

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KURŞUN ASİT BATARYALARDA KARBONLAŞTIRILMIŞ
FINDIK KABUĞUNUN KULLANIMI VE PERFORMANS
ANALİZİ

SAFFET ARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ÖZGÜN YÜCEL

TEMMUZ 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KURŞUN ASİT BATARYALARDA
KARBONLAŞTIRILMIŞ FINDIK KABUĞUNUN
KULLANIMI VE PERFORMANS ANALİZİ

SAFFET ARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ÖZGÜN YÜCEL

TEMMUZ 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**UTILIZATION AND PERFORMANCE ANALYSIS OF
CARBONIZED HAZELNUT SHELLS IN LEAD-ACID
BATTERIES**

SAFFET ARSLAN

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: ASSOC. PROF. ÖZGÜN YÜCEL

JULY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/06/2025 tarih ve 2025/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/07/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Saffet ARSLAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Özgün YÜCEL

ÜYE

: Doç. Dr. Duygu AKYÜZ ÇUBUKÇU

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZTÜRK ER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

*Bu çalışmayı beni büyüten
anne ve babama, her an
destegini esirgemeyen eşime,
biricik ocuklarım Eslem,
Erva ve Muhammed Eren'e
ithaf ediyorum. Sizi çok
seviyorum. İyi ki varsınız.*

ÖZET

Enerji ihtiyacının her geçen gün arttığı günümüz şartlarında araştırma çalışmaları her alanda yapılmaktadır. Yenilenebilir enerjinin yanında enerjiyi uzun süre depolamak, bataryaların çevrim ömürlerini uzatmaya çalışmak hala devam etmektedir.

Bu çalışma kurşun asit akülerdeki plaka yüzeyindeki negatif etki olan, kurşun sülfat birikmesi üzerine olmuştur. Bu problem uzun bir süredir devam etmiş ve çeşitli çalışmalara konu olmuştur. Bu olumsuz etkinin giderilmesinde çeşitli aktif karbon malzemeler kullanılmıştır. Karbon malzemeler, sülfat tanelerinin büyümesine izin vermemesi ve elektron iletkenliği, LAB'larda (Lead Acid Battery) kullanılmasını yaygınlaştırmıştır. Hem negatif hem de pozitif plakaya konulmuştur.

Bu çalışmada negatif plaklara fındık kabuğundan farklı karbonlaştırma teknikleri kullanılarak elde edilmiş karbon malzeme katılmıştır. Fındık kabukları farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde bekletilerek karbon oranları değiştirilmiş ve max. verim elde edilmeye çalışılmıştır. Burada elde edilen karbon malzemelerden kurşun oksit, Sülfürik asit ve diğer katkıları kullanarak aynı oranlarda karbon malzemeler kullanılarak, kurşun asit bataryalar için kullanılan hamurlar hazırlanmıştır. Bu hazırlanan hamurlar Pb-Ca alaşımından yapılmış ızgaralara sıvanarak hazırlanmıştır. Bu ızgaralar belirli sürede ve nem oranında kurutularak kür işlemi yapılmıştır. Bu hücrelerde 3 cm² ebadında negatif ve 20 cm² ebadında pozitif ızgaralar kullanılarak 2V hücreler hazırlanmıştır.

Hücreler ilk önce düşük yoğunluklu asit konularak formasyon işlemi dediğimiz ön şarj işlemi yapılmıştır. Düşük yoğunluklu asit boşaltılmıştır. Hücreye daha yüksek yoğunlukta bir asit konulmuştur. Hücrelerin kapasitelerine bakılmıştır. Kapasitesi belirlenen hücrelere, 1C HRPSoC (High-Rate Partial state of Charge) testi uygulanmıştır. Bu testten sonra hücrelere, CV (Cyclic Voltametry), Elektrokimyasal Empedans, OCV (Open Circuit Voltage) uygulanmıştır.

Yapılan testlerde %2,0 oranında karbon içeren hücrelerin daha yüksek çevrim ömrü olduğu anlaşılmıştır. 900 ve 1000 C de karbonlaştırılan Fındık kabuklarının diğer sıcaklıktaki karbonlara göre daha iyi olduğu ancak, ticari ürün olan aktif karbon malzemeden çevrim ömrünün kısa olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon batarya, Kurşun asit akü, Karbon, Negatif aktif madde, Fındık kabuğu karbonlaştırma, Çevrim ömrü.

ABSTRACT

In today's world, where energy demand continues to rise rapidly, research is being conducted in nearly every field to improve energy systems. In addition to the increasing focus on renewable energy sources, efforts are ongoing to develop methods for long-term energy storage and to extend the cycle life of batteries.

This study focuses on the accumulation of lead sulfate on the plate surface, a negative effect observed in lead-acid batteries. This issue has persisted for a long time and has been the subject of various studies. Different activated carbon materials have been used to mitigate this adverse effect. The use of carbon materials in lead-acid batteries (LABs) has become widespread due to their ability to prevent the growth of sulfate crystals and their electronic conductivