b>524,097</b>	<b>333,721</b>	<b>-0,896</b>	<b>1,332E+000</b>	<b>0,124</b>	
1400,000	521,583	332,171	-34,189	2,926E+004	4,466	
Formül	FM (g mol <sup>-1</sup> )	Konsan. (wt-%)	Miktar (mol)	Miktar (g)	Hacim (L veya mL)	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	149,881	37,733	1,000	149,881	30,776	mL
C	12,011	27,214	9,000	108,099	47,831	mL
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,618	35,053	2,000	139,236	54,603	mL
VB <sub>2</sub>	72,562	36,535	2,000	145,123	28,455	mL
CO(g)	28,010	63,465	9,000	252,094	201,722	L

\* Çizelge 5.6'da verilen reaksiyon sadeleştirme amacıyla 1 mol V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanmıştır, fakat gerçekte bu reaksiyon yarım mol V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (yani 1 mol V) ile gerçekleşmektedir. Stokiometrideki bu sadeleştirme, *reaksiyonun oluşma sıcaklığını etkilemez*. Dolayısıyla, ürünler için verilen mol, hacim ve kütlece miktarlar gerçek koşullarda çizelgede belirtilen miktarların yarısı kadardır.

Çizelge 5.8'de verilen son reaksiyon, vanadyumun V<sup>5+</sup> (+5) değerlikte olduğu durumda karbo/boroterml reaksiyonla oluşturduğu VB<sub>2</sub> için termodinamiksel hesaplamaları göstermektedir.  $\Delta G$  değerlerinden de anlaşılabilir olduğu gibi pratikte çok daha verimli şekilde

gerçekleşebilir ama başlangıç hammaddesi olan  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $\text{V}^{5+}$ ) çözelti içinde şelat yapı oluşturduğunda vanadyum zaten halihazırda  $\text{V}^{4+}$ 'e indirgenmiştir. Dolayısıyla böyle bir reaksiyon için  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 'ın (veya  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'in) jelleşme olmadan  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve C ile reaksiyona sokulması daha mantıklıdır, çünkü çözeltiye borik asit katıldığı anda pH 4'ün altına inmekte ve sitrik asit ile birlikte oluşturduğu turuncu renkteki polivanadat ( $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$ )<sup>5+</sup> çözeltisi çok hızlı şekilde koyu yeşil ve siyaha dönmekte, yani vanadyum indirgenmektedir. Dolayısıyla bu sistem için Çizelge 5.8'de verilen reaksiyonun gerçekleşmemesi oldukça yüksek ihtimal dahilindedir.

Sitrik asit miktarı arttırıldığı halde (Çizelge 5.1 ve 5.2'deki kompozisyonlardaki sitrik asit miktarlarının çok daha üstüne çıkıldığı durumlar), oluşan çözelti hep mavi olarak gözlemlenmiş ve ölçülen pH değerleri de 2'ye yaklaşmıştır. Dolayısıyla Çizelge 5.8 sadece bilgilendirme ve kıyaslama amaçlı verilmiş olup bu reaksiyona dair bir reçete hazırlanmamıştır.

**Çizelge 5.7.**  $\text{VB}_2$  eldesinde  $\text{VO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 5\text{C} \rightarrow \text{VB}_2 + 5\text{CO}(\text{g})$  reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları.

T (°C)	$\Delta\text{H}$ (kJ)	$\Delta\text{S}$ (J K <sup>-1</sup> )	$\Delta\text{G}$ (kJ)	K	Log(K)	Miktarın türü
600,000	1180,920	811,165	472,651	5,274E-029	-28,278	
700,000	1173,684	803,318	391,935	9,137E-022	-21,039	
800,000	1166,536	796,326	311,959	6,522E-016	-15,186	
900,000	1159,466	790,026	232,647	4,370E-011	-10,359	
1000,000	1152,504	784,330	153,934	4,829E-007	-6,316	
1100,000	1145,694	779,180	75,762	1,311E-003	-2,882	
<b>1200,000</b>	<b>1139,038</b>	<b>774,501</b>	<b>-1,918</b>	<b>1,170E+000</b>	<b>0,068</b>	
1300,000	1132,547	770,237	-79,152	4,250E+002	2,628	
1400,000	1126,230	766,344	-155,978	7,412E+004	4,870	

Formül	FM (g mol <sup>-1</sup> )	Konsan. (wt-%)	Miktar (mol)	Miktar (g)	Volume (L veya mL)	
$\text{VO}_2$	82,940	39,010	1,000	82,940	19,115	mL
$\text{B}_2\text{O}_3$	69,618	32,744	1,000	69,618	27,301	mL
C	12,011	28,246	5,000	60,055	26,573	mL
$\text{VB}_2$	72,562	34,128	1,000	72,562	14,228	mL
$\text{CO}(\text{g})$	28,010	65,872	5,000	140,052	112,068	L

**Çizelge 5.8.**  $V_2O_5 + 11C + 2B_2O_3 \rightarrow 2VB_2 + 11CO(g)$  reaksiyonu için yapılan entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi hesaplamaları.

T (°C)	$\Delta H$ (kcal)	$\Delta S$ (cal K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal)	K	Log(K)	Miktarın türü
1050,000	538,213	403,135	4,805	1,608E-001	-0,794	
1055,000	538,037	403,002	2,790	3,475E-001	-0,459	
1060,000	537,862	402,871	0,775	7,463E-001	-0,127	
<b>1065,000</b>	<b>537,687</b>	<b>402,740</b>	<b>-1,239</b>	<b>1,594E+000</b>	<b>0,202</b>	
1070,000	537,512	402,609	-3,252	3,383E+000	0,529	
1075,000	537,338	402,480	-5,265	7,138E+000	0,854	
1080,000	537,164	402,351	-7,277	1,498E+001	1,175	
1085,000	536,990	402,223	-9,289	3,125E+001	1,495	
1090,000	536,817	402,095	-11,299	6,483E+001	1,812	
1095,000	536,643	401,968	-13,310	1,337E+002	2,126	
1100,000	536,470	401,842	-15,319	2,744E+002	2,438	

Formül	FM (g mol <sup>-1</sup> )	Kons. (wt-%)	Miktar (mol)	Miktar (g)	Hacim (L veya mL)	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181,880	40,129	1,000	181,880	54,179	mL
C	12,011	29,151	11,000	132,121	58,461	mL
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,618	30,720	2,000	139,236	54,603	mL
VB <sub>2</sub>	72,562	32,019	2,000	145,123	28,455	L
CO(g)	28,010	67,981	11,000	308,114	246,550	mL

Çizelge 5.5-5.7 arasında verilen termodinamik hesaplamaların sonucu olarak oluşum sıcaklıkları kabaca 1400, 1300, 1200 ve 1065 °C olarak gösterilmiştir. Tam olarak bu değerler sırasıyla, 1390, 1298, 1195 ve 1063 °C'dir. Bu hesaplamalar, reaksiyonların oluşum sıcaklıkları hakkında bilgi vermektedir, fakat oluşum hızı için bir şey söylemez. Dolayısıyla, reaksiyon kinetiği üzerinde detaylı çalışmalar yürütmek gereklidir. Ayrıca, Boudard denge diyagramında da gösterilen, çıkan CO<sub>2</sub>/CO gazlarının oranı ısıtma hızı ve fırın rejimiyle yakından ilgili olduğundan, bu parametrelerin de hesaba katılması daha hassas sonuçlar verecektir.

Tüm bu termodinamik hesaplamalar, sadece karbonun ve borik asitin indirgeyici olduğu varsayımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Fakat, saf borun da indirgeyiciliği hesaba katıldığında çok daha karmaşık bir tablo ortaya çıkmaktadır. Çizelge 5.9, olası reaksiyonları özetlemekte ve oluşum entalpileri hakkında fikir vermektedir (Fahrenheit, 2016).



**Çizelge 5.9.** Geçiş metali borürlerinin sentezine dair indirgenme reaksiyonlara bazı örnekler (Fahrenheitz, 2016'dan alıntılanmış, vanadyum diborür oluşumu için uyarlanmış, standart oluşum entalpileri hesaplanmış ve yeniden düzenlenmiştir. s=katı; l=sıvı; g=gaz fazı).

Reaksiyon	$\Delta H_f^{\circ}_{298.15}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Eşitlik
$V(s) + 2B(s) \rightarrow VB_2(s)$	-206.9 *	(5.17)
$VO_2(s) + B_2O_3(l) + 5C(s) \rightarrow VB_2(s) + 5CO(g)$	-67.9	(5.13)
$3VO_2(s) + 10B(s) \rightarrow 3VB_2(s) + 2B_2O_3(l)$	1,566.3	(5.18)
$2VO_2(s) + B_4C(s) + 3C(s) \rightarrow 2VB_2(s) + 4CO(g)$	634.2	(5.19)
$7VO_2(s) + 5B_4C(s) \rightarrow 7VB_2(s) + 3B_2O_3(l) + 5CO(g)$	3,231.7	(5.20)
$VO_2(s) + B_2O_3(s) \xrightarrow{CaO, CaF_2} VB_2(s) + \frac{5}{2}CO_2(g)$	793.35	(5.21)

\* Topor ve Kleppa, 1985.

Eşitlik (5.21)'de verilen kalsiyum oksit veya kalsiyum florür katalize reaksiyonu hariç, yukarıda verilen tüm reaksiyonların çalışılan sistemde oluşma olasılığı söz konusudur. Yapıda hem karbon ve hem borun olması, sadece karbotermal reaksiyonların değil; karbo/borotermal reaksiyonlar olarak adlandırılan ve çok daha kompleks kombinasyonlara yol açan bir faktör olduğundan ötürü, termodinamiksel verilerle birlikte kinetiğin de büyük önem taşıdığı belirtilmelidir. Yukarıda verilen reaksiyonlardan Eşitlik (5.13)'de verilen reaksiyonun (ve  $V_2O_3$ , VO gibi vanadyumun farklı oksitleri için Çizelge 5.3'te önerilen nihai reaksiyonlar olan Eşitlik (5.7) ve (5.10)) en verimli tepkime olduğu düşünülerek, karbon ve borun birlikte indirgeyici olduğu bu mekanizma baz alınarak bu çalışma yürütülmüştür ve X-Işını Kırınım sonuçları bu yaklaşımı doğrulamaktadır.

$VB_2$ 'ün standart oluşum entalpisi hesaplamalarına dair literatürdeki  $-206.9$  kJ mol<sup>-1</sup> değeri (Topor ve Kleppa, 1985; Colinett ve Tedenac, 2014) referans olarak alınmış ve diğer tüm bileşikler için HSC 6.0 yazılımındaki 298 °K'deki oluşum entalpileri baz alınarak hesaplama yapılmıştır.

## 5.5. Pil Üretimi ve Verim Hesaplamaları

### 5.5.1. Deşarj modülü tasarımı

Değişik çaplardaki hava deliklerinin (0.4, 0.5 ve 0.6 mm çapında 5 adet delik) katot görevi görecek olan oksijen geçirgen karbon membranı kapatan alüminyum kapak üzerine delinmesi ile, 675 boyundaki Zn-hava pillerinin ebatlarında pil kasaları tasarlanmıştır. Bu tasarım hem sürekli kullanıma olanak tanıırken hem de pres gerektirmeden pil hazırlanması kolaylığını sunmaktadır. Anot ve katotta akım toplayıcı olarak görev yapan iletken malzeme alüminyum olarak seçilmiş ve dişler açılmıştır. Pil haznesi ise, endüstriyel pillerde sızdırmazlık ve anot-katot arasında kısa devre oluşmasını engelleme görevini üstlenen plastik enjeksiyonla şekillendirilen naylon yerine teflon/veya cast amid malzemeden işlenmiştir. Metal malzeme ile kontak halindeyken (açılan dişler) yeterli mukavemetin sağlanması ve bazik elektrolit ortama dayanıklı olması amacıyla bu polimerler seçilmiştir. Pilin kapatılmasında kritik öneme sahip membran ise Panasonic ZA 675 pillerinden elde edilmiştir. Şekil 5.7’de hazırlanan deşarj modülleri gösterilmektedir.



Şekil 5.7. Değişik hava deliği çaplarıyla hazırlanan deşarj modülleri.

### 5.5.2. Pilin kapatılması

Elde edilen VB<sub>2</sub> tozları, deşarj modüllerinde verim alabilmek amacıyla bir glove box içinde Argon atmosferinde anot olarak kullanılmıştır. Bunun için, 1.25 g olarak tartılan VB<sub>2</sub> tozuna 20 mL 8 M KOH elektrolit ilave edilerek, homojen çamur kıvamına gelene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra kullanılmamış Panasonic ZA 675 ticari hava pillerinden alınan tüm membran (PTFE membran/karbon/nikel çerçeve/O<sub>2</sub> dağıtıcı membran) modüllerin alüminyumdan işlenen katot kapağının faturasına basacak şekilde yuvasına yerleştirilmiştir. Son olarak anot kapağı hava sızdırmazlığı için teflon bantla izole edilerek kapatılmış ve yapışkan bir alüminyum bantla modüller hava girişini önlemek amacıyla sarılmıştır. Şekil 5.8, üretilen VB<sub>2</sub> tozlarının istenilen oranda elektrolit ile karıştırılması ve pil içerisine konularak membran ile birlikte pilin kapatılmasına dair tüm adımları özetlemektedir.



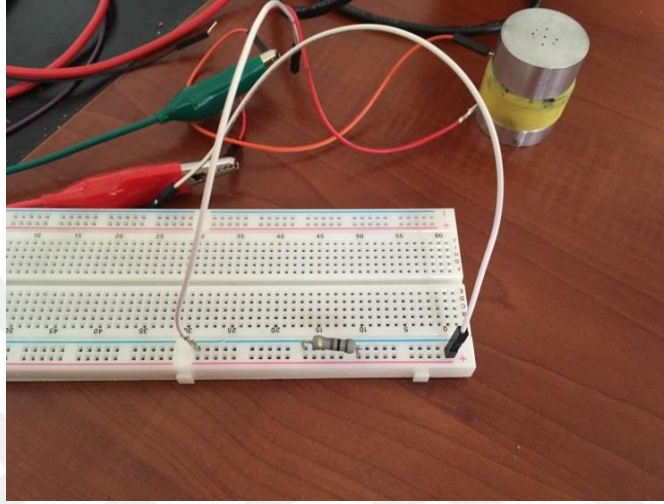
**Şekil 5.8.** Pilin Argon ortamında glove box içerisinde kapatılması: a) değişik delik çaplarıyla hazırlanan deşarj modülleri; b) glove box içinde VB<sub>2</sub> anot elektrot, KOH elektrolit ve PTFE/O<sub>2</sub> seçici membranın modül içine konulması; c) Pilin deşarj deneylerinde ölçüm almak üzere kapatılması.

### 5.5.3. Deşarj deneyleri

Kullanılan modüllerin üzerindeki bant sökülmeden önce deşarj düzenekleri istenilen yüke göre hazırlanmıştır. Deneyler için Hantek 365A Datalogger veri toplama cihazı kullanılmıştır. Şekil 5.9, farklı dirençlerde ölçüm almaya olanak tanıyan düzeneği göstermektedir. Deneylerin sağlıklı gerçekleşebilmesi için önemli bir parametre olan operasyon sıcaklığı 22 °C (sabit, endüstri standardı) olarak belirlenmiştir. Ayrıca, testler için bağıl nem değeri de %60 olarak belirlenmiş ve bir nem cihazı vasıtasıyla %60 değerinde sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Zn-hava pillerinin deşarj deneyleri için, endüstri standardı olan 620  $\Omega$  yük değeri (~ 2 mA) seçilmiştir. VB<sub>2</sub>-hava pilleri içinse, sahip oldukları yüksek enerji kapasitesi sebebiyle deneylerin çok uzun sürmemesi açısından bu değer 220  $\Omega$  (~ 5 mA) olarak belirlenmiştir. Deşarj deneyleri,

her 2 sn. de bir veri toplanarak gerçekleştirilmiş ve farklı delik çaplarının ( $O_2$ 'e maruz kalan alan) toplam kesit alanı cinsinden karşılaştırılmıştır. Her iki jelleştirici ajan için alınan veriler sitrik asit için S3 reçetesiyle elde edilen, tartarik asit içinse T3 reçetesiyle elde edilen tozun anot olarak kullanıldığı pillerden alınmıştır.



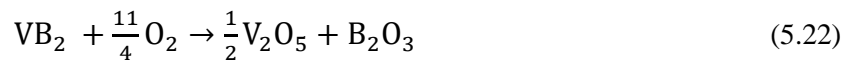
**Şekil 5.9.** Farklı yüklerde Deşarj deneyleri için (100, 220, 440, 620  $\Omega$ ) kurulan düzenek.

#### 5.5.4. Verim hesabı

Verim hesabı, pillerin deşarjı esnasında kesme voltajına kadar (nominal voltajın yaklaşık %80'i) elde edilen voltajın ortalamasının, uygulanan yüke (Ohm cinsinden) bölünmesi ile elde edilen değerin (Amper cinsinden) kesme voltajına kadar geçen süre ile çarpımıdır. Basitçe, Ohm kanuna göre ( $V=i \cdot R$ ) elde edilen akım değeri (Amper cinsinden) süre ile (saat cinsinden) çarpılır. Bu değer bize şarj kapasitesini vermektedir.

$O_2$  debisinin üretilen piller üzerindeki etkisini görmek amacıyla, şarj modüllerinin katot kapakları değişik boyutlarda mikro matkap uçlarıyla 5'er adet açılmıştır. 0.4, 0.5 ve 0.6 mm olarak seçilen çaplar,  $O_2$ 'in gireceği toplam yüzey alanını ( $a$ ) sırasıyla 0.628, 0.981 ve 1.413  $mm^2$  olarak belirlemiştir.

$VB_2$ -hava pilleri için net oksidasyon reaksiyonu olan,



Zn-hava pilleri için:

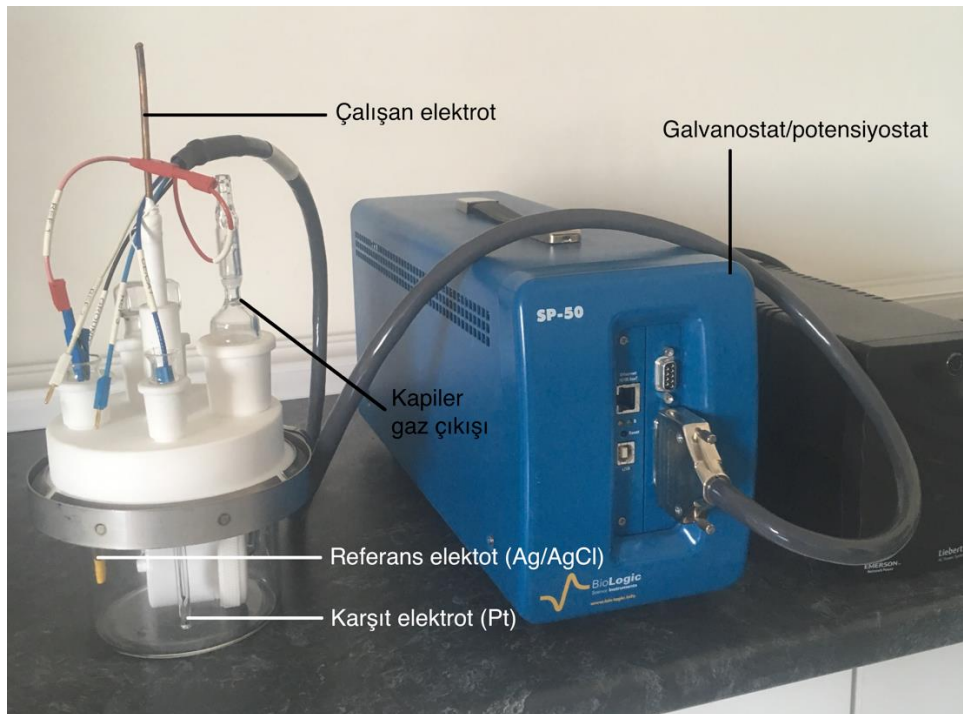


reaksiyonu ile kıyaslandığında, giren  $O_2$  miktarı  $VB_2$ -hava pilleri için verimliliğin tam olarak gözlemlenmesi için Zn'nun oksidasyonuna kıyasla (1 mol Zn başına  $\frac{1}{2} O_2$ ) teorik olarak 5.5 kat  $O_2$  gerekmektedir. Delik çapları da bu değerler göz önünde bulundurularak modellenmeye çalışılmıştır.

### 5.6. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Tafel-fit ekstrapolasyonu ile çizdirilen polarizasyon eğrilerinden faydalanılarak yapılan korozyon hızı çalışmaları, anot malzemenin  $O_2$  girişi olmadığı durumlarda pilin raf ömrünün belirlenmesi için bir fikir vereceğinden dolayı aşağıdaki prosedüre göre elektrokimyasal analiz adına bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir.

S3 ve T3 numuneleri için gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde, 13 mm. pres yardımıyla şekillendirilen  $VB_2$  peletleri, Argon ortamında  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 4 saat boyunca sinterlenerek sinterleme sonrası numunenin çapı ölçülerek (yaklaşık olarak 9-10 mm) yüzey alanı hesaplanmıştır. Düzgün bir yüzey elde edilmesi adına numuneler parlatılmış ve numune tutucuya yerleştirilmiştir. Daha sonra 8 M KOH çözeltisi saf su içerisinde hazırlanarak polarizasyon eğrileri alınmıştır. EC Lab yazılımı kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 5.10, kullanılan elektrokimyasal düzeneği göstermektedir.



Şekil 5.10. Kullanılan korozyon test hücresi düzeneği.

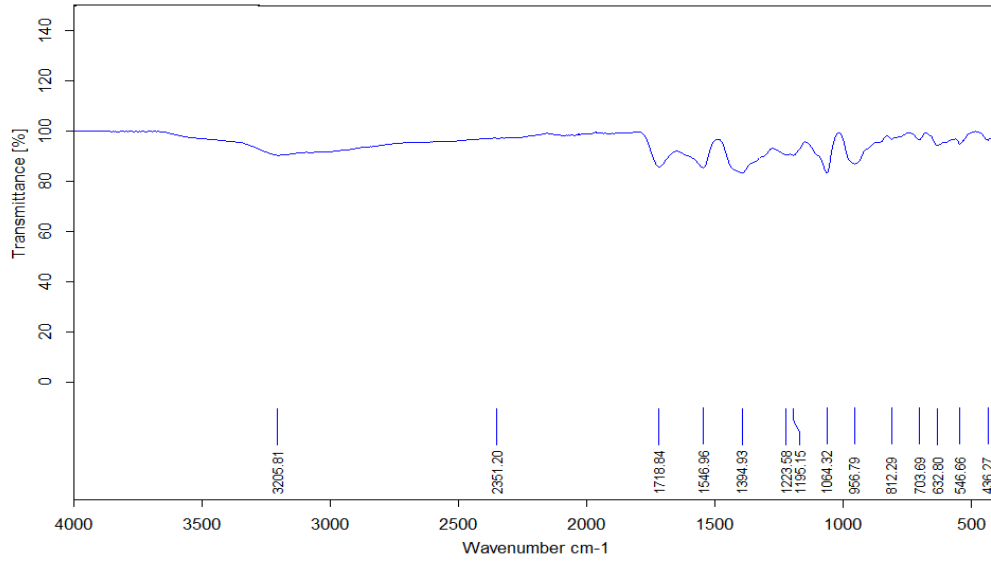
## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. VB<sub>2</sub> Tozunun Karakterizasyonu

Argon ortamında gerçekleştirilen VB<sub>2</sub> üretim sürecinde, oluşumun başladığı sıcaklığın belirlenmesi için 1100-1500 °C aralığında üretilen tüm numuneler için yapının X-Işını Kırınım desenleri ayrı ayrı alınmış ve teorik termodinamiksel hesaplamalarla kıyaslamaya gidilmiştir. Jel yöntemi ile metal borür toz üretmedeki en büyük problem, 1000 °C'ın üzerinde borun buharlaşması ve/veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün elemental bora (β-romhohedral) dönüşmesini izleyen safsızlıklarla birlikte C/V yüzdesinin tam olarak belirlenmesinde hesaba katılacak parametrelerin (B/V oranının 2:1 tutulabilmesi, yapıya katılmayan serbest elemental bor, uzaklaşması gereken gazlar için gerekli olan stokiometrik dengenin kurulması) oldukça karmaşık bir tablo sergilemesidir. Bunun sonucu olarak, VO<sub>x</sub>, VB, V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, C ve V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, VO<sub>x</sub>C<sub>z</sub> gibi stokiometrik olmayan arafazlar yapıda kalabilir veya dönüşüm tam gerçekleşmeyebilir. Dahası, yüksek sıcaklıklarda borun amorf veya kristalize olarak üretilen metal borür yapıda safsızlık olarak kalması oldukça yüksek bir ihtimaldir.

BET ölçümleri sonucu sitrat jel ile elde edilen tozların spesifik yüzey alanının 10.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olduğu tayin edilmiş, taramalı elektron mikroskopunda da oluşan yapının nano yapıda hegzagonal geometride büyüyen çubuksu taneler olduğu görülmüştür. Tartarat jel ile elde edilen tozlar ise levhamsı şekilde büyüyen bir morfoloji sergilemekle birlikte spesifik yüzey alanı 6.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

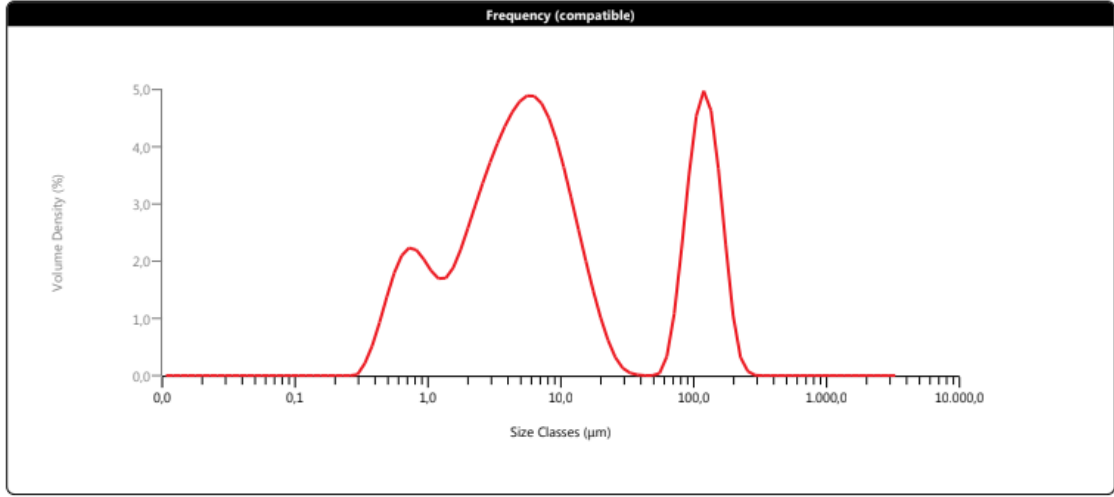
Şekil 6.1'de verilen FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrumu) spektrumunda 632, 812, 956 ve 1064 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı C-H bağlarını göstermekte; C ve B arasında 1195 cm<sup>-1</sup> ile belirlenen zayıf bir bağ oluştuğunu doğrulamaktadır. 436 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik B-OH bağına aittir. Bu sonuçlara göre daha önce belirtilen başlangıç hammaddeleriyle ideal bir şelat yapısının oluşturulması oldukça meşakkatli bir iş olup, stokiometrinin, pH'nın, ısıtma hızının ve safsızlıkların oldukça önemli faktörler olduğu görülmüştür. Şelat yapıdaki metal katyonun O ile bağlanma karakteristikleri ile C/O oranı oldukça farklı sonuçlara sebebiyet verebileceğinden, oluşturulmak istenen yapı için detaylı bir ön çalışma gerekmektedir.



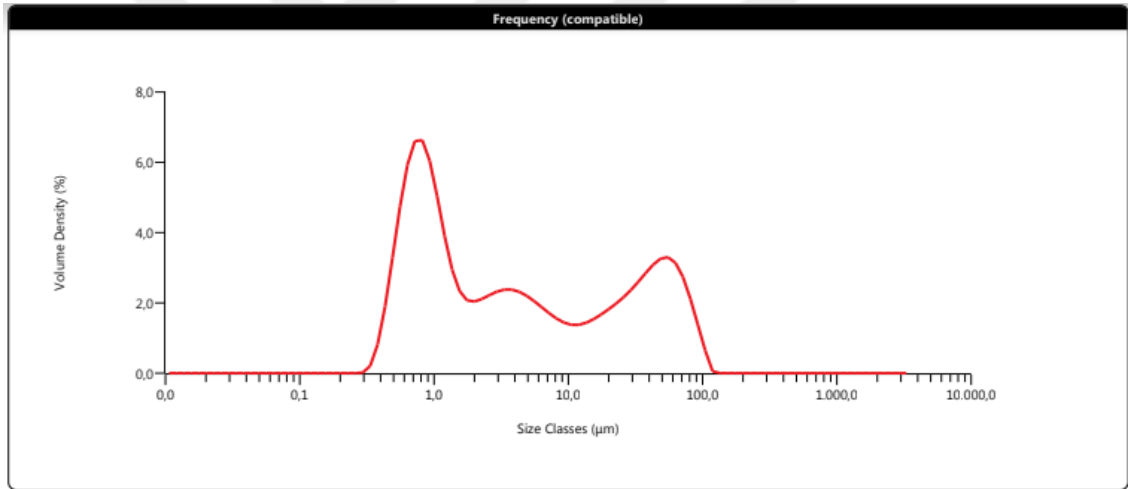
**Şekil 6.1.** Ham VB<sub>2</sub> tozun FTIR spektrumu.

Şekil 6.2, S3 ve T3 kompozisyonlarının tane boyut dağılımı açısından kıyaslanması amacıyla verilmiştir. Şekil 6.3, her bir reçete için 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen VB<sub>2</sub>'nin X-Işını Kırınım desenlerini temsil etmekte olup, oluşum sıcaklığı hakkında bilgi vermektedir. Reçete S1 için oluşum sıcaklığının 1400 °C olduğu görülmektedir (Şekil 6.3.a). Termodinamik hesaplamaları da destekleyen XRD sonuçlarından S2 reçetesi için oluşum sıcaklığının 1300 °C, S3 içinse 1200 °C olduğu görülmektedir (Şekil 6.3.b ve c). Aynı durum, C/V oranı korunduğu için tartarik asit reçetelerinde de (T1, T2 ve T3) geçerlidir, fakat tartarik asitin jelleştirici olarak kullanıldığı durumlarda yapıdaki oksijen miktarı oranca daha yüksek olduğundan oluşan arafazlar farklılık göstermektedir (Şekil 6.4). Gerçekleşen kimyasal reaksiyonların sıralamasında (ortaya çıkan gazlar, miktar ve oranları vb. gibi) FTIR/DTA kombinasyonu kullanılarak tam ve kesin bilgi edilebileceğini eklemek gerekir. Scherrer eşitliğine göre yapılan hesaplamalarda sitrik asit ile elde edilen VB<sub>2</sub> için kristalit boyutu 32.5 nm olarak hesaplanmıştır. İğnemsî büyüyen tanelerin ortalama boy/en oranı 8-15, uzunlukları ise 0.2-1 µm olarak değişmektedir.

Elde edilen tozların kristal yapısının, hegzagonal (*hP3*, Uzay grubu: *191*) kafes yapısında büyüyen kristaller olduğuna dair en bilimsel verinin mikro/nano difraksiyon TEM yapılarak elde edileceği ve resiprokal latislardan yola çıkılarak kristal yapının tam olarak tayin edilmesi gerektiği eklenmelidir, fakat XRD sonuçlarından yola çıkılarak Rietveld analizleri doğrultusunda en az %98 saflıkta VB<sub>2</sub> elde edildiği söylenebilir.



(a)

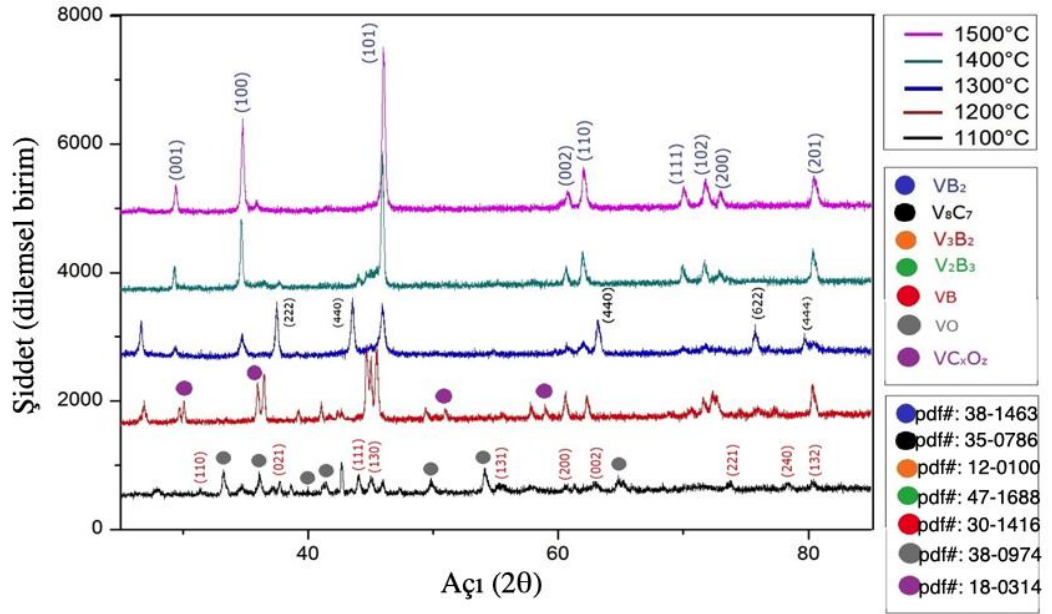


(b)

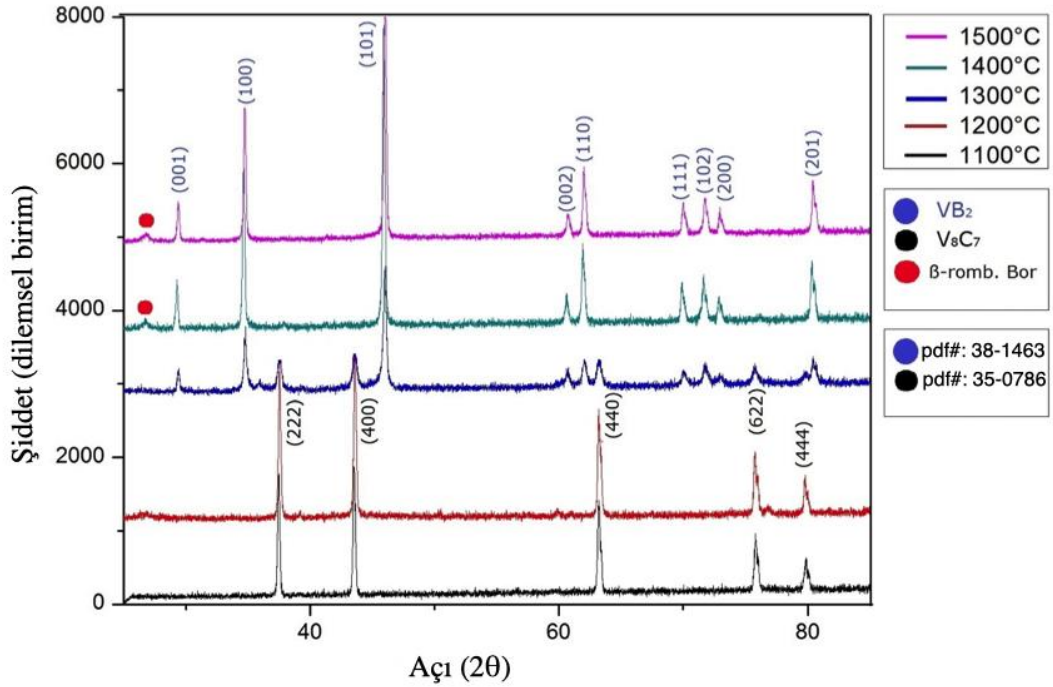
**Şekil 6.2.** Sitrik ve tartarik asitle elde edilen  $VB_2$  tozlarının tane boyut dağılımı: a) S3; b) T3 kompozisyonuna ait veriler.

Sitrik asit ile elde edilen tozlarla tartarik asitin jelleştirici olarak kullanıldığı durumda elde edilen tozların tane boyut dağılımlarına ilişkin kıyaslama yukarıda (Şekil 6.2) görülmektedir. Homojen bir tane boyut dağılımının olmamasının, sistematik bir öğütme yapılmaması ve topaklanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu verilere göre, jel yöntemi ile nanoboyutta metal borür sentezi mümkündür, fakat yüksek sıcaklıktaki boro/karbotermal indirgeme reaksiyonları esnasındaki difüzyon mekanizmasından (özellikle tane sınırı difüzyonu) ötürü homojen bir toz elde etmek için öğütme yapılması gerektiği düşünülmektedir.



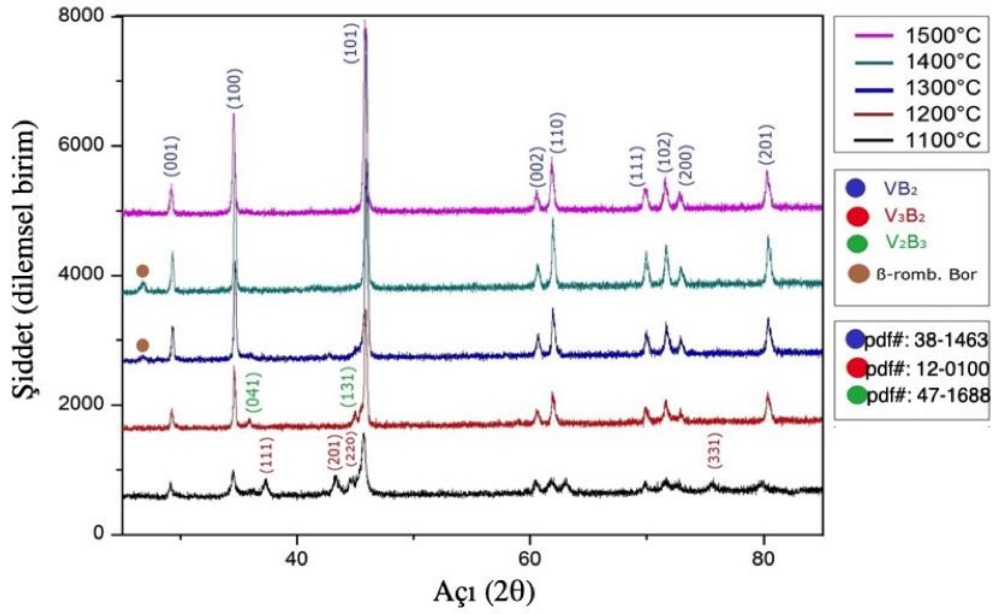


(a)



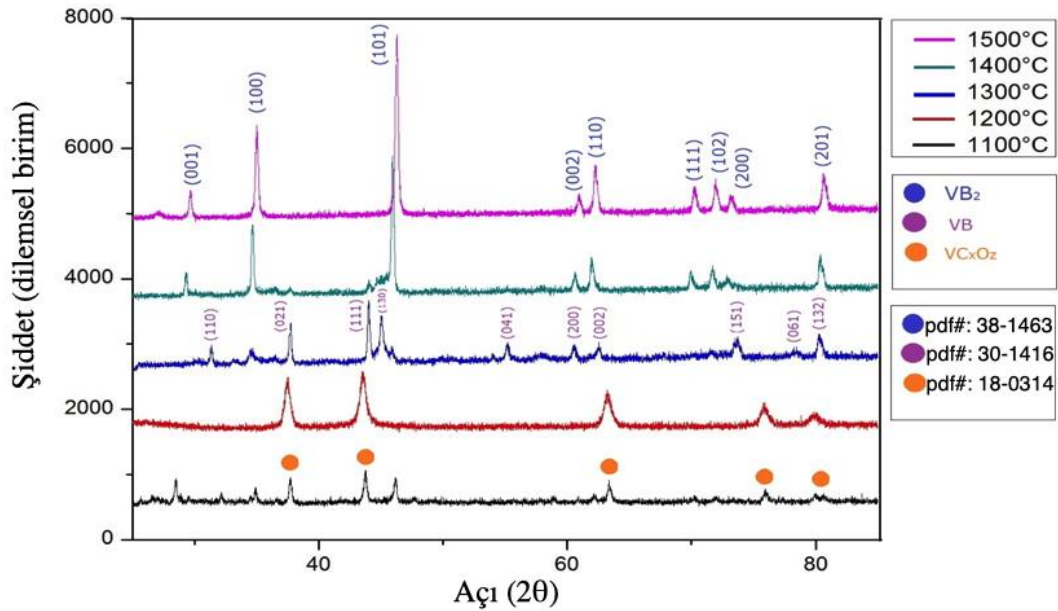
(b)

**Şekil 6.3.** Değişik kompozisyonlarda sitrik asit kullanılarak 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen VB<sub>2</sub>'ün X-Işını Kırınım desenleri: a) S1; b) S2 ve c) S3.



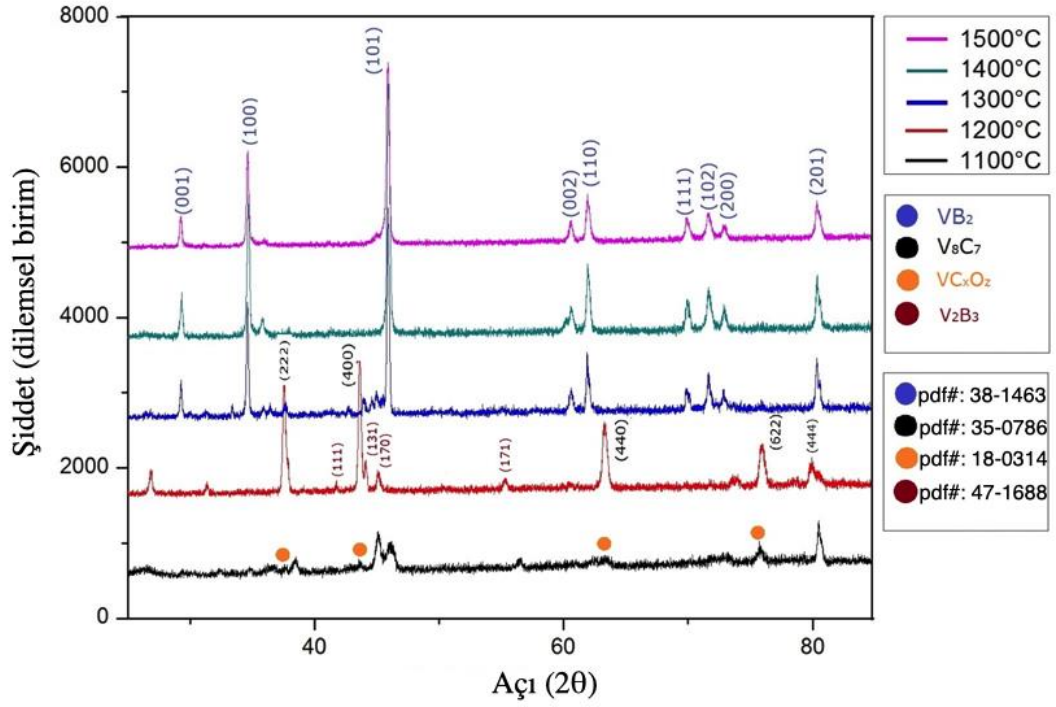
(c)

**Şekil 6.3.** (devam). Değişik kompozisyonlarda sitrik asit kullanılarak 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen  $VB_2$ 'ün X-Işını Kırınım desenleri: a) S1; b) S2 ve c) S3.

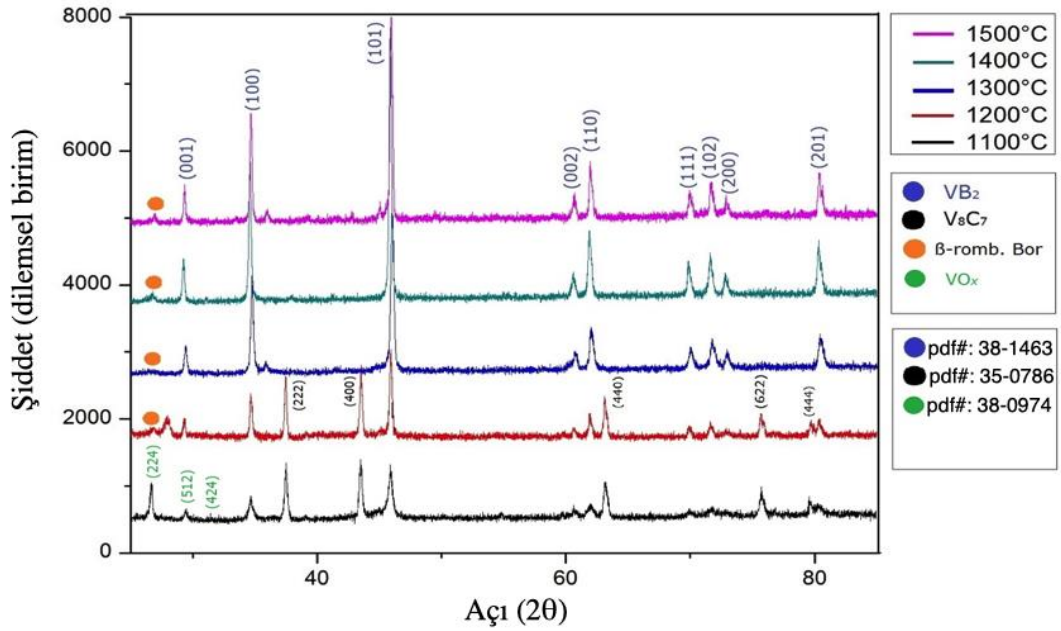


(a)

**Şekil 6.4.** Değişik kompozisyonlarda tartarik asit kullanılarak 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen  $VB_2$ 'ün X-Işını Kırınım desenleri: a) T1, b) T2 ve c) T3.



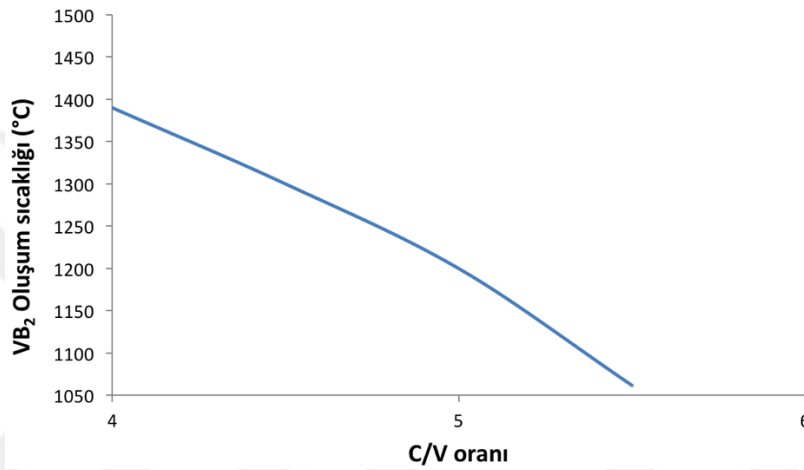
(b)



(c)

**Şekil 6.4.** (devam). Değişik kompozisyonlarda tartarik asit kullanılarak 1100-1500 °C sıcaklıklarda elde edilen  $\text{VB}_2$ 'ün X-Işını Kırınım desenleri: a) T1, b) T2 ve c) T3.

Karbon miktarı arttıkça oluşan safsızlıklar (veya yan ürünler) azalmaktadır.  $TM_xC_yO_z$  fazlarının oluşumunun, jel yöntemi ile malzeme eldesinde büyük bir handikap olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, indirgeyici karbon miktarını artırılmasının sadece oluşum sıcaklığını düşürmekle kalmayıp, daha saf malzeme eldesi için de olumlu bir etkisi olduğu söylenebilir. X-Işını kırınım sonuçları, başlangıç hammaddelerinde bulunan molce vanadyum ve karbon miktarının arasındaki ilişkiyi net bir biçimde ortaya koymaktadır.



**Şekil 6.5.** Jel yapı bozulduktan sonra reaksiyona giren karbon ve vanadyum molce (C/V) oranı.

Jel yöntemi kullanılarak VB<sub>2</sub> eldesinde temel belirleyici olan karbo/borotermal indirgeme reaksiyonları, şelat yapının bozunması sonrası yüksek sıcaklıkta vanadyumun oksitlerinin ne olduğu (+2, +3, +4 veya +5) ve bu oksitlerin indirgenebilmeleri için gerekli olan karbon miktarının vanadyum miktarına molce oranı ile değişkenlik gösterir. Dolayısıyla, karbon miktarı ile indirgenecek metal oksitin metalinin (bu çalışma için vanadyum) mol cinsinden oranları, metal borürün oluşum sıcaklığını belirlemekte önemli rol oynamaktadır. Şekil 6.5, bu ilişkiyi grafiksel olarak özetlemektedir. Tartarik asitle yapılan deneylerde, sitrik asite nazaran her bir liganda daha az karbon olduğu için molce daha fazla katılmasının bir sonucu olarak yapıda daha fazla ligand oluşum olduğu düşünülmekle birlikte, indirgenme mekanizmalarına dair kombinasyonun da arttığı varsayılmaktadır.

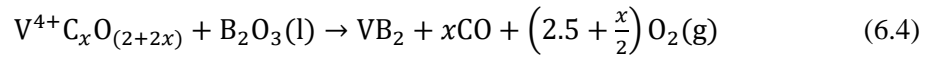
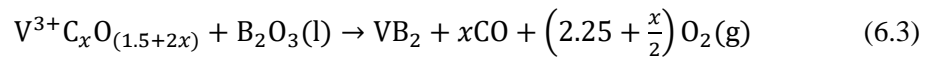
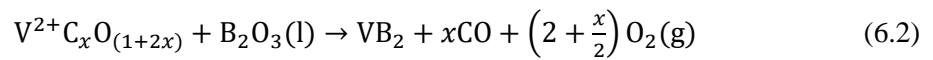
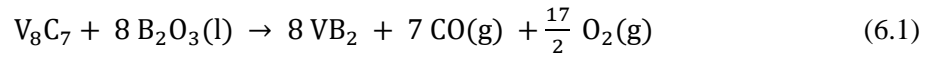
Bor ile ilgili temel sorun, borun oluşturduğu şelat yapının belirsizliği ve serbest halde bulunan eriyik amorf borik anhidritin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(l)) yüksek sıcaklıkta buharlaşma veya katı  $\beta$ -*rombohedral* bora dönüşme eğilimidir. Bu reaksiyonlar Çizelge 5.3 ve 5.10'da verilmiştir. Çizelge 6.1, bor peroksit oluşumuna dair bazı literatür çalışmalarını sunmaktadır (Jacobson ve Myers, 2011).

**Çizelge 6.1.** Bor peroksitin (B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oluşumuna dair bazı deneysel veriler.

Araştırmacı ve yöntem	Reaksiyon	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$
		kJ mol <sup>-1</sup> (İkinci kanun)	kJ mol <sup>-1</sup> (Üçüncü kanun)	
Inghram, KEMS *	$\frac{2}{3}B + \frac{2}{3}B_2O_3(l) \rightarrow B_2O_2(g)$	-509.4	-444.1	
Inghram, KEMS *	$\frac{2}{3}B + \frac{2}{3}B_2O_3(g) \rightarrow B_2O_2(g)$	-455.2	-458.7	
Scheer, torsiyon efüzyon	$\frac{2}{3}B + \frac{2}{3}B_2O_3(l) \rightarrow B_2O_2(g)$	-428.6	-462.9	
Rentzepis vd., KEMS*	$B_2O_3(l) + C \rightarrow CO(g) + B_2O_2(g)$		-466.2	
Nguyen vd.	$2B(g) + 2O(g) \rightarrow B_2O_2(g)$			-457.7

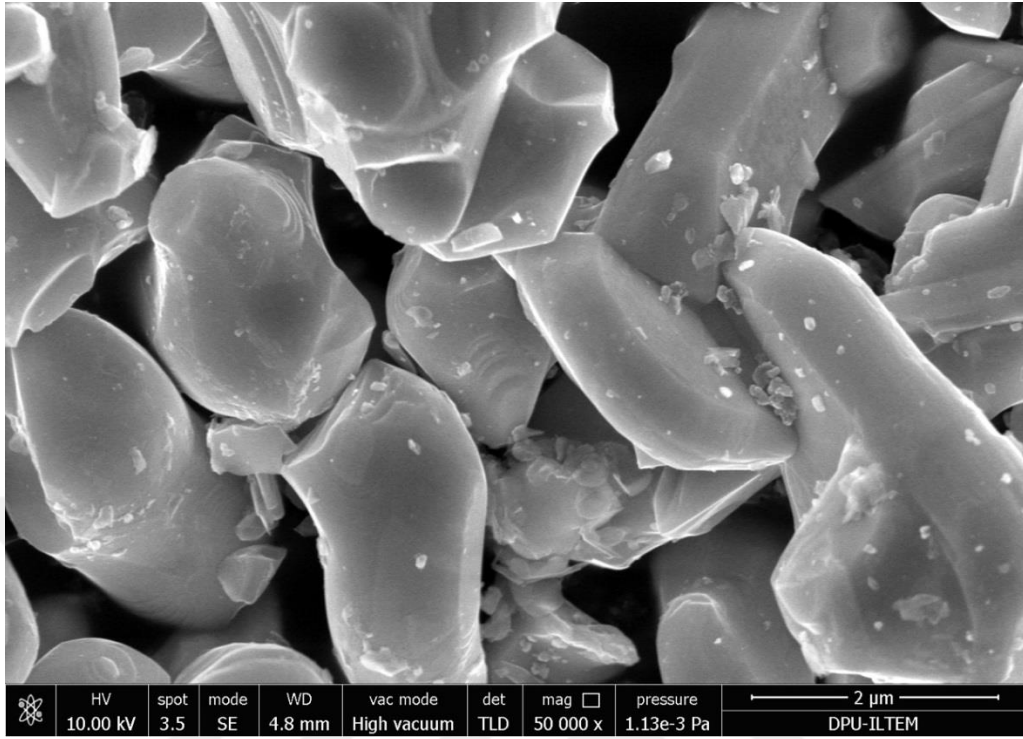
\* KEMS= Knudsen efüzyon kütle spektrometresi

Karbon miktarı arttıkça, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve β-rombohedral bora indirgenme olasılığı artmaktadır. Ayrıca, yapılan deneysel çalışmalar yüksek sıcaklıkta yapıda elemental olarak kalan bor veya eriyik borik anhidritin, V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (karbon noksanı VC) veya VC<sub>x</sub>O<sub>z</sub>'i indirgeyerek VB<sub>2</sub>'ü oluşturabileceğini göstermiştir. Bununla ilgili aşağıdaki reaksiyonlar önerilmektedir:

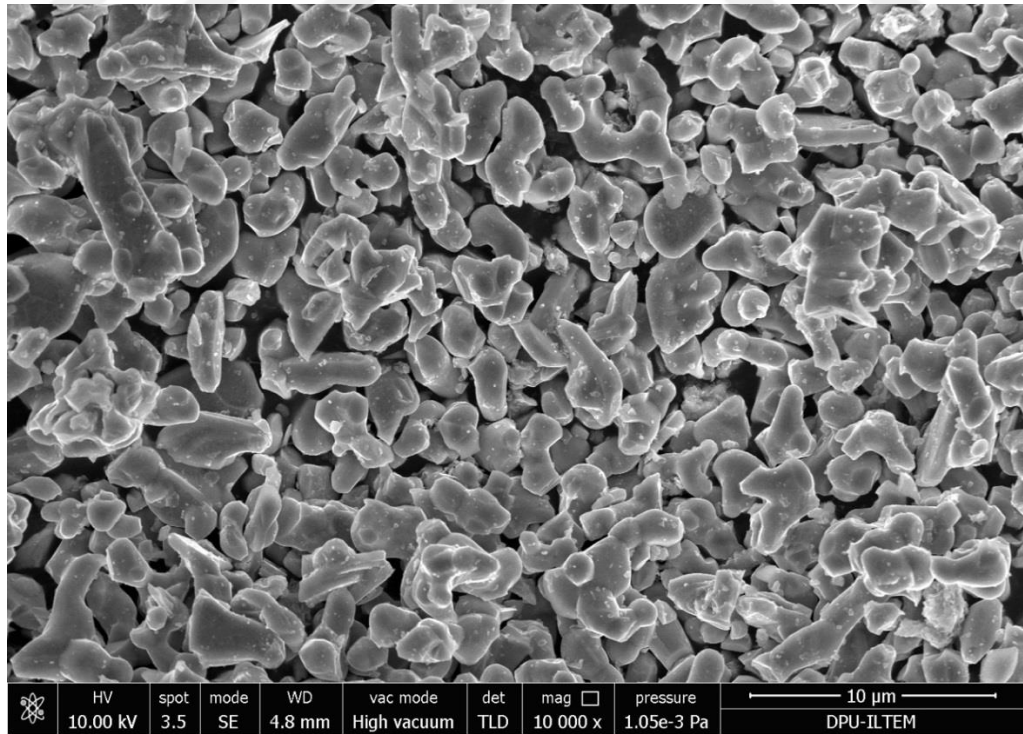


Yukarıda önerilen reaksiyonlara elemental bor da eser miktarda katılıyor olabilir. Reaksiyonların gerçekleşme sıcaklığının tam olarak belirlenebilmesi için borotermal reaksiyonların da etkisinin araştırılması gerekmektedir. Zira, söz konusu yapıları B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile birlikte B'un da indirgemesi durumunda reaksiyon sıcaklığı değişebilir.

Jelleştirici olarak iki farklı organik asit kullanılarak elde edilen tozun morfolojisine dair fikir veren SEM görüntüleri, S1, S2, T1 ve T2 için Şekil 6.6'da sunulmuştur. S3 ve T3 reçetelerine ait SEM görüntüleri, sırasıyla Şekil 6.7 ve 6.8'de deşarj öncesi ve sonrası olarak verilmiştir.

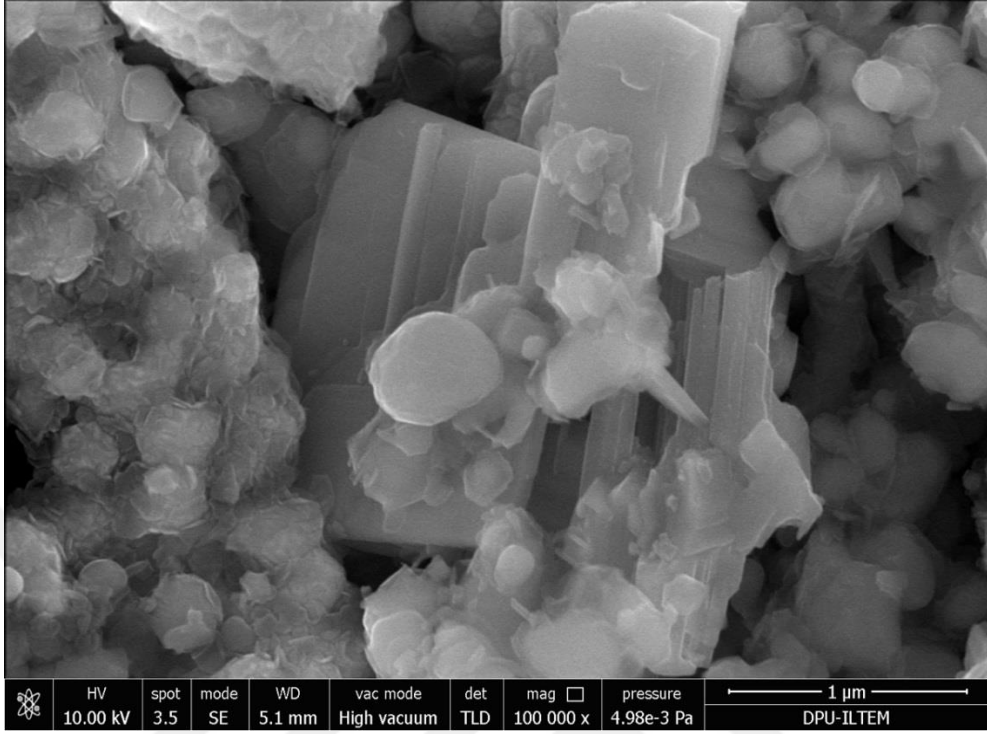


(a)

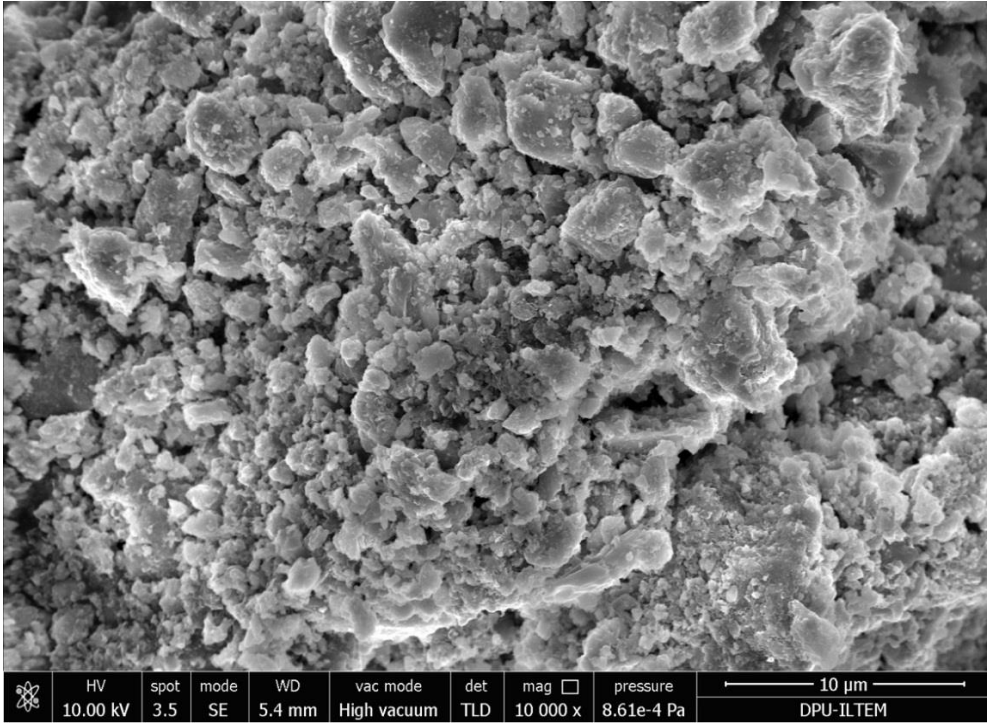


(b)

Şekil 6.6. Her iki jelleştirici ile elde edilen tozların morfolojisi: a) ve b)S1; c)S2; d)T1 ve e)T2.

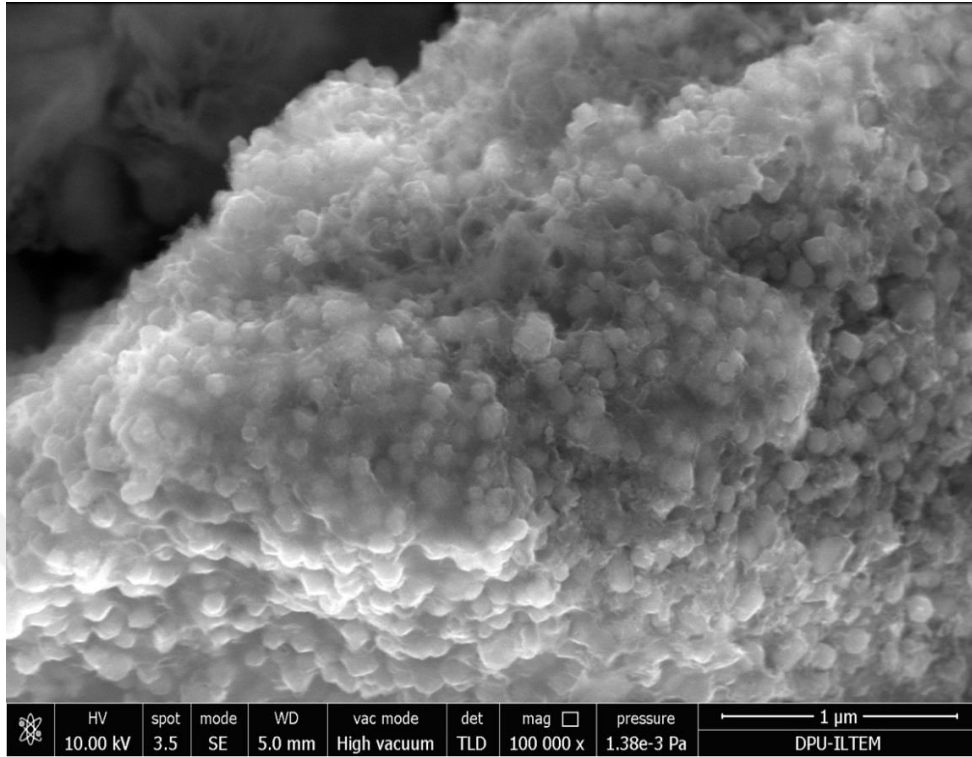


(c)



(d)

**Şekil 6.6.** (devam). Her iki jelleştirici ile elde edilen tozların morfolojisi: a) ve b) S1; c) S2; d) T1 ve e) T2.



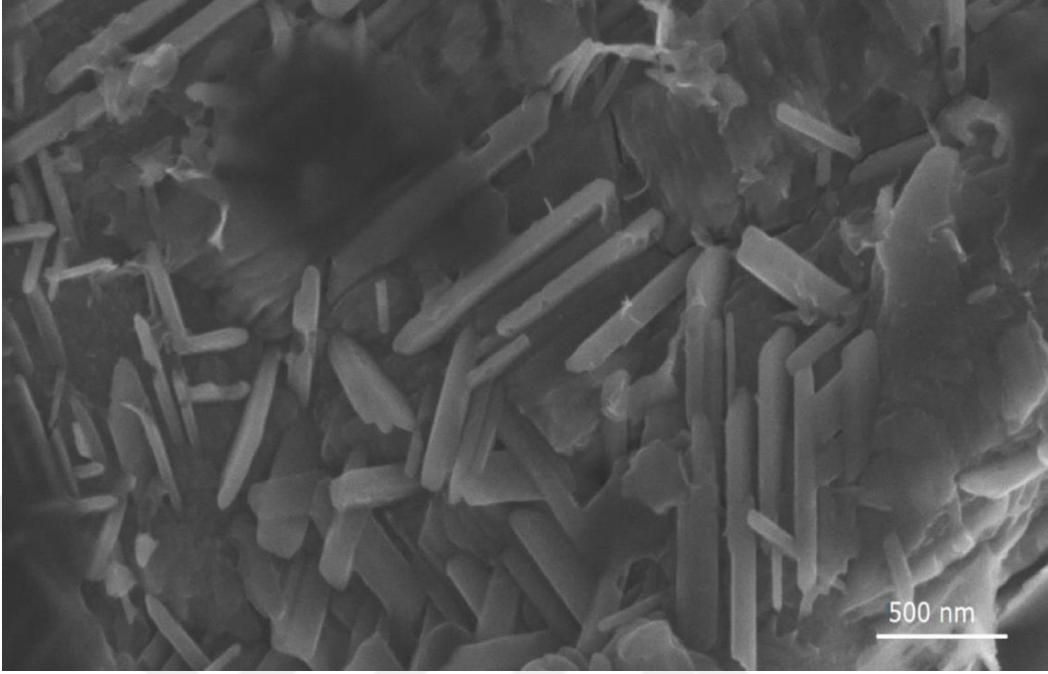
(e)

**Şekil 6.6.** (devam). Her iki jelleştirici ile elde edilen tozların morfolojisi: **a)** ve **b)** S1; **c)** S2; **d)** T1 ve **e)** T2.

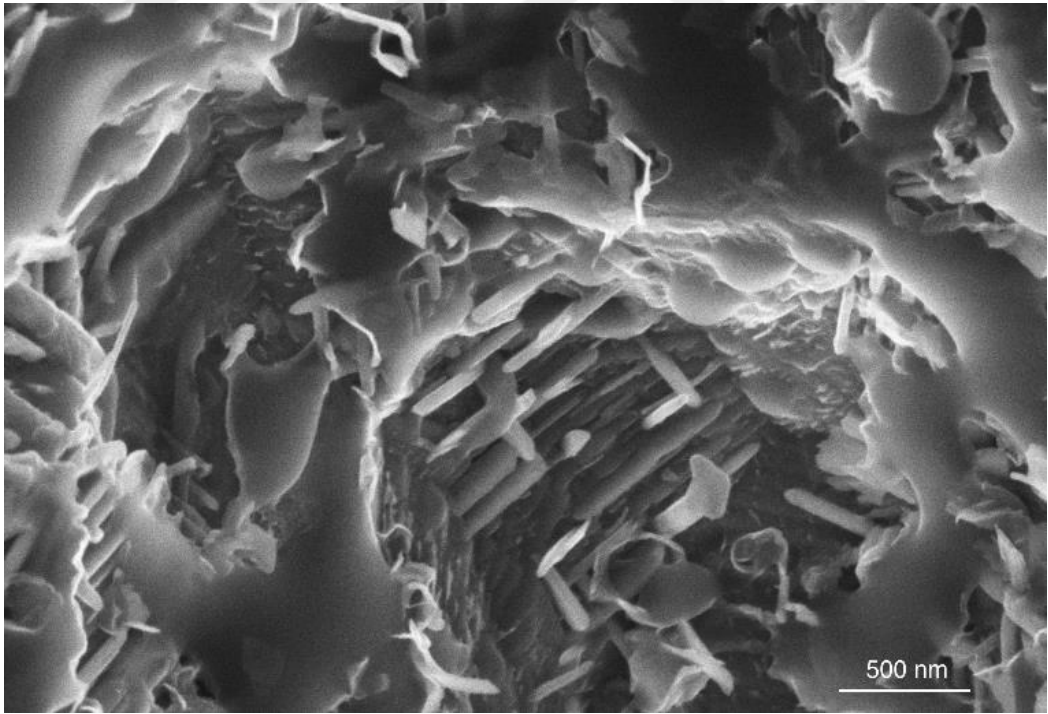
Farklı jelleştiricilerle morfolojinin ne şekilde değişebileceği SEM sonuçlarından açıkça görülmekle beraber, çözelti pH'sının bu noktada belirleyici faktör olduğunu söylemek yanlış olmaz. Sitrik asit reçeteleri kendi içinde incelendiğinde, oluşum sıcaklığı düştükçe (jelleştiricideki karbon miktarının artması S1→S3) oluşan taneler daha iğnemsı bir morfolojiye doğru evrilmektedir. S1 reçetesi söz konusu olduğunda oluşan tanelerin morfolojisi daha küresel bir yapı sergilerken, S3'e doğru gidildikçe daha iğnemsı olmaktadır. Bu durum, daha hızlı (daha düşük sıcaklıkta, daha fazla indirgeyici ajanla) bir faz dönüşümünün olması/oluşması sebebiyle beklenen bir durumdur. Tartarik asit reçetelerinde ise, morfoloji, yükselen sıcaklıkla birlikte daha küçük küresel tanelerden daha geniş tabakalı hale geçmiştir. Bu durum, yapının üzerinde oluşan  $\beta$ -rombohedral bor tanelerinin görülmesiyle veya yapıyı kaplayan karbondan kaynaklanıyor olabilir.

Şekil 6.7.a, sitrik asit ile sentezlenen ve ilk safiyetini koruyan ve herhangi bir alkali veya asitle reaksiyona girmemiş olan  $VB_2$  tanelerini, Şekil 6.6.b ise deşarj sonrası KOH ile reaksiyona girmiş olan  $VB_2$  anot tozunu temsil etmektedir. Şekil 6.7'de ise, tartarik asit ile elde edilen  $VB_2$  için aynı prosedür izlenmiştir.



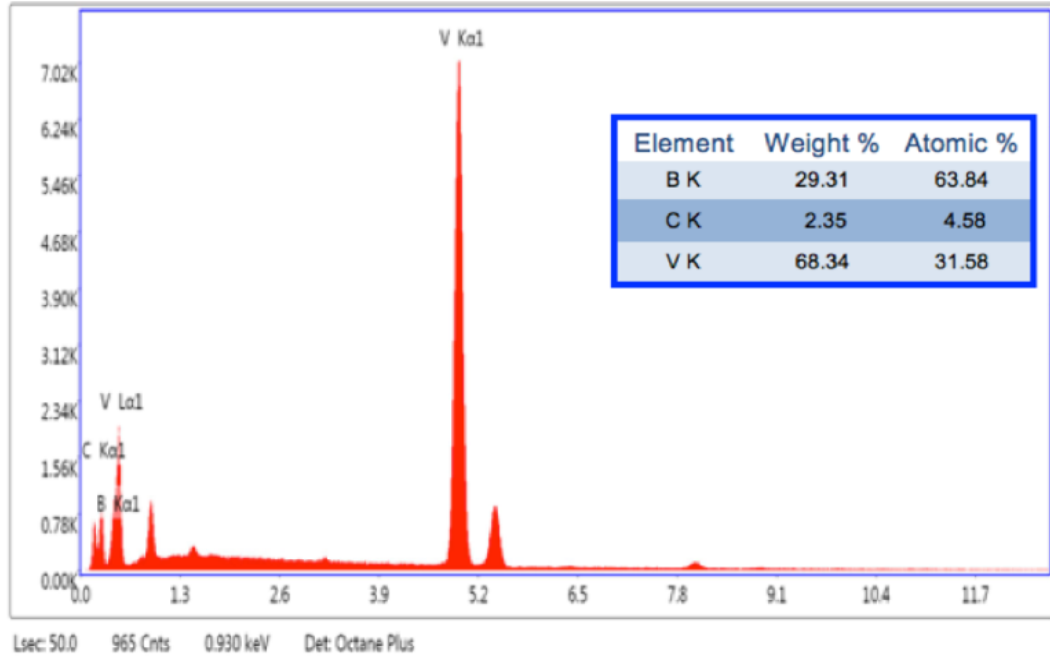


(a)



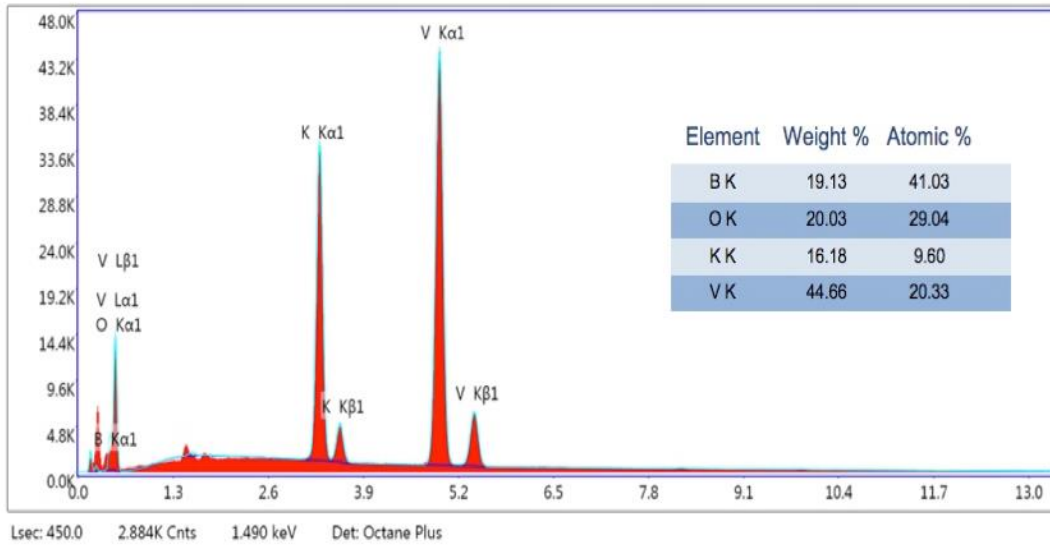
(b)

**Şekil 6.7.** Sitrat jel yöntemi ile elde edilen (S3 reçetesi): a)  $VB_2$ 'ün SEM görüntüsü; b) deşarj sonrası  $VB_2$  anot tozun SEM görüntüsü; c) deşarj öncesi EDS analizi, d) deşarj sonrası EDS analizi.



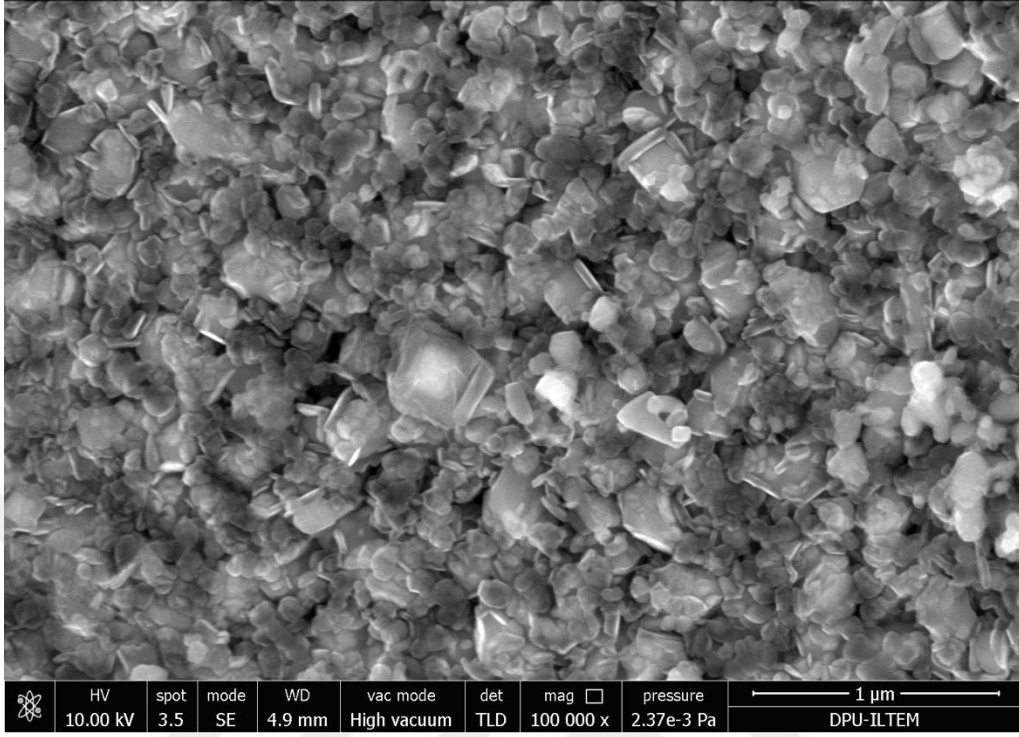
(c)

Phase: V K/K K/O K

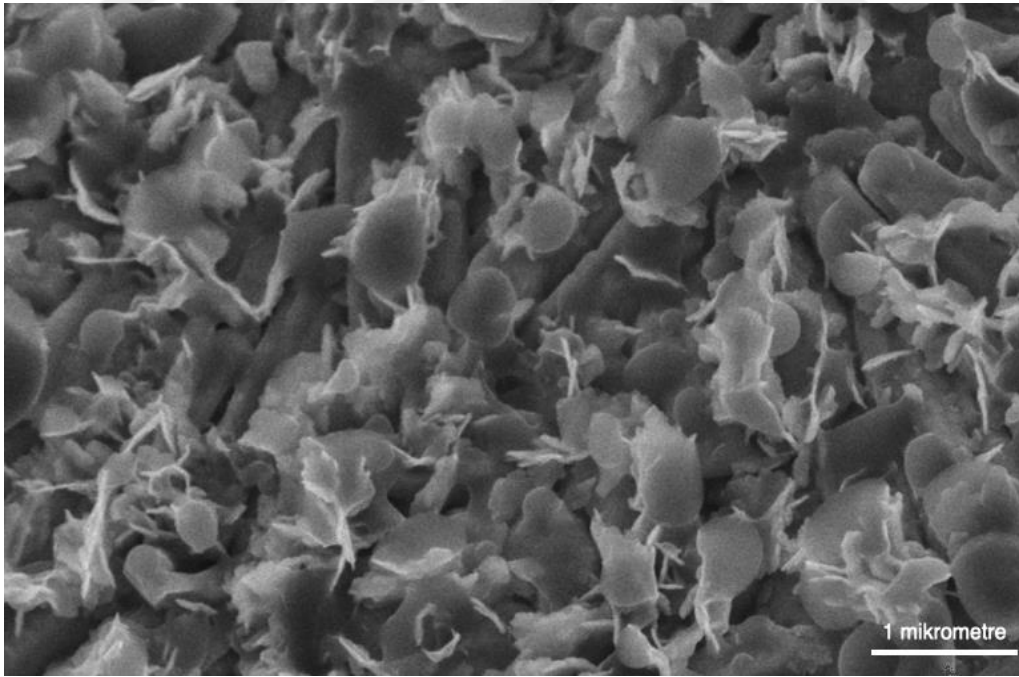


(d)

**Şekil 6.7.** (devam). Sitrat jel yöntemi ile elde edilen (S3 reçetesi): **a)**  $\text{VB}_2$ 'ün SEM görüntüsü; **b)** deşarj sonrası  $\text{VB}_2$  anot tozun SEM görüntüsü; **c)** deşarj öncesi EDS analizi, **d)** deşarj sonrası EDS analizi.

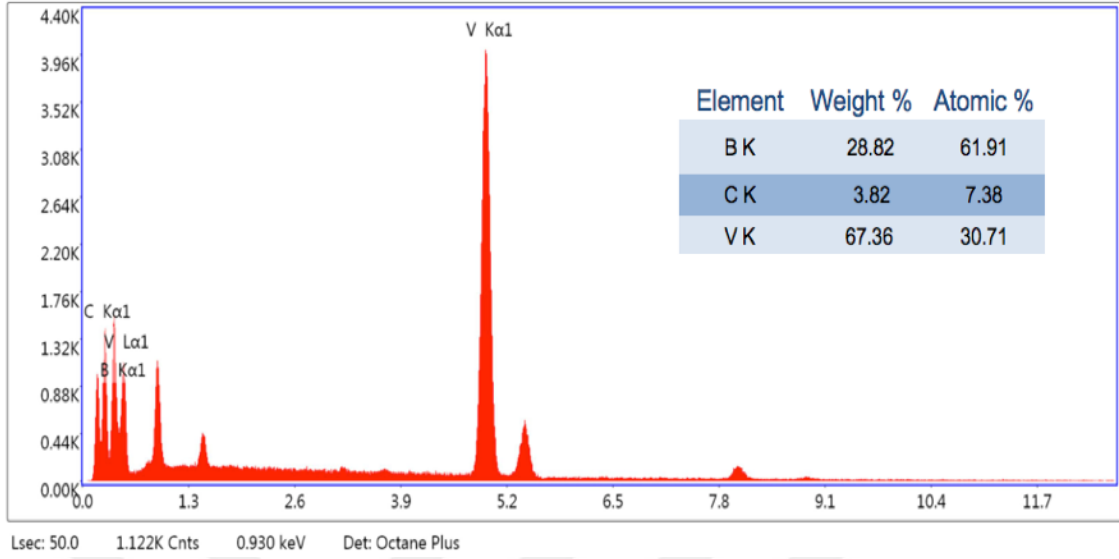


(a)

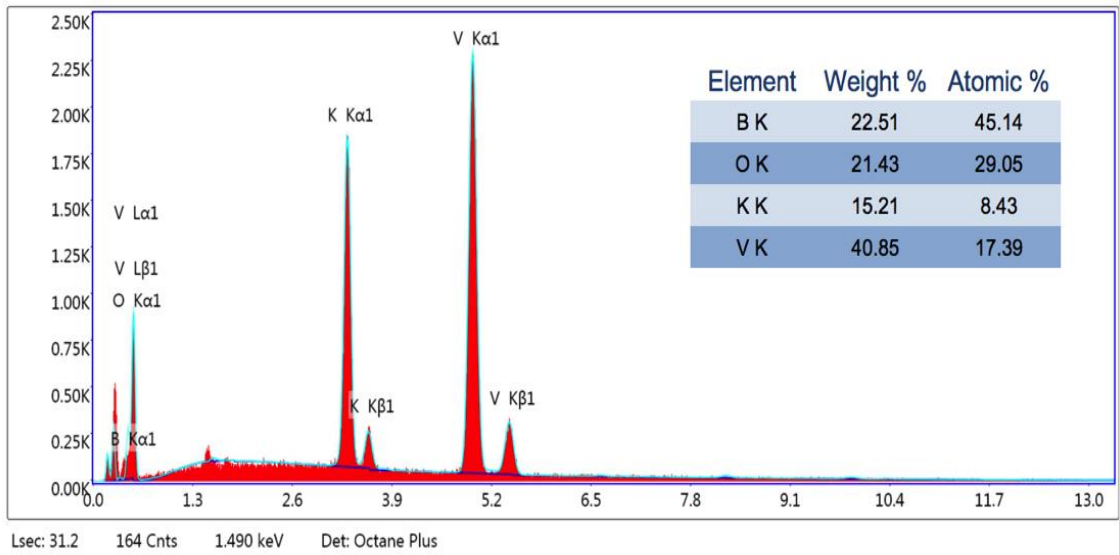


(b)

**Şekil 6.8.** Tartarik asit ile elde edilen (T3 reçetesi): a)  $VB_2$ 'ün SEM görüntüsü b) deşarj sonrası  $VB_2$  anot tozun SEM görüntüsü; c) deşarj öncesi EDS analizi, d) deşarj sonrası EDS analizi.



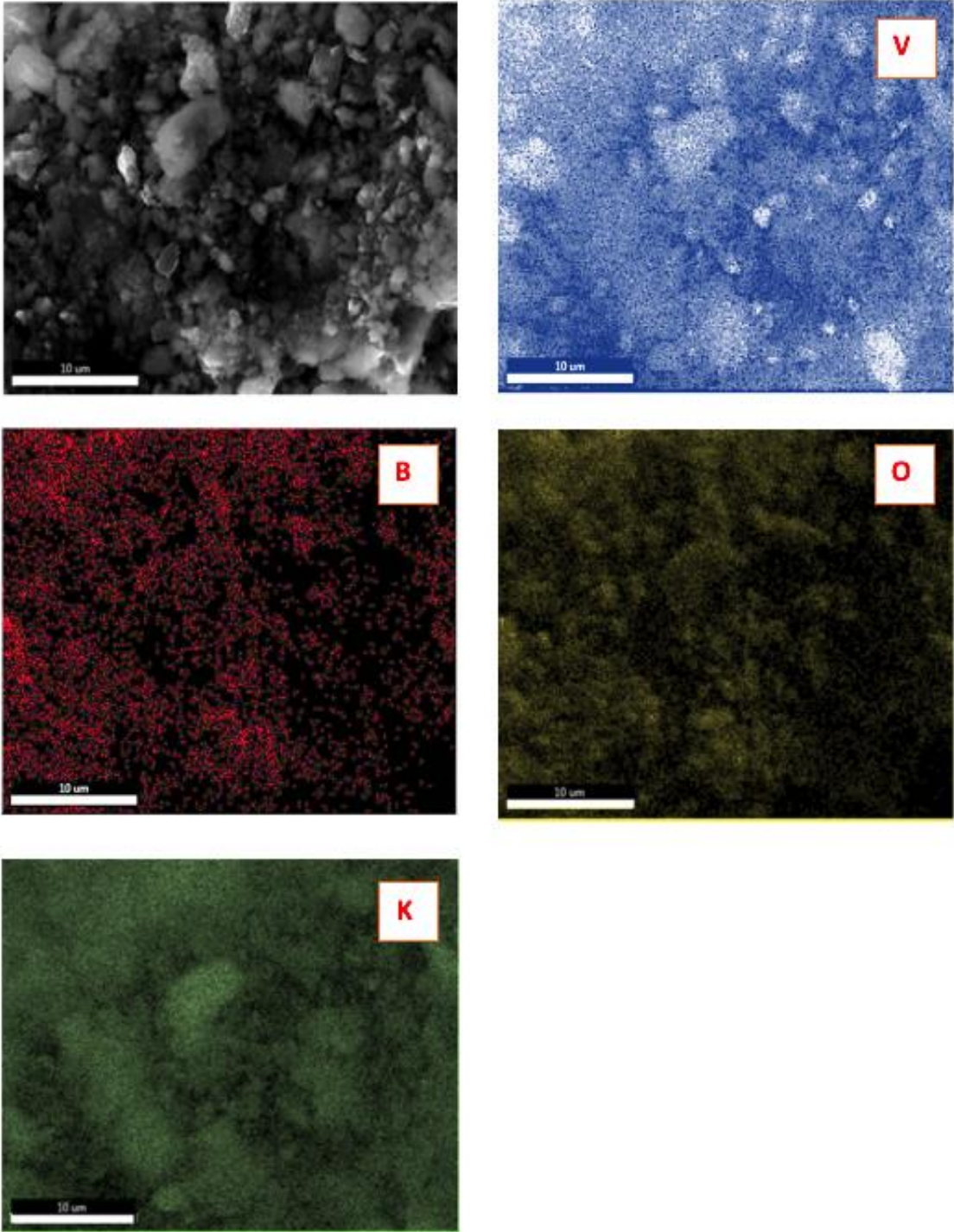
(c)



(d)

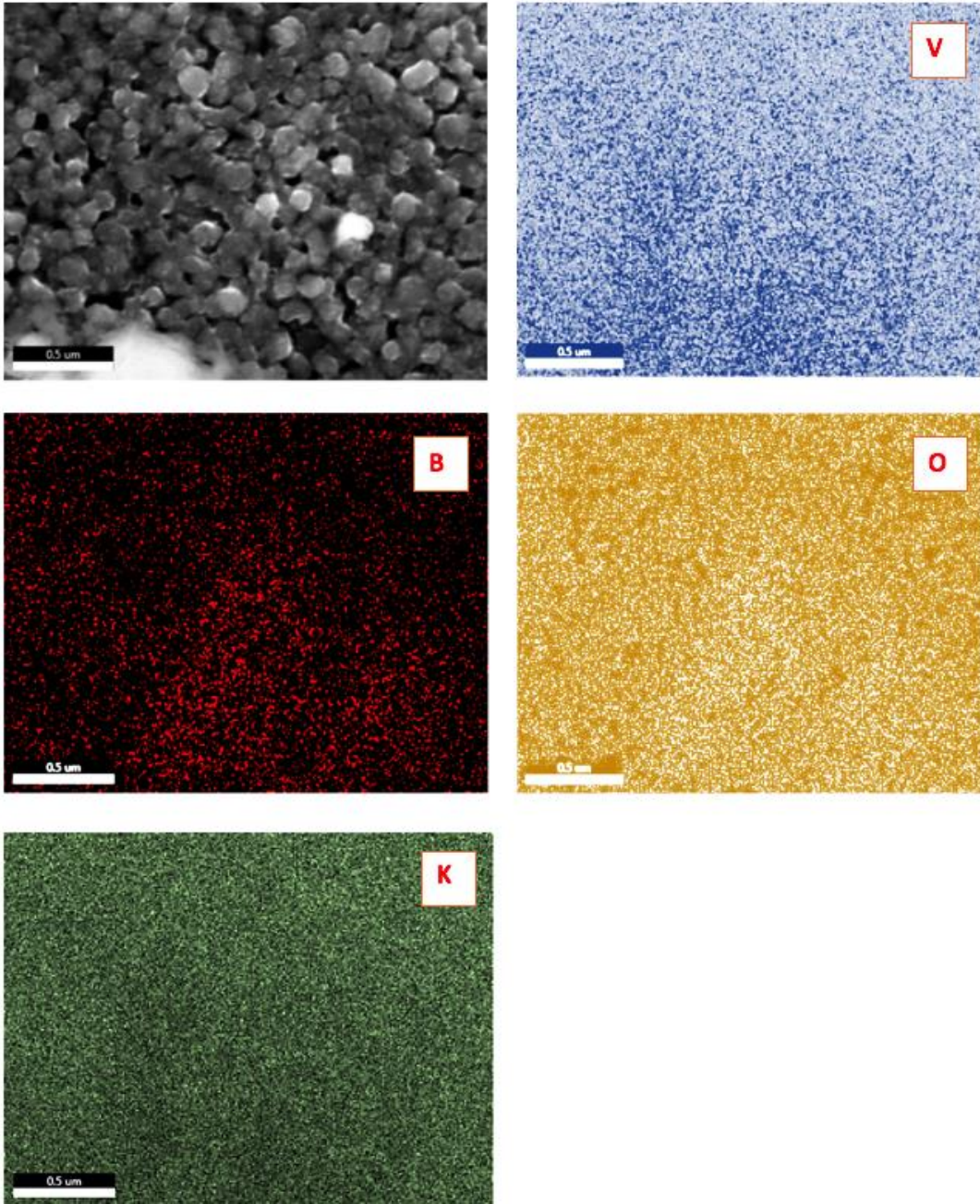
**Şekil 6.8.** (devam). Tartarik asit ile elde edilen (T3 reçetesi): **a)**  $VB_2$ 'ün SEM görüntüsü **b)** deşarj sonrası  $VB_2$  anot tozun SEM görüntüsü; **c)** deşarj öncesi EDS analizi, **d)** deşarj sonrası EDS analizi.

Şekil 6.7 ve 6.8, S3 ve T3 reçeteleriyle elde edilen  $VB_2$ 'ün (deşarj öncesi ve sonrası) EDS ile gerçekleştirilen elemental analiz sonuçları tozların deşarj öncesi ve sonrasındaki kompozisyonları hakkında genel bir fikir vermektedir. Şekil 6.9 ve 6.10, sırasıyla aynı reçetelerinin pil içerisinde kullanıldıktan sonra (deşarj sonrası) EDS haritalama sonuçlarını sunmaktadır.



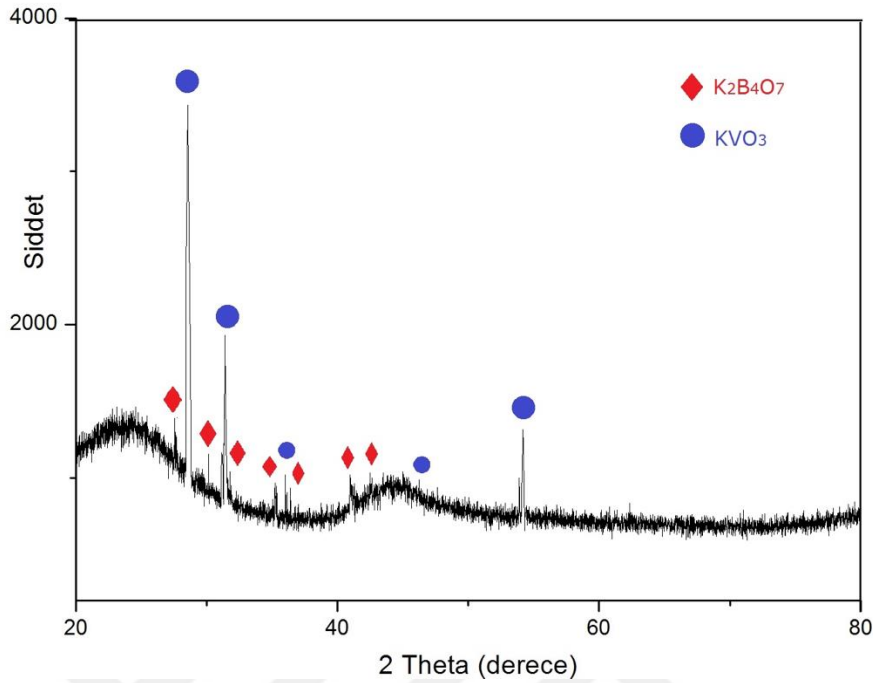
**Şekil 6.9.** Deşarj sonrası sitrik asit ile sentezlenen anot olarak kullanılan toza yapılan EDS haritalama sonuçları.

Sitrik asit ve tartarik asit ile elde edilen tozlara yapılan EDS haritalama sonuçları benzerlik göstermektedir. Oksidasyon tepkimeleri, morfolojiden bağımsız olarak gerçekleşmiş ve aynı bileşikler oluşmuştur.



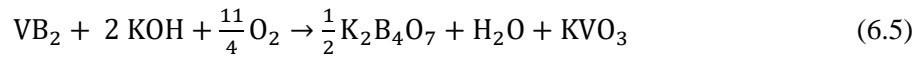
**Şekil 6.10.** Deşarj sonrası tartarik asit ile sentezlenen anot olarak kullanılan toza yapılan EDS haritalama sonuçları.

VB<sub>2</sub> anotun KOH ile reaksiyonunun, deşarj esnasında 0.9-1.1 V'luk gerilim ile (potansiyel fark) oksidasyon reaksiyonu sonrası oluşan yan ürünler olan V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün yanısıra, K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ve KVO<sub>3</sub> yapılarının oluşmasında rol oynadığı görülmüştür. Vanadyumun oksidasyonunun, bora nazaran daha şiddetli gerçekleştiği EDS haritalama sonuçlarında görülmektedir. Potasyum da aynı şekilde vanadyum katyonunun olduğu yerlerde yer almaktadır. Şekil 6.11'de oluşan fazlar X-Işını Kırınımı ile gösterilmektedir.



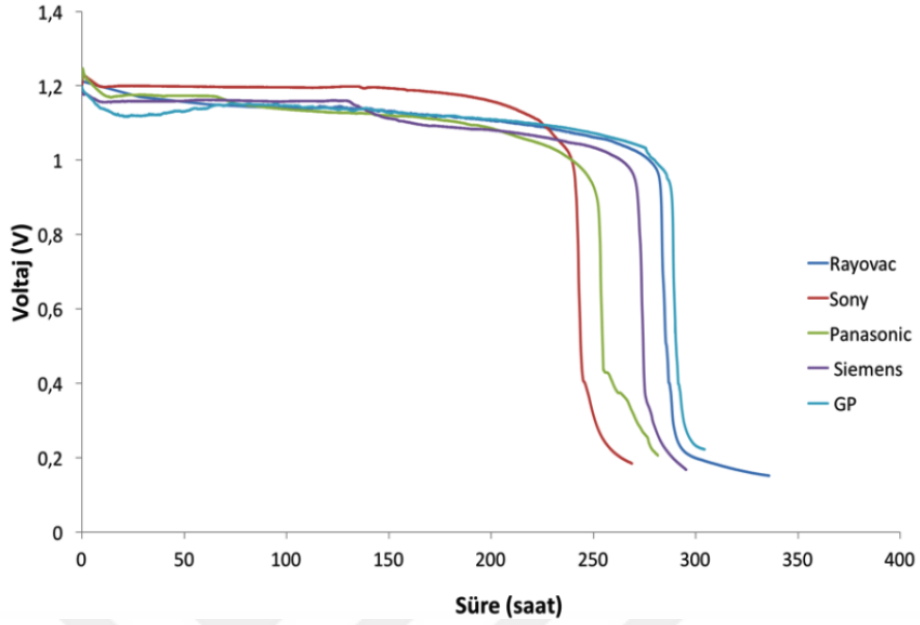
**Şekil 6.11.** Deşarj sonrası anot olarak kullanılan tozdan alınan X-Işını Kırınım deseni.

XRD sonuçlarına göre oluşan nihai fazların  $K_2B_4O_7$  (triklinik) ve  $KVO_3$  (ortorombik, *Pmab* Uzay grubu: 57) olduğu tespit edilmiştir ve literatür verisiyle uyuşmaktadır (Stuart vd., 2015). Eşitlik 3.6'da verilen deşarj mekanizmasını takiben, oluşan fazların aşağıda formülize edildiği şekilde gerçekleştiği tahmin edilmektedir:

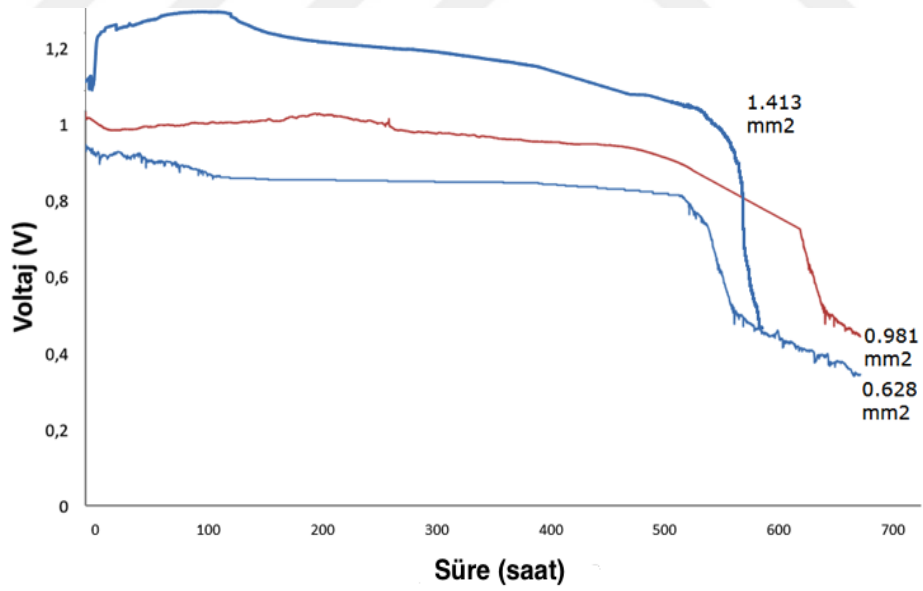


## 6.2. Verim Ölçümleri

$VB_2$ -hava pillerini test etmek için hazırlanan deşarj modülleri, ZA 675 ticari teknik ölçüleri göz önünde bulundurularak tasarlanmıştır. Dolayısıyla 675 serisi Zn-hava pilleri ile kıyaslamaya gitmekte bilimsel açıdan bir problem gözükmemektedir. Lakin, Zn-hava pilleri için gereken  $O_2$  miktarı ile  $VB_2$ -hava pillerinin karmaşık reaksiyonu göz önünde bulundurulduğunda gerekli  $O_2$  miktarı göreceli olarak düşünülmüş ve daha büyük çaplarda delikler açılmıştır. Şekil 6.12'de, ticari Zn-hava pillerinden 620  $\Omega$  yükte (endüstri standardı test prosedürü) alınan deşarj eğrileri sunulmuştur. Şekil 6.13 ise, sitrik asitin jelleştirici olarak kullanıldığı prosesle üretilen  $VB_2$ -hava pillerinin 220 Ohm yükte farklı  $O_2$  debilerinde alınan deşarj eğrilerini göstermektedir. Şekil 6.14, aynı prosedürün tartarik asit ile elde edilen  $VB_2$  toza uygulandığı hava pillerinin deşarj eğrilerini temsil etmektedir.

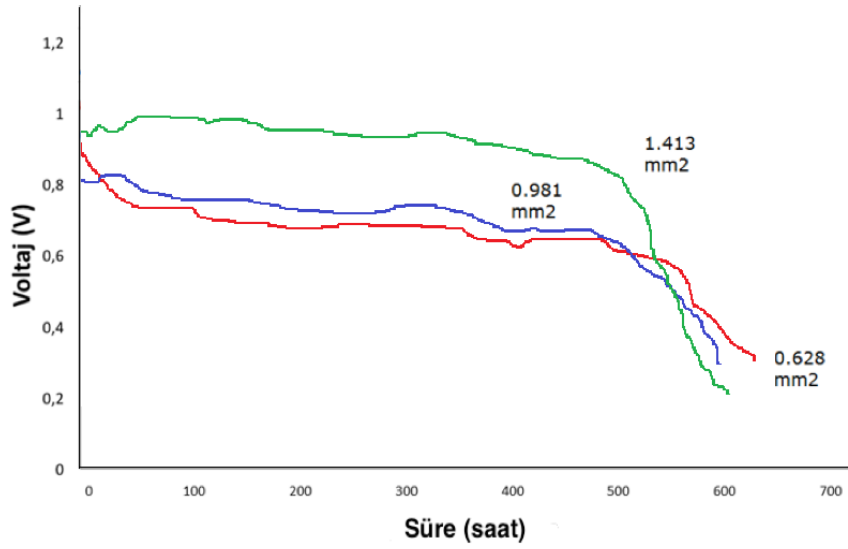


Şekil 6.12. 620 Ω yükte farklı ticari Zn-hava pillerinin deşarj davranışı.



Şekil 6.13. Sitrik asit jelleştirici olarak kullanıldığında elde edilen VB<sub>2</sub> toz anot olarak kullanıldığında 220 Ohm yükte farklı O<sub>2</sub> debilerinde alınan deşarj eğrileri.





**Şekil 6.14.** Tartarik asit jelleştirici olarak kullanıldığında elde edilen  $VB_2$  toz anot olarak kullanıldığında 220 Ohm yükte farklı  $O_2$  debilerinde alınan deşarj eğrileri.

Ticari Zn-hava pillerinin, yaklaşık olarak 0.01 mol g Zn (0.65 g) içerdiği tespit edilmiştir. 620  $\Omega$  yükte 240-280 saat arasında performans göstermiş, ortalama olarak  $V=i \cdot R$  formülünden:

$$1.2 = 620 \cdot i$$

$$i = 1.94 \text{ mA akım vermişlerdir. Şarj kapasitesi} = 1.94 \cdot 260 = 503 \text{ mAh.}$$

$$\begin{aligned} \text{Coulombic verimlilik} &= 503 / (0.65 \cdot 1080); 1080 \text{ mAh g}^{-1} = \text{teorik şarj kapasitesi.} \\ &= 503/702 = \%72 \text{ bulunur.} \end{aligned}$$

$VB_2$ -hava pilleri ise, tasarlanan deşarj modülünün iç hacminden ötürü 1.25 g toz ile kapatılmış ve 550-620 saat ömürle potansiyel fark uygulamıştır. En yüksek  $O_2$  debisi ile beslenen pil ele alındığında ( $a= 1.413 \text{ mm}^2$ ):

$$1.12 = 220 \cdot i$$

$$i = 5.1 \text{ mA akım vermişlerdir. Şarj kapasitesi} = 5.1 \cdot 560 = 2850 \text{ mAh.}$$

$$\begin{aligned} \text{Coulombic verimlilik} &= 2850 / (1.25 \cdot 4060); 4060 \text{ mAh g}^{-1} = \text{teorik şarj kapasitesi.} \\ &= 2850/5075 = \%56 \text{ bulunur.} \end{aligned}$$

Şekil 6.12 ve 6.13'de görüldüğü gibi, farklı  $O_2$  debisine sahip  $VB_2$ -hava pilleri, deşarj verimliliği konusunda benzer davranış gösterebilir de potansiyel fark önemli ölçüde etkilenmiştir. Ticari olarak işletme cihazlarında kullanılmak üzere üretilen Zn-hava pilleri ile kıyaslamaya gidildiğinde Zn-hava pillerinin 3-3.5 katı bir performans göstermişlerdir.

### 6.3. Elektrokimyasal Testler

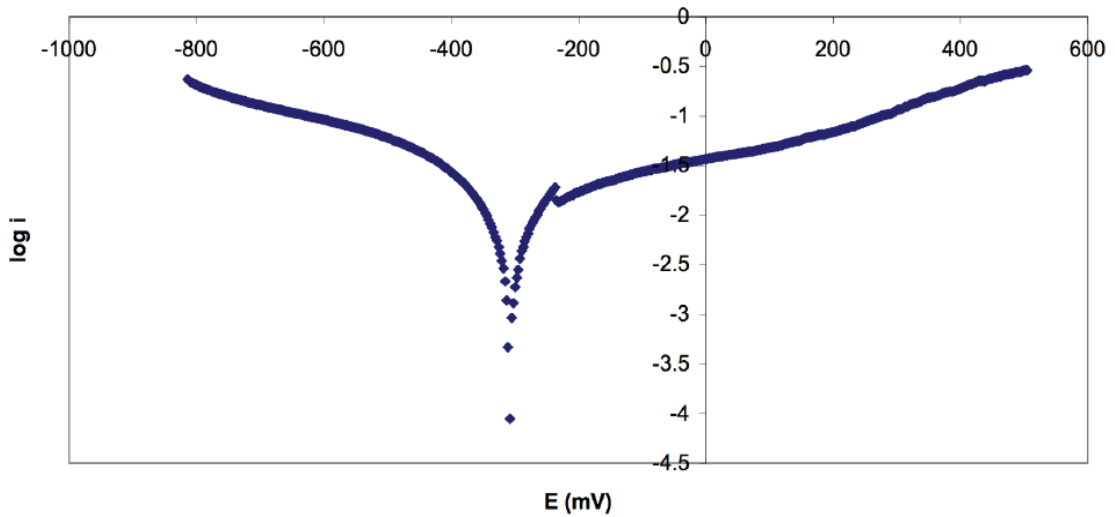
#### 6.3.1. Polarizasyon eğrileri

Anodik ve katodik bölge olarak iki bölgeye ayrılan polarizasyon eğrileri, korozyon akım yoğunluğu ve Tafel eğimlerinin hesaplandığı eğrilerdir. Toplanan verilerle,  $E_{corr}$  ve  $I_{corr}$  (korozyon voltajı ve akımı) bulunarak Tafel diyagramları çizdirilmiştir ve bu değerlere göre anodik ve katodik potansiyel belirlenerek reaksiyonun oluşma hızı ve korozyon direnci belirlenmiştir.

Çizelge 6.2’de korozyon davranışını belirleyen (potansiyel, akım, açık devre voltajı) değerler sunulmuştur. VB<sub>2</sub>’e ait polarizasyon eğrisi Şekil 6.15’de verilmiştir. Numunelere ait yüzey alanı (r=0.5 cm, h=0.4 cm; silindirik) yaklaşık olarak 0.70685 cm<sup>2</sup> hesaplanmıştır ve bu değer standart olarak alınmıştır.

**Çizelge 6.2.** Sitrat jel ile elde edilmiş VB<sub>2</sub>’ün korozyon potansiyeli ve akım değerleri, oranı, açık devre voltajı (A~0.70685 cm<sup>2</sup>).

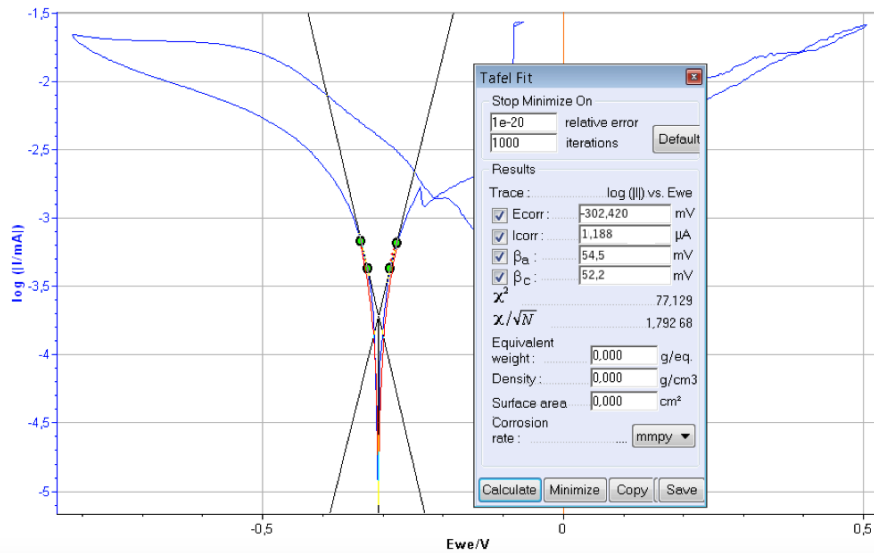
Numune	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	I/A ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{oc}$ (mV)	$E_{pitting}$ (mV)
S3- VB <sub>2</sub>	-302.43	1.188	1.68	-40	1020
T3-VB <sub>2</sub>	-244.52	2.672	3.78	-40	1150



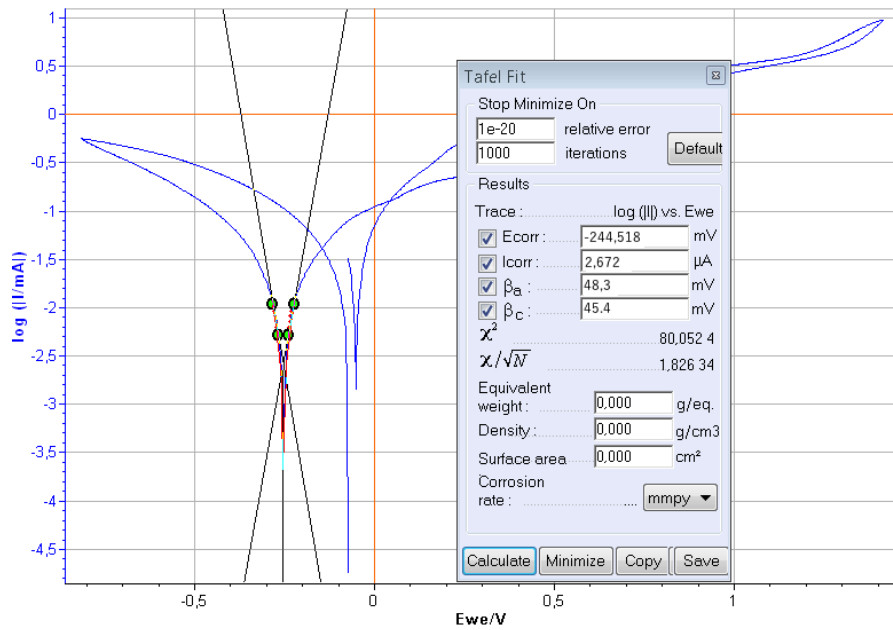
Şekil 6.15. VB<sub>2</sub>’e ait polarizasyon eğrisi.

### 6.3.2. Tafel-fit diyagramları

Tafel extrapolasyonu, sitrat jel ile elde edilmiş  $VB_2$  ile diğer jelleştirici olan tartarik asitin kullanıldığı durumda elde edilen  $VB_2$  numuneleri için gerçekleştirilerek, Şekil 6.16'da sunulmuştur (Örnek olması açısından sadece S3 ve T3 reçetelerine ait Tafel-fit grafikleri verilmiştir).



(a)



(b)

Şekil 6.16. Sitrik ve tartarik asit ile sentezlenen bazı reçetelere yapılan Tafel extrapolasyonu sonuçları: a) S3 reçetesi; b) T3 reçetesi.

### 6.3.3. Korozyon Hızı

Eşitlik (4.19) formülasyonuna göre Çizelge 6.3’de hesaplanan korozyon hızları verilmiştir.

**Çizelge 6.3.** Senelik hesaplanan korozyon hızları (mm/yıl).

Numune	Korozyon hızı (mm/yıl)
S1-VB <sub>2</sub>	1.354 x 10 <sup>-3</sup>
S2-VB <sub>2</sub>	1.411 x 10 <sup>-3</sup>
S3-VB <sub>2</sub>	1.652 x 10 <sup>-3</sup>
T1-VB <sub>2</sub>	2.563 x 10 <sup>-3</sup>
T2-VB <sub>2</sub>	3.233 x 10 <sup>-3</sup>
T3-VB <sub>2</sub>	3.715 x 10 <sup>-3</sup>

Çizelge 6.3’den de açıkça görüldüğü gibi, büyüyen tanelerin morfolojisi tane boyutunun büyüklüğünü de etkilediği için korozyon hızları arasında göz ardı edilmeyecek bir fark vardır. Tane boyutu küçüldükçe tane sınırları da artacağı için korozyon hızı da artmaktadır ve bu davranış literatür verisi ile uyuşmaktadır (Ralston vd., 2010).

Çizelge 6.4 ise, S3 ve T3 numuneleri için deşarj esnasında elde edilen maksimum voltaj ve akım değerlerini göstermektedir.

**Çizelge 6.4.** Sitrik ve tartarik asitle elde edilen VB<sub>2</sub> hava pillerinin sağladığı maksimum potansiyel ve akım değerleri.

Numune	Voltaj (V)	Akım (mA)
S3-VB <sub>2</sub>	1.275	5.95
T3-VB <sub>2</sub>	0.993	4.51

Bu elde edilen veriler ışığında bir değerlendirme yapılacak olunursa, korozyon hızı her ne kadar sitrik asitle sentezlenen numuneler arasında en hızlı sonuçları vermiş olsa da deneysel çalışmaların sonucu olarak performans bakımından en üstün pillerin S3 numunesi ile elde edilen VB<sub>2</sub>’ün anot olarak kullanıldığı piller olduğu gözlemlenmiştir.

## 7. MALİYET HESABI VE DÜNYA PAZARI

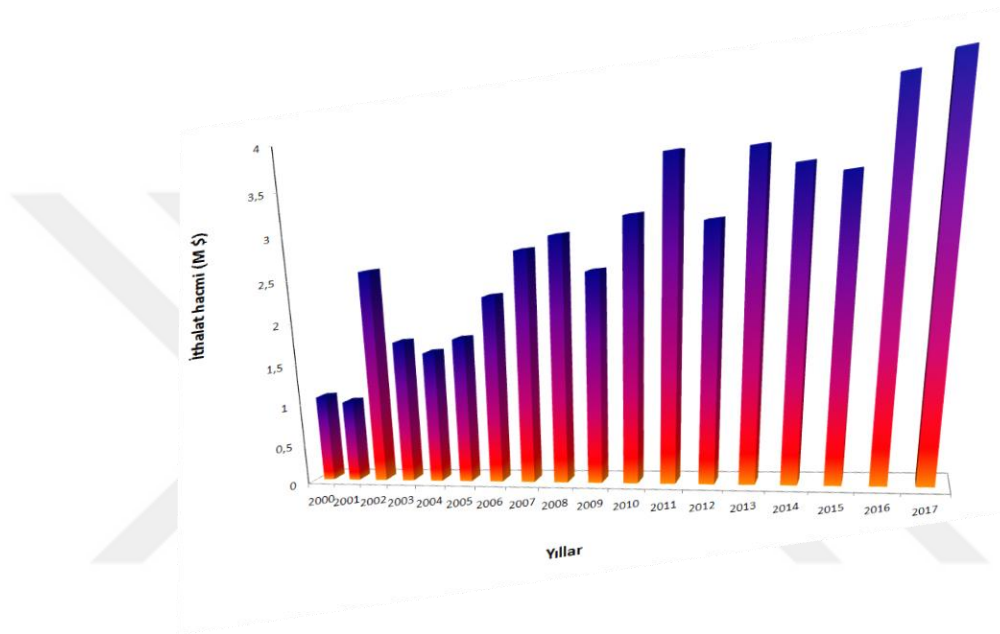
Karşılaştırılmada esas alınan ticari Zn-hava pillerinin maliyet analizi, ülkemizde ve dünyadaki satış fiyatlarıyla tutarlılık göstermekte olup Çizelge 7.1’de, yaş kimyasal yöntemle sentezlenen VB<sub>2</sub>’ün *tahmini* maliyet tablosu ile birlikte verilmiştir. Yaş kimyasal yöntemin laboratuvar ölçekli bir yöntem olması ve seri üretime daha uygun bir yöntem seçilmesi veya yöntemin geliştirilmesi ile VB<sub>2</sub>-hava pilleri için söz konusu maliyet\* düşürülebilir. Satış bedelleri, *cost of goods* (hammadde maliyetleri) yöntemi kullanılarak, enerji, işçilik, satış maliyetleri, reklam, gizli maliyetler, vergi vb. maliyetler bilinmediğinden x4 (hammadde maliyetinin 4 katı) hesaplanmıştır (2018 Haziran ayı itibariyle).

**Çizelge 7.1.** Zn-hava pilleri ve VB<sub>2</sub>-hava pillerinin maliyet kıyaslaması.

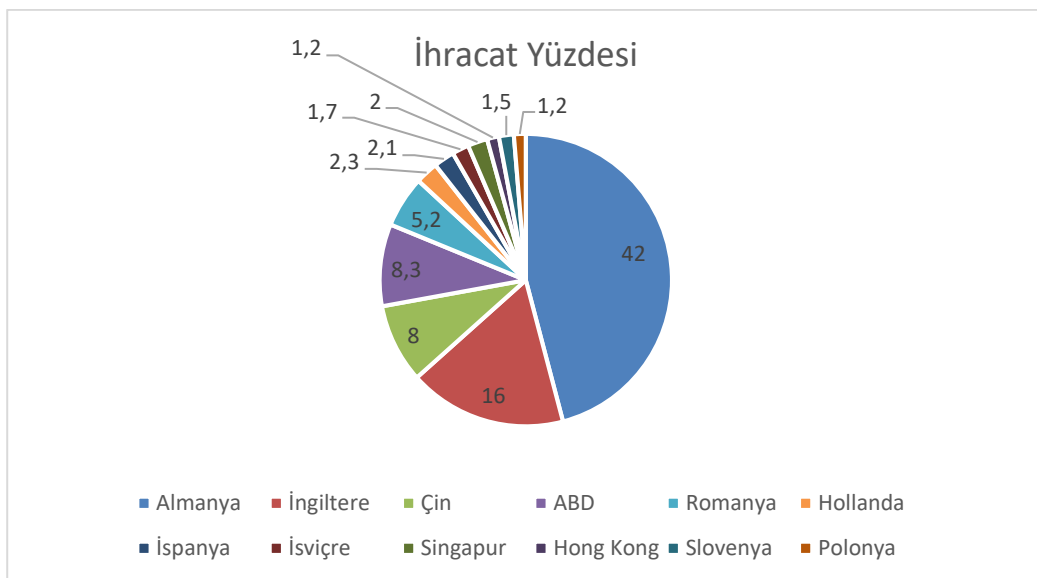
<b>Bileşen</b>	<b>13</b>	<b>312</b>	<b>675</b>
Çinko	0,02	0,03	0,05
Kovanlar	0,03	0,04	0,05
Sızdırmazlık	0,01	0,01	0,01
PTFE, ayırıcı ve O <sub>2</sub> dağıtıcı membran	0,15	0,15	0,15
Karbon (GDE)	0,03	0,03	0,04
Nikel çerçeve (net)	0,02	0,02	0,02
Elektrokatalizör (MnO <sub>2</sub> )	0,05	0,05	0,06
Elektrolit (8M KOH)	0,07	0,08	0,09
<b>Toplam {₺}</b>	<b>0,38</b>	<b>0,41</b>	<b>0,47</b>
<b>Satış Bedeli (Tahmini TL)</b>	<b>1,5</b>	<b>1,6</b>	<b>2</b>

<b>Bileşen</b>	<b>13</b>	<b>312</b>	<b>675</b>
Sitrat jel üret. VB <sub>2</sub>	1,87	2,11	2,43
Kovanlar	0,03	0,04	0,05
Sızdırmazlık	0,01	0,01	0,01
PTFE, ayırıcı ve O <sub>2</sub> dağıtıcı membran	0,15	0,15	0,15
Karbon (GDE)	0,03	0,03	0,04
Nikel çerçeve (net)	0,02	0,02	0,02
Elektrokatalizör (MnO <sub>2</sub> )	0,05	0,05	0,06
Elektrolit (8M KOH)	0,07	0,08	0,09
<b>Toplam {₺}</b>	<b>2,23</b>	<b>2,49</b>	<b>2,85</b>
<b>Satış Bedeli (Tahmini TL)</b>	<b>8,92</b>	<b>9,96</b>	<b>11,4</b>

Dünya pazarı açısından kıyaslama, yine ancak işleme cihazı pili olarak kullanılan Zn-hava pilleri ile yapılabilir. Çizelge 7.1 Türkiye’de 2000 yılından günümüze kadar satılan Zn-hava pili hacmini milyon dolar cinsinden sunmaktadır (TÜİK verisi, resmi rakamlar). Dünya pazarına bakıldığında ise, bu pazar çok daha büyüktür. Almanya’nın %42 ile domine ettiği bu pazara (toplam pazar: 247 Milyon ABD Doları) ait veriler Çizelge 7.2’de sunulmuştur.



**Şekil 7.1.** 2000-2018 yılları arasında Türkiye’nin ithal ettiği (resmi kayıt altına giren) Zn-hava pili hacmi (Milyon ABD Doları cinsinden).



**Şekil 7.2.** Dünya Zn-hava pili pazarı hacmi (2018 itibariyle, OEC verisi).

## 8. ÇEVRESEL FAKTÖRLER

Jean Joseph Étienne Lenoir'ın 1859 yılında gazyağı ile çalışan ilk ticari iki zamanlı içten yanmalı motoru icadı ile şekillenen dünya, giriş kısmında da değinildiği üzere bazı toksik gazların emisyonu sebebiyle ciddi problemlerle karşı karşıyadır. İlginç bir şekilde, ham petrolün işlenmesi ile benzin eldesi de benzer zamanlara dayanır (1864). Oysa yanma yerine oksidasyon ile enerji eldesinin geçmişi 1800'lü yılların başına dayanır (Dicks ve Rand, 2018).

Aslında Yakıt hücreleri kısmında bahsedilen *yakıt* terimi, Sir William Robert Grove tarafından 1839 yılında tahayyül edilmiştir (yanma reaksiyonlarına maruz kalan petrol ürünlerinden yaklaşık olarak 20 yıl kadar önce). Hatta 1894 yılında Friedrich Ostwald, Carnot döngüsüne tabi olmayan yakıt hücrelerinin önemine değindiği bir yazısında içten yanmalı motorlardaki verimsizlik ve çevre problemlerine dikkat çekerek kritik etmiştir (Dicks ve Rand, 2018).

Endüstri devrimi sonrası insanlığın tren haricindeki tüm ulaşım araçlarının (karayolu, havayolu, deniz yolu) konusunda geçtiği bu aşamalardan önemli dersler alması gerektiği bir yüzyılda olduğumuzu kabullenmek gerekir. Ekolojik sistem ve doğanın işleyişinin sağlıklı ve doğal bir biçimde yürütmesi toplam faydanın yararınadır. Dolayısıyla, ulaşım araçlarını yanma yerine oksidasyon reaksiyonları ile çok daha zararsız ve verimli bir biçimde kullanmak bizim kendi elimizdedir.

Dünyanın enerji eldesinde izlediği politikalar konusunda bazı çarpıcı gerçekleri değerlendirmekte fayda vardır. Örneğin, teknolojinin lokomotifini olan sanayi ülkelerinden Amerika Birleşik Devletleri bugün hala elektrik enerjisi ihtiyacının %36'sını petrol, %8'ini nükleer enerji, %13'ünü termik santraller (kömür) ve %31'ini doğalgazdan karşılarken, sadece %11'ini yenilenebilir enerjiden karşılıyor olması düşündürücüdür (U.S. Energy Information Administration, *Monthly Energy Review*, Tablo 1.3 ve 10.1, Nisan 2019 verisi). AB ülkelerinin kurucu üyeleri olan ve Avrupa Normlarının belirlenmesinde en çok söz sahibi ülkeler olan Almanya ve Fransa'nın enerji ihtiyaçlarının sırasıyla %40'ını ve %52'sini fosil yakıtlar ile karşılamaları da son derece düşündürücü bir tablodur (Burger, 2018; Schneider, 2008). Çin'deki fosil yakıt kullanımı ve hava kirliliği ise ürkütücü boyutlardadır (ihtiyacın %58'i kömürden karşılanmaktadır, IEA verisi, 2017). Ülkemizde ise enerjinin %88'i fosil yakıtlardan sağlanmakta ve sadece %9'luk bir kısım yenilenebilir enerji sınıfına girmektedir. Ayrıca Türkiye'deki sera gazı salınımı yılda 6.3 ton ile küresel ortalamanın üzerindedir (Şengül, 2016; Ritchie, 2018).

Ülkemizde atık pillerin durumu üzerine Aktaş vd. tarafından 2004 yılında yürütülen bir araştırmanın bulguları oldukça iç karartıcı sonuçlar ortaya koymaktadır. Türkiye’de atık pil tesislerinin kısıtlı olmasını ve düzenlemelerin yetersiz olduğunun vurgulandığı bu makalede, yıllık 10,000 ton atık pilin sadece %1.2’sinin geri dönüşüme tabi olduğu belirtilmiştir. Günümüzde de bu tablonun çok farklı olmadığı düşünülmektedir; üstüne üstlük son 15 yılda hayatımıza tamamen giren cep telefonları ile pil kullanımı oldukça ciddi bir artış göstermiştir (Koçer vd., 2019).

Pillerin geri dönüşümü, pillerde kullanılan kimyasalların ve üretimlerinin doğaya ve canlılara olan zararı konularına değinilecek olunursa, bu konuda da bilinçlenmenin ve regülasyonların sürekli revize edilmesi gerektiği de göz ardı edilemez bir gerçektir. Atık piller, doğaya ciddi zararlar verebilmekte ve canlılığı tehdit etmektedir (Merry, 2018).

VB<sub>2</sub>-hava pilleri için konuşulacak olunursa, VB<sub>2</sub> MSDS verilerine göre toksik değildir ve üretim esnasında çevreye zararlı değildir. Elektrolit olarak kuvvetli bir baz olan KOH’ın doğaya karışması her durum için bir sorundur, fakat geri dönüşüm konusunda insanların bilinçlendirilmesi ile bu sorunun üstesinden gelmek atmosfere salınan NO/CO vb. zehirli gazlara nazaran çok daha kolaydır. Vanadyum bileşikleri toksik sınıfta yer alırlar, fakat bu durum genellikle karada yaşayan canlıların solunum yollarında yarattığı problemlerle ilgili olduğu bildirilmiştir (Kustin vd., 2007). Hatta, yerküredeki bulunma yüzdesi çinko ile aynı olan (%0.014) vanadyumun suda yaşayan canlılar için hayati önem taşıyan bazı enzim ve proteinlerin yapısında yer aldığı (Sigel, 1995) ve fareler üzerinde yapılan deneylerde vanadyum eksikliğinin büyüme hızına olumsuz etki ettiği bildirilmiştir (Schwarz ve Milne, 1971). Buna karşın bor, yüksek miktarlarda (>30 g) vücuda girmediği sürece insanlar için zararlı değildir; sadece deri ile uzun süreli teması veya solunum tahriş edicidir (CAS: 7440-42-8, ATSDR, 2010). VB<sub>2</sub> ile ilgili veriler yetersizdir (27.04.2013 MSDS verisi, CAS: 12007-37-3, Aldrich Ürün no: 336319). VB<sub>2</sub>-hava pillerindeki esas problem, deşarj sonrası oluşan potasyum metavanadat (KVO<sub>3</sub>; CAS: 13769-43-2) bileşiğidir. Akut toksisiteye sebebiyet veren, korozif olan, insan sağlığını tehdit eden, tahriş edici ve çevreye zararlı olduğu belirtilmiştir (PubChem verisi). Bu bağlamda geri dönüşümü ve bertaraf edilmesi konusunda önlemler alınması gereklidir. Fakat, unutulmamalıdır ki, bu çalışma güçlü bir alkali çözelti olan KOH ile yürütülmüştür ve oksidasyon mekanizması bu kapsamda incelenmiştir. Farklı polimerik elektrolitler ile bu teknolojinin geliştirilmesi (Sandhu vd., 2007), iyileştirilmesi ve hatta şarj edilebilirliğin sağlanması mümkün olabilir. Böyle bir durumda çevresel risk faktörleri de minimuma inecek ve çok daha verimli piller için yeni bir dönem söz konusu olacaktır.



## 9. ÖZET VE DEĞERLENDİRME

VB<sub>2</sub>'ün eldesi ve pil olarak kullanılmasına dair çalışmalardan olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Yaş kimyasal bir yöntem olan jel yöntemi ile sentezlenen VB<sub>2</sub>, prosese ve başlangıç hammaddelerinin miktarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda oluşum göstermiştir. Elde edilen VB<sub>2</sub>, elektrolit olarak KOH ile birlikte, değişik hava giriş debilerine sahip olan deşarj modüllerinde hava pilinin anot malzemesi olarak kullanılmış ve değişken O<sub>2</sub> debisinin etkisi araştırılmıştır. Yüksek enerji verimliliği ve toksik olmaması sebebiyle VB<sub>2</sub>-hava pillerinin gelecek vaad ettiği gözlemlenmiştir. Özetle:

- VB<sub>2</sub> sentezi için jel yöntemi, jelleştirici asitin türüne bağlı olarak homojen ve nanoboyutta hekzagonal veya levhamsı geometride büyüyen nano çubuksu kristallerin üretilmesinde hacimce sınırlı fakat etkin bir yöntem olarak değerlendirilebilir.
- VB<sub>2</sub> sentezi yaş kimyasal metod olan jel yöntemi ile farklı jelleştiriciler ile farklı morfolojik yapıda ve yüzey alanıyla gerçekleştirilmiştir. Tartarik asit ile üretilen VB<sub>2</sub> daha levhamsı bir morfoloji gösterirken, sitrik asitle elde edilen tozlar çubuksu bir yapı göstermektedirler.
- Termodinamiksel verilerle deneysel veriler tam olarak örtüşmektedir; VB<sub>2</sub>'ün jel yöntemiyle ham tozunun elde edilmesi sürecinde kullanılan jelleştirici asitteki karbon miktarı ile Vanadyum miktarının oranları (C/V) göz önüne alınarak farklı reaksiyonlar ile farklı sıcaklıklarda (1100-1400 °C arası) VB<sub>2</sub> elde etmek mümkündür. 1200 °C'da nanokristalin VB<sub>2</sub> elde edilmiştir.
- Sitrik asit kullanılarak elde edilen tozun anot olarak kullanıldığı VB<sub>2</sub>-hava pillerinde 8 M KOH alkali elektrolit ile %56 Coulombic verimlilik elde edilmiştir.
- Hava deliklerinin çapı değiştirilerek dizayn edilen deşarj modülleri ile, O<sub>2</sub> debisi arttırıldığında potansiyel farkta (Voltaj) ve Coulombic verimlilikte artış gözlenmiştir.
- VB<sub>2</sub>-hava pillerinde tam deşarj sonrasında VB<sub>2</sub>'ün K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ve KVO<sub>3</sub>'e dönüştüğü gözlemlenmiş ve literatürdeki verileri doğrulayan bulgular elde edilmiştir (V<sup>5+</sup> ve B<sup>3+</sup>).
- VB<sub>2</sub>-hava pilleri, yüksek enerji kapasitesine rağmen Zn-hava pilleri gibi oldukça düşük güç yoğunluğuna sahiptir. Dolayısıyla, *üretim maliyetlerinin seri üretimle (ve/veya farklı sentez yöntemleriyle) düşürülmesi halinde*, bu teknolojinin şu aşamada ticari uygulama alanı olarak sadece işleme cihazı pillerinde kullanılması uygun gözükmektedir.

## 10. GELECEK ÇALIŞMALAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın çıktıları göz önünde bulundurulduğunda, göze çarpan en önemli mühendislik problemi maliyettir. Kullanılan hammaddelerin oldukça pahalı olması ve sentez parametrelerinin yüksek hassasiyette gerçekleştirilmesi gereksinimi, seri üretime geçmek için pek uygun gözükmemektedir. Gelecekte çalışmaya dair iyileştirmelerin ve deşarj, bozunma ve yeniden şarj edilebilirlik mekanizmalarının temellendirilmesinde izlenecek bir yol haritası olarak:

- Oluşan şelat yapıların sağlıklı bir şekilde belirlenmesinde FTIR'ın yanısıra, elemental mikro analiz (C.H.N.), UV-Spektroskopi, Proton nükleer manyetik rezonans (H-NMR), atomik absorpsiyon (AAS), manyetik geçirgenlik ve molar iletkenlik gibi karakterizasyon yöntemlerinin gerçekleştirilmesi,
- Reaksiyon kinetiği çalışmaları (ısıtma hızı referans olarak alınarak) ile bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda  $B_2O_3$ 'in davranışının ve  $VB_2$  oluşumunun detaylı olarak çalışılması,
- Membrandaki karbon GDE'a katkı malzemesi olarak çift fonksiyonlu elektrokatalizörler üzerine derinlemesine bir çalışma yürütülmesi; ekonomik ve yenilikçi malzemelere (perovskit, spinel vb.) yönelerek ticari ürün eldesi için girişimde bulunulması,
- Deşarj sonrası anot toza EBSD (Elektron geri saçınım kırınımı) ve TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) ile mikro/nanodifraksiyon yapılarak kristal yapının detaylı bir şekilde çözümlenmesi,
- Galvanostatik Aralıklı Titrasyon Tekniği (GITT) ve Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS) gibi tekniklerin uygulanarak elektrokimyasal karakterizasyonun çok daha detaylı bir şekilde gerçekleştirilmesi,
- Elektrokimyasal karakterizasyonla ilgisinde, farklı polimerik elektrolitler ile  $VB_2$ 'ün performansının gözlemlenmesi ve şarj edilebilirliğin sağlanması için OER/ORR kinetiği çalışmalarına ağırlık verilmesi,
- Kullanılan organik asitlerin yanısıra, bu çalışmanın en önemli çıktılarından biri olarak jelleşme ve metal borür oluşumu esnasında dikkate alınan reaksiyonların mekanizmaları ile ortaya konulan anahtar tablonun doğruluğunun teyiti ve jel yönteminin metal borür sentezinde potansiyelinin tam olarak görülebilmesi için farklı organik asitlerle ve diğer metal borürlerin eldesi için kapsamlı bir şekilde çalışılması öngörülmektedir.

Metal-hava pilleri gelecek vaad etmektedir. Atmosferdeki oksijenin yakıt olarak kullanılması ve herhangi bir toksik gaz emisyonun olmaması metal-hava pillerinin en büyük avantajlarından sayılabilir, fakat çift fonksiyonlu elektrokatalizörler ile bu reaksiyonun kinetiğinin hızlandırılması şarttır. Ayrıca, Zn-hava pillerinde reaksiyona giren O<sub>2</sub> miktarı ile karşılaştırıldığında, VB<sub>2</sub>-hava pilleri için verimliliğin tam olarak gözlemlenmesi için Zn'nun oksidasyonuna kıyasla (1 mol Zn başına ½ O<sub>2</sub>) teorik olarak 5,5 kat O<sub>2</sub> gerektiği düşünülerek modelleme yapılmıştır. Fakat, reel durumlarda oksijenin akış hızı sadece delik çaplarının boyutunun kontrolü ile sağlanamayabilir. Dolayısıyla oksidasyon hızının belirlenmesine dair kinetik çalışmalar VB<sub>2</sub>-hava pillerinin (veya önerilebilecek herhangi farklı anot malzemesine sahip hava pilleri) pratik kullanımı için gerçekleştirilecek tasarımlarda önem arz etmektedir. Bir oksijen tüpü vasıtasıyla belli basınçta daha yüksek bir akış debisi ayarlamak, bu pillerin potansiyelini artırabilir.

Metal borür malzemelerden VB<sub>2</sub>'ün yüksek şarj kapasitesi ve enerji yoğunluğu göz önünde bulundurulduğunda, şarj edilebilirliğin sağlanması durumunda maliyet/fayda oranı değişecek ve çok farklı alanlarda (EV, FCV, portatif elektronikler vb. gibi) uygulama alanından söz etmek mümkün olacaktır. Bu bağlamda, VB<sub>2</sub>'ün potansiyelini kapsamlı şekilde değerlendirmek bu çalışmada elde edilen bulguların çıktılarını tam anlamıyla tamamlamak adına önerilmektedir.

Son olarak, VB<sub>2</sub>'ün toksikliği, çevreye, canlılara olan etkisi ve hava pilinde kullanımı durumunda geri dönüşümü üzerine çalışmaların yürütülmesi önemli olacaktır. Nitekim, VB<sub>2</sub>'ün alkali çözelti ile oluşturduğu bileşiklerden KVO<sub>3</sub>'ün çevreye zararı olduğu bilinen bir gerçektir. Lakin, farklı polimerik elektrolitler ile daha farklı bir deşarj mekanizması söz konusu olabilir; üretim ve kullanım esnasındaki tehlikelerin, bilinçli bir geri dönüşüm prosedürü ile üstesinden gelinbilir. VB<sub>2</sub>, birçok metal borür gibi toksik sınıfa girmemekle birlikte literatürde toksisite ile ilgisinde pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla, çevre ve insan sağlığı açısından toksisite çalışmalarının yürütülmesi ileride enerji depolama veya başka alanlarda kullanılma potansiyeli taşıyan VB<sub>2</sub> adına yararlı olabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Abraham K.M., Jiang Z. (1996). "A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, 143, 1.

Adler, S. B. (2015). "Chapter 11: Sources of cell and electrode polarisation losses in SOFCs". In Kendall, Kevin; Kendall, Michaela (eds.). *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century* (2nd ed.). Academic Press. doi:10.1016/C2011-0-09278-5. ISBN 9780124104532

Akopov, G., Yeung, M. T., Kaner, R. B. (2017). Rediscovering the Crystal Chemistry of Borides. *Advanced Materials*, 29(21). doi:10.1002/adma.201604506

Aktaş, S., Sirkeci, A., ve Açma, E. (2004). Current situation of scrap batteries in Turkey. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 306–308.

Amirsardari, Z., Aghdam, R. M., Salavati-Niasari, M., Shakhesi, S. (2015). Facile Carbothermal Reduction Synthesis of ZrB<sub>2</sub> Nanoparticles: The Effect of Starting Precursors. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(2), 134-140. doi:10.1080/10426914.2015.1019119

Armand M., Tarascon J. M. (2008). Building better batteries, *Nature* 451, 652–657.

Arora P., Zhang Z., (2004). Battery Separators, *Chemical Reviews*, 104, 4419-4462.

Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., Kovacheva, D. (2007). Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 165(2), 491-499. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.025

Badwal, S. P., Sukhvinder, P. S., Giddey, Sarbjit, S., Munnings, Christopher, Bhatt, Anand, I., Hollenkamp, Anthony F., (2014). "Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies", *Frontiers in Chemistry* 2. (24 September 2014).

Bard, A. J., Parsons, B., Jordon, J. (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Dekker: New York.

Bini, M., Capsoni, D., Ferrari, S., Quartarone, E., Mustarelli, P. (2015). Rechargeable lithium batteries. 1-17. doi:10.1016/b978-1-78242-090-3.00001-8

Bolmgren H., Lundstrom T., Tergenius L. E., Okada S., Higashi I. (1990). The crystal structure of Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub> *Journal of Less-Common Metals* 161, 341.

Bondarchuk S.S., Matveev A.E., Promakhov V.V., Vorozhtsov A.B., Zhukov A.S., Zhukov I.A., Ziatdinov M.H. (2016). Synthesis and Properties of Energetics Metal Borides for Hybrid Solid-Propellant Rocket Engines, *Proceedings of the Scientific-Practical Conference "Research and Development "*, s.511-519.

Broussely, M., Herreyre, S., Biensan, P., Kasztejna, P., Nechev, K. ve Staniewicz, R. J. (2001) Aging Mechanism in Li Ion Cells and Calendar Life Predictions. *Journal of Power Sources*, 97-98, 13-21.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Bruce P. G., Scrosati B. & Tarascon J. M., (2008). “Nanomaterials for rechargeable lithium batteries”, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2930–2946.

Bryantsev, V. S., Giordani, V., Walker, W., Blanco, M., Zecevic, S., Sasaki, K., Uddin, J., Addison, D., Chase, G. V. (2011). Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: nucleophilic substitution by the superoxide anion radical ( $O_2^{*-}$ ). *J Phys Chem A*, 115(44), 12399-12409. doi:10.1021/jp2073914

Bryantsev, V. S., Uddin, J., Giordani, V., Walker, W., Addison, D., Chase, G. V. (2012). The Identification of Stable Solvents for Nonaqueous Rechargeable Li-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(1), A160-A171. doi:10.1149/2.027302jes

Burger, Bruno (8 May 2018). *Power generation in Germany – assessment of 2017 (pdf)*. ise.fraunhofer.de. Freiburg, Germany: Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. Retrieved 9 August 2018.

Burke, A. F. (2007). Batteries and ultracapacitors for electric, hybrid, and fuel cell vehicles, *Proceedings of the IEEE*, 95 4 806-820.

Cai X., Lai L., Lin J., Shen Z., (2017). “Recent advances in air electrodes for Zn–air batteries: electrocatalysis and structural design”, *Materials Horizons*, 6.

Caramia, V., Bozzini, B. (2014). Materials science aspects of zinc–air batteries: a review. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 3:28. doi:10.1007/s40243-014-0028-3

Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. (2000). Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications, *ChemPhyschem*. 1, 4, 162-193.

Chen, J., Hummelshøj, J. S., Thygesen, K. S., Myrdal, J. S. G., Nørskov, J. K., Vegge, T. (2011). The role of transition metal interfaces on the electronic transport in lithium–air batteries. *Catalysis Today*, 165(1), 2-9. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.022

Cheng, F., Chen, J. (2012). Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem Soc Rev*, 41(6), 2172-2192. doi:10.1039/c1cs15228a

Cheng, H., Scott, K. (2011). Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium–air batteries—Metal or oxide? *Applied Catalysis B: Environmental*, 108-109, 140-151. doi:10.1016/j.apcatb.2011.08.021

Choi, J. W., Aurbach, D. (2016). Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials*, 1(4). doi:10.1038/natrevmats. 2016.13

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Christensen J., Albertus P., Carrera R.S., Lohmann T., Kozinsky B., Liedtke R., Ahmed J., Kojic A. (2012). "A Critical Review of Li/Air Batteries", *Journal of The Electrochemical Society* 159, 2, 1-30.
- Cintas, Pedro (2004). "The Road to Chemical Names and Eponyms: Discovery, Priority, and Credit". *Angewandte Chemie International Edition*. 43 (44): 5888–94.
- Colinett, C., Tedenac, J. C. (2014). Enthalpies of Formation and Electronic Densities of States of Vanadium Borides. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 35(4), 396-405. doi:10.1007/s11669-014-0293-y
- Crowther, O., Salomon, M. (2012). Oxygen selective membranes for li-air (O<sub>2</sub>) batteries. *Membranes* (Basel), 2(2), 216-227. doi:10.3390/membranes2020216
- Dahlqvist, M., Jansson, U., Rosen, J. (2015). Influence of boron vacancies on phase stability, bonding and structure of MB(2) (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) with AlB(2) type structure. *J Phys Condens Matter*, 27(43), 435702. doi:10.1088/0953-8984/27/43/435702
- Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112. doi:10.1039/c5mh00260e
- Danner, T. (2015). Modeling and experimental investigation of transport processes in the porous cathode of aqueous Li-air batteries, Stuttgart Üniversitesi, Termodinamik ve Isı Tekniği Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Débart, A., Paterson, A. J., Bao, J. ve Bruce, P. G. (2008).  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires: a catalyst for the O<sub>2</sub> electrode in rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47, 4521–4524.
- Dicks, A. L., Rand, A. J. D. (2018). Fuel Cell Systems Explained. Wiley.
- Doeff, M. M., (2013). Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Bölüm 2: "Battery cathodes", s.8, New York: Springer.
- Durmuş, Y. E., Aslanbas, O., Kayser, S., Tempel, H., Hausen, F., de Haart, L. G. J., Granwehr, J., Ein-Eli, Y., Eichel, R. A., Kungl, H. (2017). "Long run discharge, performance and efficiency of primary Silicon-air cells with alkaline electrolyte". *Electrochimica Acta*. 225: 215–224. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.120.
- Elia G. A., Marquardt, K., Hoepfner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., Peters, W., Drillet, J. F., Passerini, S., Hahn, R. (2016). An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Advanced Materials*, 28(35), 7564-7579. doi:10.1002/adma.201601357
- Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy&Environmental Science*, 4, 9, 3243-3262.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Fahrenholtz, W. G., Binner, J., Zou, J. (2016). Synthesis of ultra-refractory transition metal diboride compounds. *Journal of Materials Research*, 31 (18), 2757-2772. doi:10.1557/jmr.2016.210

Fergus, J. W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(4), 939-954. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.089

Frackowiak, E. (2007). Carbon materials for supercapacitor application *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774-1785.

Freunberger, S. A., Chen, Y., Peng, Z., Griffin, J. M., Hardwick, L. J., Barde, F., Novak, P., Bruce, P. G. (2011). Reactions in the rechargeable lithium-O<sub>2</sub> battery with alkyl carbonate electrolytes. *Journal of American Chem Soc*, 133(20), 8040-8047. doi:10.1021/ja2021747

Friedrich, A., Winkler, B., Juarez-Arellano, E. A., Bayarjargal, L. (2011). Synthesis of Binary Transition Metal Nitrides, Carbides and Borides from the Elements in the Laser-Heated Diamond Anvil Cell and Their Structure-Property Relations. *Materials* (Basel), 4(10), 1648-1692. doi:10.3390/ma4101648

Fu, J., Cano, Z. P., Park, M. G. vd., (2017). *Adv. Mater.* 29: 1604685–1604685.

Gany A. (1993). Combustion of boron-containing fuels in solid fuel ramjets. *International Journal of Energetic Materials*, Chem Propulsion 2:91–112.

Gay Lussac, J. L., Thenard, L. J. (1808). "Sur la décomposition et la recomposition de l'acide boracique". *Annales e chimie et de physique*.

Girishkumar G., McCloskey B., Luntz A.C., Swanson S., Wilcke W., (2013). "Lithium-Air Battery: Promise and Challenges", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2193–2203.

Goldstein J., Brown I., Koretz B. (1999). New Developments in the Electric Fuel Ltd. Zinc-Air System. *Journal of Power Sources* 80 171-179.

Goodenough, J. B., (2012). "Rechargeable batteries: challenges old and new", *Journal of The Solid State Electrochemistry*, 16, 6, 2019-2029.

Goodenough, J. B., Manthriam, A., Wnetrzewski, B. (1993). Electrodes for Lithium Ion Batteries, 43 1-3 269-275.

Goodenough, J. B., Thackeray, M. M., David, WIF., Bruce, P. G. (1984). Lithium Insertion Extraction Reactions with Manganese Oxides, *Revue de Chimie Minerale* 21 4 435-455.

Goodenough, J. B., Youngsik, K. (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry of Materials*, 22 (3) 587-603.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Grechnev, G. E., Ushakova, N. V., Kervalishvili, P. D., Kvachantiradze, G. G., Kharebov, K. S. (1997). Electron structure of diborides of 3d metals. *Low Temperature Physics*, 23(3), 217-219. doi:10.1063/1.593361

Gu, P., Zheng, M., Zhao, Q., Xiao, X., Xue, H., Pang, H. (2017). Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), 7651-7666. doi:10.1039/c7ta01693j

Gulbinska, M. K. (2014). Lithium-ion battery Materials and Engineering: Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective, Springer-Verlag, London.

Gumenuik, R., Borrmann, H., Leithe-Jasper, A. (2006). Refinement of the crystal structures of trinickelboron, Ni<sub>3</sub>B, and tripalladiumboron, Pd<sub>3</sub>B Z. Kristallogr. – *New Cryst. Struct*, 221, 425-426.

Guo, W. M., Tan, D. W., Zhang, Z. L., Xie, H., Wu, L. X., Lin, H. T. (2016). Synthesis of fine ZrB<sub>2</sub> powders by new borothermal reduction of coarse ZrO<sub>2</sub> powders. *Ceramics International*, 42(13), 15087-15090. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.051

Gupta, S., Patel, N., Fernandes, R., Hanchate, S., Miotello, A., Kothari, D. C. (2017). Co-Mo-B Nanoparticles as a non-precious and efficient Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution. *Electrochimica Acta*, 232, 64-71. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.100

Gupta, S., Patel, N., Fernandes, R., Kadrekar, R., Dashora, A., Yadav, A. K., Bhattacharyya, D., Jha, S. N., Miotello, A., Kothari, D. C. (2016). Co–Ni–B nanocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction in wide pH range. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 126-133. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.032

Halmann, M., Frei, A., Steinfeld, A. (2007). Carbothermal reduction of alumina: Thermochemical equilibrium calculations and experimental investigation. *Energy*, 32(12), 2420-2427. doi:10.1016/j.energy.2007.06.002

Harding, J. R., Lu, Y. C., Tsukada, Y. ve Shao-Horn, Y. (2012). Evidence of catalyzed oxidation of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for rechargeable Li–air battery applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10540–10546.

He, P., Wang, Y., Zhou, H. (2012). "A Li-air fuel cell with recycle aqueous electrolyte for improved stability". *Electrochemistry Communications*, 12 (12), 1686.

Helvacı, C., Alonso R. N., (2000). Borate Deposits of Turkey and Argentina: A Summary and Geological Comparison, *Turkish Journal of Earth Sciences* 9 1-27.

Higashi, I. (1983). Aluminum Distribution in the Boron Framework of  $\gamma$ -AlB<sub>12</sub> *Journal of Solid State Chemistry* 47, 333–349.

Holleman A. F., Wiberg E., Wiberg N. (1985). "Vanadium". *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (in German) (91–100 ed.). Walter de Gruyter. 1071–1075. ISBN 978-3-11-007511-3



## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

<http://data.energizer.com/pdfs/zincairprismatichandbook.pdf>, Energizer Zinc Air Prismatic Handbook, Son erişim tarihi: 11.03.2018.

[http://www.arb.ca.gov/msprog/consumer\\_info/advanced\\_clean\\_cars/consumer\\_acc.htm](http://www.arb.ca.gov/msprog/consumer_info/advanced_clean_cars/consumer_acc.htm), "California's Advanced Clean Cars Program", California Environmental Protection Agency, Son erişim tarihi: 20 Şubat 2016.

<http://www.arb.ca.gov/msprog/zevprog/zevregs/zevregs.htm>, California Air Resources Board Son erişim tarihi: 20 Şubat 2016.

[http://www.fz-juelich.de/iek/iek-9/EN/Forschung/Battery/metal-state-batterie\\_artikel.html?nn=998362](http://www.fz-juelich.de/iek/iek-9/EN/Forschung/Battery/metal-state-batterie_artikel.html?nn=998362), Jülich Forschungszentrum research webpage data, Son erişim tarihi: 14.03.2018.

<http://www.gizmag.com/lithium-air-battery/14720/>, Quick D., (2010). "Lithium-air batteries offer three times the energy density". Son erişim tarihi: 9 Mart 2016.

[http://www.greencarcongress.com/2004/11/zincair\\_hybrid.html](http://www.greencarcongress.com/2004/11/zincair_hybrid.html), Greencar Program (2004). Zinc–Air Battery All Electric Bus Demonstration Project: Executive Summary and Conclusions from Phase III Final Report, March 2004 Son erişim tarihi: 20 Şubat 2016.

<http://www.microbattery.com/tech-icelltech-hearing-aid-battery> Son erişim tarihi: 14.03.2018

<http://www.ti.com/lit/an/snva533/snva533.pdf>, Simpson C., (2011) Characteristics of Rechargeable Batteries, Texas Instruments Literatür numarası: SNVA533.

[http://www.ucsusa.org/clean\\_vehicles/smart-transportation-solutions/advanced-vehicle-technologies/electric-cars/californias-zero-emission-1.html#.VrgPz1JKWVY](http://www.ucsusa.org/clean_vehicles/smart-transportation-solutions/advanced-vehicle-technologies/electric-cars/californias-zero-emission-1.html#.VrgPz1JKWVY), California's zero emission electric vehicles,, Son erişim tarihi: 20 Şubat 2016.

<https://biruni.tuik.gov.tr>, TÜİK Dış ticaret verileri, Son erişim tarihi: 12.03.2018.

<https://ceramics.org/ceramic-tech-today/hafnium-and-zirconium-diboride-composites-for-leading-edges-of-hypersonic-vehicles> Son erişim tarihi: 20 Haziran 2019.

<https://news.panasonic.com/global/press/data/en060718-3/en060718-3.html> Son erişim tarihi: 15 Ağustos 2019.

<https://ourworldindata.org/share-co2-emissions>, Ritchie, H., Who emits more than their share of CO<sub>2</sub> emissions? Our world in data, Son erişim tarihi: 15 Nisan 2019.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-metavanadate> Son erişim tarihi: 2 Ağustos 2019.

<https://sciencing.com/environmental-problems-batteries-cause-7584347.html>, Merry M., (2018). Environmental Problems That Batteries Cause, Son erişim tarihi: 2 Ağustos 2019.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

<https://www.aa.com.tr/en/energy/turkey/turkeys-greenhouse-gas-emissions-up-44-in-2016/19640>, Şengül, E., Turkey's greenhouse gas emissions up 4.4% in 2016, Son erişim tarihi: 12 Mayıs 2019.

<https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=451&tid=80>, Public Health Statement for Boron, Kasım 2010. Son erişim tarihi: 2 Ağustos 2019.

<https://www.iea.org/weo/china/> World Energy Outlook 2017: China 14 Kasım 2017 Son erişim tarihi: 2 Ağustos 2019.

<https://www.nirs.org/wp-content/uploads/international/westerne/258614beyondmythfr.pdf> Son erişim tarihi: 20 Nisan 2019.

<https://www.panasonic-batteries.com/en/specialty/zinc-air>, Panasonic firmasının işitme cihazları için ürettiği değişik boylardaki Zn-hava pilleri, Son erişim tarihi: 12 Mart 2018.

Hu S. K., Cheng, G. H., Cheng, M. Y., Hwang, B. J., Santhanam, R. (2009). Cycle life improvement of ZrO<sub>2</sub>-coated spherical LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 188(2), 564-569. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.11.113

Hu, W. K., Noréus, D. (2010). Lab-size rechargeable metal hydride–air cells. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5810-5813. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.086

Hummelshoj, J. S., Blomqvist, J., Datta, S., Vegge, T., Rossmeisl, J., Thygesen, K. S., Luntz, A. C., Jacobsen, K. W., Norskov, J. K. (2010). Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery. *J Chem Phys*, 132(7), 071101. doi:10.1063/1.3298994

Hunt, J., Ferrari, A., Lita, A., Crosswhite, M., Ashley, B., Stiegman, A. E. (2013). Microwave-Specific Enhancement of the Carbon–Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(51), 26871-26880. doi:10.1021/jp4076965

Ignatev, E., (2016). Performance Degradation Modelling and Techno-Economic Analysis of Lithium-Ion Battery Energy, Lappeenranta University of Technology.

Imanishi, N., Luntz, A. C., Bruce, P. (ed.) (2014), The Lithium Air Battery: Fundamentals, Springer New York.

Ivanovsky, A. L., Medvedeva, N. I., Medvedeva, J. E. (1998). Quantum-chemical analysis of the chemical stability and cohesive properties of hexagonal TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> and NbB<sub>2</sub>. *Mendeleev Communications*, 8(4), 129-131. doi:10.1070/MC1998v008n04ABEH000977

Jacobson, N. S., Myers, D. M. (2011). The Vaporization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(l) to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g) and B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g), Abstract #1781, 220th ECS Meeting, *The Electrochemical Society*.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jamesh, M. I. (2016). Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 333, 213-236. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.161

Jasinski, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 26 (1970) 189.

Joerissen, L., Garche., Fabjan, C., Tomazic G. (2004). "Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems". *Journal of Power Sources*. 127 (1–2): 98–104.

*Journal of Indian Engineering Chemistry*, 14, 445450.

Jung, H. G., Hassoun, J., Park, J. B., Sun, Y. K., Scrosati, B. (2012). An improved high-performance lithium-air battery. *Natura Chemistry*, 4(7), 579-585. doi:10.1038/nchem.1376

Kaliva, M., Raptopoulou, C., Terzis, A., Salifoglou, A., (2004). H-Specific Synthesis of a Dinuclear Vanadium(V)–Peroxo–Citrate Complex in Aqueous Solutions: pH-Dependent Linkage, Spectroscopic and Structural Correlations with Other Aqueous Vanadium(V)–Peroxo–Citrate and Non-Peroxo Species, *Inorganic Chemistry* 43(9):2895-905 DOI: 10.1021/ic034283i

Kannan, A. M., V. Renugopalakrishnan, S. Filipek, P. Li, G. F. Audette ve L. Munukutla (2008). Bio-Batteries and Bio-Fuel Cells: Leveraging on Electronic Charge Transfer Proteins, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.8, 1–13.

Kapfenberger, C., Albert, B., Pottgen, R., Huppertz, H., (2006). Structure refinements of iron borides Fe<sub>2</sub>B and FeB. *Z. Kristallogr.* 221, 477.

Kasper, J. S., Vlasse, M., Naslain, R. (1977). *Journal of Solid State Chemistry*, 20, 281.

Kayhan, M., Hildebrandt E., Frotscher E., Senyshyn A., K. Hofmann, L. Alff, B. Albert (2012). Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W<sub>2</sub>B<sub>4</sub> *Solid State Sciences*. 14, 1656.

Kiessling, R., Samuelson, O., Lindstedt, G., Kinell, P. O. (1950), *Acta Chem. Scand.* 4, 146.

Kim, H., Boysen, D. A., Newhouse, J. M., Spatocco, B. L., Chung, B., Burke, P. J., Bradwell, D. J., Jiang, K., Tomaszowska, A. A., Wang, K., Wei, W., Ortiz, L. A., Barriga, S. A., Poizeau, S. M., Sadoway, D. R. (2013). Liquid metal batteries: past, present, and future. *Chem Rev*, 113(3), 2075-2099. doi:10.1021/cr300205k

Kistler, R. B. ve Helvacı, C., 1994, Boron and Borates. in: *Industrial Minerals and Rocks* (Donald D. Carr editor) 6 th Edition. Society of Mining, Metalurgy and Exploration, Inc., 171-186

Koçer, M. Ç., Cengiz, C., Gezer, M., Güneş, D., Çınar, M. A, Alboyacı, B., Önen, A., (2019). Assess-ment of Battery Storage Technologies for Turkish Power Network, *Sustainability* 11, 3669.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Kohn J. A., Eckart D. W. (1960). *Analytical Chemistry*, 32, 296.

Kononov, R., Ostrovski, O., Ganguly, S. (2008). Carbothermal Reduction of Manganese Oxide in Different Gas Atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39(5), 662-668. doi:10.1007/s11663-008-9191-1

Kotzot, D., Ade M., H. Hillebrecht, (2009). Single crystal studies on Co-containing  $\tau$ -borides  $\text{Co}_{23-x}\text{M}_x\text{B}_6$  (M=Al, Ga, Sn, Ti, V, Ir) and the boron-rich  $\tau$ -boride  $\text{Co}_{12.3}\text{Ir}_{8.9}\text{B}_{10.5}$ . *J. Solid State Chem.* 182, 3 538-546.

Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y. (2011). "Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective". *Journal of Power Sources* 196 (3): 886-893. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.031

Kreysa, G., Ota, K., Savinell, R. (2014). *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer Reference, New York.

Kumar, B., Kumar, J., Leese, R., Fellner, J. P., Rodrigues, S. J., Abraham, K. M. (2010). "A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery". *Journal of the Electrochemical Society* 157: A50.

Kustin, K., Pessoa, J. C., Crans, D. C. (2007). *Vanadium: The Versatile Metal*, American Chemical Society, Washington, DC, ACS Symposium Series 974.

Lal, R., Awana, V. P. S., Singh, K. P., Saxena, R. B., Kishan, H., Narlikar, A. V. (2006). A Comparison of the Resistivity Behavior of  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  and  $\text{AgB}_2$  Systems. *Modern Physics Letters B*, 20 (16), 989–994.

Langeslay, Ryan R., Kaphan, David M., Marshall, Christopher L., Stair, Peter C., Sattelberger, Alfred, P., Delferro, M. (2018). "Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective". *Chemical Reviews*. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00245. PMID 30296048.

Lassoued, S., Gautier, R., Boutarfaia, A., Halet, J. F. (2010). Rings and chains in solid-state metal borides and borocarbides. The electron count matters. *Journal of Organometallic Chemistry*, 695(7), 987-993. doi:10.1016/j.jorganchem.2009.11.037

Lee, D. U., Xu, P., Cano, Z. P., Kashkooli, A. G., Park, M. G., Chen, Z. (2016). Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal–air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(19), 7107-7134. doi:10.1039/c6ta00173d

Lee, J. S., Tai Kim, S., Cao, R., Choi, N. S., Liu, M., Lee, K. T., Cho, J. (2011). Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Advanced Energy Materials*, 1(1), 34-50. doi:10.1002/aenm.201000010

Lefler, M., Stuart, J., Parkey, J., Licht, S. (2016). "Higher Capacity, Improved Conductive Matrix  $\text{VB}_2$ /Air Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (5) A781-A784.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Lefrou, C., Fabry, P., Poignet J. C. (2012). *Electrochemistry: The Basics, With Examples*, Springer-Verlag, Berlin.
- Li, C. S., Sun, Y., Gebert, F., Chou, S. L. (2017). Current Progress on Rechargeable Magnesium-Air Battery. *Advanced Energy Materials*, 7(24), 1700869. doi:10.1002/aenm.201700869
- Li, J., Zhang, H., Cheng, X., Li, D. (2010). First-principles study of the structural and electronic properties of  $\text{VB}_2$  under high pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 405(13), 2768-2771. doi:10.1016/j.physb.2010.03.030
- Li, J., Zhang, Q., Liu, C., He, X. (2008).  $\text{ZrO}_2$  coating of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion batteries. *Ionics*, 15(4), 493-496. doi:10.1007/s11581-008-0263-7
- Li, L., Manthiram A. (2016). "Long-Life, High Voltage Zn-Air Batteries" *Advanced Energy Materials*, 6-1502054.
- Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X., Lu, Y. (2016). Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment*, 1(1), 18-42. doi:10.1016/j.gee.2016.04.006
- Li, Y., Dai, H. (2014). Recent advances in zinc-air batteries. *Chem Soc Rev*, 43(15), 5257-5275. doi:10.1039/c4cs00015c
- Li, Y., Gong, M., Liang, Y., Feng, J., Kim, J., Wang, H., Hong, G., Zhang, B., Dai, H., (2013). Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts *Nature Communications*, 4 1805. doi: 10.1038/ncomms2812 (2013).
- Liang, Y., Zhong, Z., Zhang, W. (2013). A thermodynamic criterion for designing superhard transition-metal borides with ultimate boron content. *Computational Materials Science*, 68, 222-228. doi:10.1016/j.commatsci.2012.10.021
- Licht, S., Cui, B., Stuart, J., Wang, B., Lau, J., (2013). "Molten air – a new, highest energy class of rechargeable Batteries", *Energy and Environmental Science*, 6, 3646.
- Licht, S., Wu, H., Yu, X., Wang, Y. (2008). "Renewable Highest Capacity  $\text{VB}_2$ /air energy storage", *Chemistry Communications*, 3257–3259.
- Lide, D. R. (ed.) (2005). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton.
- Lim, H. D. vd., (2014) Superior rechargeability and efficiency of lithium–oxygen batteries: hierarchical air electrode architecture combined with a soluble catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53, 3926–3931.
- Lim, H. K., Lim, H. D., Park, K. Y., Seo, D. H., Gwon, H., Hong, J., Goddard, W. A., Kim, H., Kang, K. (2013). Toward a lithium-"air" battery: the effect of  $\text{CO}_2$  on the chemistry of a lithium-oxygen cell. *J Am Chem Soc*, 135(26), 9733-9742. doi:10.1021/ja4016765.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Liu, J., Ma, Y., Roberts, M., Gustafsson, T., Edström, K., Zhu, J. (2017). Highly efficient Ru/MnO<sub>2</sub> nano-catalysts for Li-O<sub>2</sub> batteries: Quantitative analysis of catalytic Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition by operando synchrotron X-ray diffraction. *Journal of Power Sources*, 352, 208-215. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.127
- Love, C. T. (2011). Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2905-2912. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.083
- Lux, S. F., Schmuck, M., Jeong, S., Passerini, S., Winter, M., Balducci, A. (2010). Li-ion anodes in air-stable and hydrophobic ionic liquid-based electrolyte for safer and greener batteries. *International Journal of Energy Research*, 34(2), 97-106. doi:10.1002/er.1557
- Mainar, A. R., Colmenares, L. C., Leonet, O., Alcaide, F., Iruin, J. J., Weinberger, S., Hacker, V., Iruin, E., Urdanpilleta, I., Blazquez, J. A. (2016). Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance. *Electrochimica Acta*, 217, 80-91. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.052
- Mainar, A. R., Iruin, E., Colmenares, L. C., Kvasha, A., de Meatza, I., Bengoechea, M., Leonet, O., Boyano, I., Zhang, Z., Blazquez, J. A. (2018). An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc. *Journal of Energy Storage*, 15, 304-328. doi:10.1016/j.est.2017.12.004
- Mainar, A. R., Leonet, A., O., Bengoechea, M., Boyano, I., de Meatza, I., Kvasha, A., Guerfi, A., Alberto Blázquez, J. (2016). Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview. *International Journal of Energy Research*, 40(8), 1032-1049. doi:10.1002/er.3499
- Makarenko, G. N., Krushinskaya, L. A., Timofeeva, I. I., Matsera, V. E., Vasil'kovskaya, M. A., Uvarova, I. V. (2015). Formation of Diborides of Groups IV–VI Transition Metals During Mechanochemical Synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 53(9-10), 514-521. doi:10.1007/s11106-015-9645-3
- Massalski, T. B., Subramanian, P. R., Okamoto, H. (1990). Binary Alloys Phase Diagrams, second ed., ASM International, Materials Park, OH, C.1, 553s.
- Matkovich, V. I. (1977). Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag, Berlin.
- Mayneord, W. V. (1979). "John Alfred Valentine Butler, 14 February 1899- 16 July 1977". Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society. 25: 144–178. doi:10.1098/rsbm.1979.0004
- McCloskey, B. D., Speidel, A., Scheffler, R. (2012) Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O<sub>2</sub> batteries. *J Phys Chem Lett* 3:997–1001
- McKerracher, R. D., Ponce de Leon, C., Wills, R. G., Shah, A. A., Frank, C., Walsh, A. (2015). Review of the Iron–Air Secondary Battery for Energy Storage *ChemPlus Chem*, 80, 323 – 335.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Meyers, R. A. (2012). Battery Cathodes. doi:10.1007/978-1-4419-0851-3.
- Milazzo, G., Caroli, S., Sharma, V. K. (1978). Tables of Standard Electrode Potentials, Wiley: London.
- Miller, P. (2015). "Automotive Lithium-Ion Batteries, State of the art and future developments in lithium-ion battery packs for passenger car applications", Johnson Matthey Technology Review, 59 (1), 4-13.
- Mo, Y., Ong, S. P., Ceder, G. (2011). First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery. *Physical Review B*, 84(20). doi:10.1103/PhysRevB.84.205446
- Mohamad, A. A., Arof, A. K. (2007). Plasticized alkaline solid polymer electrolyte system. *Materials Letters*, 61(14-15), 3096-3099. doi:10.1016/j.matlet.2006.11.030
- Morgan, G. T., Drew, H. D. K (1920) *Journal of Chem. Soc.*, 1920, 117, 1456.
- Moskaly, R. R., Alfantazi, A. M. (2003). "Processing of vanadium: a review". *Minerals Engineering*. 16 (9): 793–805. doi:10.1016/S0892-6875(03)00213-9.
- Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., (2001). Superconductivity at 39 K in magnesium diboride *Nature* 410 , 63.
- National yearly power generation by source, Réseau de Transport d'Électricité (Electricity Transmission Network Company) Open Data.
- Neburchilov, V., Wang, H., Martin, J. J., Qu, W. (2010). A review on air cathodes for zinc–air fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(5), 1271-1291. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.100
- Neng, X., Xiaodi, R., William, D., McCulloch, G. G. ve Yiyang, W. (2018). Potassium Superoxide: A Unique Alternative for Metal–Air Batteries, *Acc. Chem. Res.* 51, 2335–2343
- Ocon, J. D., Kim, J. W., Uhm, S., Mun, B. S., Lee, J. (2013). An etched nanoporous Ge anode in a novel metal-air energy conversion cell. *Phys Chem Chem Phys*, 15(17), 6333-6338. doi:10.1039/c3cp50885d
- Ogitsu, T., Schwegler, E., Galli, G. (2013). beta-Rhombohedral boron: at the crossroads of the chemistry of boron and the physics of frustration. *Chem Rev*, 113(5), 3425-3449. doi:10.1021/cr300356t
- Okada, S., Atoda, T. ve Higashi, I. (1987). Structural Investigation of Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, and CrB by Single-Crystal Diffractometry. *Journal of Solid State Chemistry*, 68, 61-67.
- Okada, S., Kudou, K., Higashi, I., Lundström, T. (1993). Single crystals of TaB, Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub>, Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> and TaB<sub>2</sub>, as obtained from high-temperature metal solutions, and their properties *J. Cryst.Growth*, 128, 1120-1124.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Orendorff, C. J. (2012). The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety, *Interface Mag.* 21 61–65. doi:10.1149/2.F07122if.
- Orlandi, M. O., Suman, P. H., Silva, R. A., Arlindo, E. P. S. (2017). Carbothermal Reduction Synthesis: An Alternative Approach to Obtain Single-Crystalline Metal Oxide Nanostructures. 43-67. doi:10.1007/978-3-319-53898-3\_2
- Otani, S., Aizawa, T., Kieda, N. (2009). Solid solution ranges of zirconium diboride with other refractory diborides: HfB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> and CrB<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2), 273-275. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.023
- Pan, Y., Lin, Y. H., Guo, J. M., Wen, M. (2014). Correlation between hardness and bond orientation of vanadium borides. *RSC Adv.*, 4(88), 47377-47382. doi:10.1039/c4ra08115c
- Pan, Y., Lu, X., Cao, P., Wei, Z., Liu, Z., Li, Y., Wang, G., Qu, X. (2019). High capacity porous VB<sub>2</sub>/Ni anodes for VB<sub>2</sub>/air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 565-570. doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.012
- Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B., Sastry, A. M. (2010). A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7904-7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060
- Pei, P., Wang, K., Ma, Z. (2014). Technologies for extending zinc–air battery’s cyclelife: A review. *Applied Energy*, 128, 315-324. doi:10.1016/j.apenergy.2014.04.095
- Peled, E., J. P. Gabano (Ed.), *Lithium Batteries*, Academic Press, London, 1983.
- Penteado, S. P., Bento, R. F. (2013). Performance analysis of ten brands of batteries for hearing aids. *Int Arch Otorhinolaryngol*, 17(3), 291-304. doi:10.7162/S1809-977720130003000010
- Perez, N., (2016). *Electrochemistry and Corrosion Science*, New York: Springer.
- Perner, A., Vetter, J. (2015). Lithium-ion batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles. 173-190. doi:10.1016/b978-1-78242-377-5.00008-x
- Piccolino, M. (2006). Luigi Galvani's path to animal electricity. *C R Biol*, 329(5-6), 303-318. doi:10.1016/j.crv.2006.03.002
- Rahman M., Wang C. C., Chen W., Akbar S. A., Mroz C. (1995). Electrical resistivity of titanium diboride and zirconium diboride *Journal of the American Ceramic Society*, 78 1380.
- Ralston, K. D., Birbilis, N., Davies, C. H. J. (2010). Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia*, 63(12), 1201–1204.
- Ran, S., Van der Biest, O., Vleugels, J. (2010). ZrB<sub>2</sub> Powders Synthesis by Borothermal Reduction. *Journal of the American Ceramic Society*. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03747.x



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Reinsberg, P., Bondue, C. J., Baltruschat, H. (2016). Calcium–Oxygen Batteries as a Promising Alternative to Sodium–Oxygen Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(39), 22179-22185. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06674.

Rhodes, C., Stuart, J., Lopez, R., Li, X., Waje, M., Mullings, M., Lau, J., Licht, S. (2013). Evaluation of properties and performance of nanoscopic materials in vanadium diboride/air batteries. *Journal of Power Sources*, 239, 244-252. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.071

Richter, J., Holtappels, P., Graule, T., Nakamura, T., Gauckler, L. J. (2009). Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Monatshefte für Chemie- Chemical Monthly*, 140(9), 985-999. doi:10.1007/s00706-009-0153-3

Rossmeisl, J., Markovic, N. M., Maglia, F., Antonopoulos, B. K., Lopes, P. P., Martins, P. F. B. D., Østergaard, T., Zorko, M., Strmcnik, D., Castelli, I. E. (2019). The Role of Interface in Stabilizing Reaction Intermediates for Hydrogen Evolution in Aprotic Li-Ion Battery Electrolyte. *ChemRxiv*. doi:10.26434/chemrxiv.8246771.v1

Ryu, J., Jang, H., Park, J., Yoo, Y., Park, M., Cho, J. (2018). Seed-mediated atomic-scale reconstruction of silver manganate nanoplates for oxygen reduction towards high-energy aluminum-air flow batteries. *Nature Commun*, 9(1), 3715. doi:10.1038/s41467-018-06211-3

Sahapatsombut, U., Cheng, H., Scott, K. (2014). Modelling of operation of a lithium-air battery with ambient air and oxygen-selective membrane. *Journal of Power Sources*, 249, 418-430. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.128

Samsonov, G. V. (1964). *Refractory Compounds of Metals with Nonmetals*, Metallurgiya, Moscow.

Sandhu, S. S., Fellner, J. P., Brutchen, G. W. (2007). Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 164(1), 365-371. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.099

Sapkota, P., Kim, H. (2009). Zinc–air fuel cell, a potential candidate for alternative energy

Schlasza, C., Ostertag, P., Chrenko, D., Kriesten, R., Bouquain, D. (2014), Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method, in: 2014 IEEE *Transp. Electrifi. Conf. Expo*, s.1–6. doi:10.1109/ITEC.2014.6861811.

Schmidt O., Hawkes A., Gambhir A., Staffell I., (2017). The future cost of electrical energy storage based on experience rates, *Nature Energy* vol. 2, Article number: 17110.

Schneider, M., (2008). Nuclear Power in France Beyond the Myth, Avrupa Parlamentosu Greens-EFA Grubu raporu.

Schwarz, K., Milne, D. B. (1971). Growth Effects of Vanadium in the Rat. *Science* 174 (4007): 426–428. doi:10.1126/science.174.4007.426. JSTOR 1731776. PMID 5112000.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Scrosati, B., Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419-2430. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048

Seckmeyer, G., Zittermann, A., Mckenzie, R. (2012). Encyclopedia of Sustainability Science and Technology doi:10.1007/978-1-4419-0851-3.

Shen X., Z. Tian, R. Fan, L. Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou, Y. Bai, (2018). Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery, *J. Energy Chem.* 0 1–24. doi:10.1016/j.jechem.2017.12.012.

Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Yang, Z., Ma, J., Qian, Y. (2004). Low-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium diboride. *Materials Letters*, 58(22-23), 2890-2892. doi:10.1016/j.matlet.2004.05.013

Shigematsu T., (2011). Redox Flow Battery for Energy Storage, *SEI Technical Rev.* 73 4-13.

Sigel H., Sigel A., Vanadium and Its Role in Life Metal Ions in Biological Systems Vol.31 pp 779. Marcel Dekker, New York. 1995. ISBN 0-8247-9283-8

Slack, G., Hejna, I., Garbaskas, M., Kasper, J. S. (1988). The crystal structure and density of  $\beta$ -rhombohedral boron *Journal of Solid State Chemistry* 76, 1 52-63.

Smirnyagina, N. N., Semenov, A. P. (2006). "Self-Heating Synthesis of Borides Layers under Power Electron Beam in Vacuum", 2. Uluslararası Radyasyon Fiziği, Yüksek Akım Elektronikler ve Malzeme Modifikasyonu kongresi, Tomsk, Rusya Federasyonu.

Song, C., Zhang J., (2017). "2 Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction."

Song, S., Xu, W., Cao, R., Luo, L., Engelhard, M. H., Bowden, M. E., Liu, B., Estevez, L., Wang, C. M., Zhang, J. G. (2017). B<sub>4</sub>C as a stable non-carbon-based oxygen electrode material for lithium-oxygen batteries. *Nano Energy*, 33, 195-204. doi:10.1016/j.nanoen.2017.01.042

Stern, M., Geary, A. L. (1957), "Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1): 56–63, doi:10.1149/1.2428496.

Strmcnik, D., Casstelli, I. E., Connell, J. G., Haering, D., Zorko, M., Martins, P., Lopes, P. P., Genorio, P., Østergaard, T., Gasteiger, H. A., Maglia, F., Antonopoulos, B. K., Stamenkovic, V. R., Rossmeisl, J., Markovic, N. M. (2018) Electrocatalytic transformation of HF impurity to H<sub>2</sub> and LiF in lithium-ion batteries, *Nature Catalysis*, 1 (4) 255-262.

Stuart, J., Hohenadel, A., Li, X., Xiao, H., Parkey, J., Rhodes, C. P., Licht, S. (2015). "The Net Discharge Mechanism of the VB<sub>2</sub>/Air Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (1) A192-A197.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Stuart, J., Lopez, R., Lau, J., Li, X., Waje, M., Mullings, M., Rhodes, C., Licht, S. (2013). Fabrication of VB<sub>2</sub>/air cells for electrochemical testing. *Journal of Visualized Experiments* (78). doi:10.3791/50593

Sun, Q. (2012). "Electrochemical properties of room temperature sodium–air batteries with non-aqueous electrolyte". *Electrochem. Comm.* 16: 22–25. doi:10.1016/j.elecom.2011.12.019.

Swanson, J. M., Maupin, C. M., Chen, H., Petersen, M. K., Xu, J., Wu, Y., Voth, G. A. (2007). Proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems: insights from computer simulations. *J Phys Chem B*, 111(17), 4300-4314. doi:10.1021/jp070104x

Swift, E. H., Butler, E. A. (1972). *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*, Freeman: New York.

Switzer, E. E., Zeller, R., Chen, Q., Sieradzki, K., Buttry, D. A., Friesen, C. (2013). Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: The Addition of Protic Species. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(17), 8683-8690. doi:10.1021/jp400845u

Tan Y.G., Panda S.B., (2010). "Review of Energy Harvesting Technologies for Sustainable Wireless Sensor Network", *Sustainable Wireless Sensor Networks* 15.

Tan, P., Shyy, W., Zhao, T. S., Wei, Z. H., An, L. (2015). Discharge product morphology versus operating temperature in non-aqueous lithium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 278, 133-140. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.049

Tan, P., Wei, Z., Shyy, W., Zhao, T. S. (2013). Prediction of the theoretical capacity of non-aqueous lithium-air batteries. *Applied Energy* 109 275-282. doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.031

Tanaka T., Otani S., Ishizawa Y. (1985). Preparation of single crystals of YB<sub>66</sub> *Journal of Crystal Growth* 1985, 73, 31.

Thomas, M. G. S. R., Bruce, P. G., Goodenough, J. B. (1985). Lithium Mobility in The Layered Oxide Li<sub>1-x</sub>COO<sub>2</sub> *Solid State Ionics* 17 1 13-19.

Thompson, A. W. (2017). Review of Lithium Ion Battery Degradation Mechanisms, Models, and their Economic Implications, Conference paper.

Tikekar, N. M., (Author), S. Ravi Chandran, K. (2011). *Novel Double-Layer Titanium Boride Coatings: Kinetics of Boron Diffusion and Coating Morphologies*, Lambert Academic Publishing, ISBN-13: 978-3844303612

van Noorden, R. (2014). "A Better Battery", *Nature*, 507, 6.

Venkatesan, V. S., Prsannan K., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S. (2013). A Novel Graphene Based Cathode for Metal–Air Battery. *Graphene*, 1(2), 86-92. doi:10.1166/graph.2013.1019

Vetter, J., Novak P., Wagner M. R., Veit C., Moller K. C., Besenhard J. O., Winter, M. Wohlfahrt-

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Mehrens, C. Vogler, A. (2005), Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 147 (2005) 269–281. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- Wakihara, M. (2001). Recent Developments in lithium ion batteries *Materials Science and Engineering Reports*, 33 4 109-134.
- Wang, J., Li, Y., Sun, X. (2013). Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *Nano Energy*, 2(4), 443-467. doi:10.1016/j.nanoen.2012.11.014
- Wang, P., Kumar, R., Sankaran, E. M., Qi, X., Zhang, X., Popov, D., Cornelius, A. L., Li, B., Zhao, Y., Wang, L. (2018). Vanadium Diboride (VB<sub>2</sub>) Synthesized at High Pressure: Elastic, Mechanical, Electronic, and Magnetic Properties and Thermal Stability. *Inorganic Chemistry*, 57(3), 1096-1105. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b02550
- Wang, Y., Cao, G. (2008). Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 20(12), 2251-2269. doi:10.1002/adma.200702242
- Wang, Y., Guang, X. Y., Cao, Y. L., Ai, X. P., Yang, H. X. (2010). Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of VB<sub>x</sub> as high capacity anode materials for air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), L12-L14. doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.062
- Wang, Y., Guang, X., Pan, M. (2012). Mechanochemical synthesis and high-capacity performances of transition-metal borides as aqueous anode materials. *Chinese Science Bulletin*, 57(32), 4225-4228. doi:10.1007/s11434-012-5070-x
- Wang, Y., Zhou, H. (2010). A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O<sub>2</sub> from air for delivering energy. *Journal of Power Sources*, 195(1), 358-361. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.109
- Wei vd., (2009). Large Scale Energy Storage Systems, ECS Transactions cilt: 16 sayı: 34, *The Electrochemical Society*, ABD.
- Wei, L., Karahan, H. E., Zhai, S., Liu, H., Chen, X., Zhou, Z., Lei, Y., Liu, Z., Chen, Y. (2017). Amorphous Bimetallic Oxide-Graphene Hybrids as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Advanced Materials*, 29(38). doi:10.1002/adma.201701410
- Wei, Y., Huang, Z., Zhou, L., Ran, S. (2015). Novel borothermal synthesis of VB<sub>2</sub> powders. *International Journal of Materials Research*, 106(11), 1206-1208. doi:10.3139/146.111286
- Williamson S. S., (2013). Energy Management Strategies for Electric and Plug-in Hybrid Electric Vehicles, New York: Springer.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Wörle, M., Nesper, R. (2000). Infinite, Linear, Unbranched Borynide Chains in  $\text{LiB}_x$ —Isoelectronic to Polyynes and Polycumulenes, *Angewandte Chemie* 39, 2349.

Wu, L., Wan, B., Zhao, Y., Zhang, Y., Liu, H., Wang, Y., Zhang, J., Gou, H. (2015). Unraveling Stable Vanadium Tetraboride and Triboride by First-Principles Computations *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (37), 21649-21657.

Xiao, J., Mei, D., Li, X., Xu, W., Wang, D., Graff, G. L., Bennett, W. D., Nie, Z., Saraf, L. V., Aksay, I. A., Liu, J., Zhang, J. G. (2011). Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Letters*, 11(11), 5071-5078. doi:10.1021/nl203332e

Xiao, N., Ren, X., McCulloch, W. D., Gourdin, G., Wu, Y. (2018). Potassium Superoxide: A Unique Alternative for Metal-Air Batteries. *Acc Chem Res*, 51(9), 2335-2343. doi:10.1021/acs.accounts.8b00332

Xu, B., Fell, C. R., Chi, M., Meng, Y. S. (2011). Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2223. doi:10.1039/c1ee01131f

Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* 104:4303–4417. doi:10.1021/cr030203g

Xu, M., Ivey, D. G., Xie, Z., Qu, W. (2015). Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. *Journal of Power Sources*, 283, 358-371. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.114

Xu, W., Xiao, J., Zhang, J., Wang, D., Zhang, J. G. (2009). Optimization of Nonaqueous Electrolytes for Primary Lithium/Air Batteries Operated in Ambient Environment. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(10), A773. doi:10.1149/1.3168564

YaDong, W., XianYong, G., Mu, P. (2012). “Mechanochemical synthesis and high-capacity performances of transition-metal borides as aqueous anode materials”, *Chinese Science Bulletin*, 57, 32: 4225-4228.

Yang, H. X., Wang, Y. D., Ai, X. P., Cha, C. S. (2004). Metal Borides: Competitive High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(7), A212. doi:10.1149/1.1753251

Yang, Y., Shen, K., Liu, Y., Tan, Y., Zhao, X., Wu, J., Niu, X., Ran, F. (2017). Novel Hybrid Nanoparticles of Vanadium Nitride/Porous Carbon as an Anode Material for Symmetrical Supercapacitor. *Nanomicro Letters*, 9(1), 6. doi:10.1007/s40820-016-0105-5

Yeh, C. L., Wang, H. J. (2011). Combustion synthesis of vanadium borides. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(7), 3257-3261. doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.004

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Yin, Y. X., Xin, S., Guo, Y. G., Wan, L. J. (2013). Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects. *Angewandte Chemie Int Ed Engl*, 52(50), 13186-13200. doi:10.1002/anie.201304762

Yu, X., Licht, S. (2008). A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery. *Journal of Power Sources*, 179(1), 407-411. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.060

Zeng, L., Zhao, T. S. (2016). An effective strategy to increase hydroxide-ion conductivity through microphase separation induced by hydrophobic-side chains. *Journal of Power Sources*, 303, 354-362. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.019

Zhang, D., Li, R., Huang, T., Yu, A. (2010). Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries *Journal of Power Sources*, 195(4), 1202-1206. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.063

Zhang, J. (2011). "Recent advances in cathode electrocatalysts for PEM fuel cells" *Front. Energy* 5 (2): 137-148.

Zhang, J., Xu, W., Liu, W. (2010). Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air. *Journal of Power Sources*, 195(21), 7438-7444. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.05.028

Zhang, S. S. (2007). A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 164 351-364. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.

Zhang, T., Tao, Zhanliang; Chen, Jun (Mar 2014), "Magnesium-air batteries: From principle to application", *Materials Horizons*, 1 (2): 196-206.

Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 44(21), 7484-7539. doi:10.1039/c5cs00303b

Zhou, X., Zhang, H., Cheng, C., Gao, J., Xu, G., Li, Y., Luo, Y. (2009). First-principles study of structural, electronic and elastic properties of diboride of vanadium. *Physica B: Condensed Matter*, 404(8-11), 1527-1531. doi:10.1016/j.physb.2009.01.013

Zhou, Z., Zhang, H., Jiang, Y., Lin, D., Wan, H., Tsai, K. (1999). Complexation between vanadium(V) and citrate: spectroscopic and structural characterization of a dinuclear vanadium(V) complex, *Transition Metal Chemistry* 24: 605-609.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

"91/441/EEC Council Directive 91/441/EEC of 26 June 1991 amending Directive 70/220/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles". Eur-lex.europa.eu. Retrieved 2011-02-02.

"Directive 2002/51/EC of the European Parliament and of the Council of 19 July 2002 on the reduction of the level of pollutant emissions from two- and three-wheel motor vehicles and amending Directive 97/24/EC". Eur-lex.europa.eu. Retrieved 2011-02-02.

"Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC". Eur-lex.europa.eu. Retrieved 2011-02-02.

"Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information". Eur-lex.europa.eu. Retrieved 2011-02-02.

"Commission Regulation (EU) No 459/2012 of 29 May 2012 amending Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council and Commission Regulation (EC) No 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6)". Eur-lex.europa.eu. Retrieved 2012-06-01.

"Commission Regulation (EU) 2016/646 of 20 April 2016 amending Regulation (EC) No 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6)". Eur-lex.europa.eu. Retrieved 2019-08-15.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İYİ, Çağın Berker  
Doğum tarihi ve yeri : 07.07.1984 - ANKARA  
e-mail : [berker.iyi@dpu.edu.tr](mailto:berker.iyi@dpu.edu.tr)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	: Nilüfer Milli Piyango Anadolu Lisesi	2002
Lisans	: Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2007
Yüksek Lisans	: University of California, Irvine Materials Science and Engineering	2012
Doktora	: Dumlupınar Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2019

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-2019	Dumlupınar Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

### Yabancı Dil

İngilizce  
Almanca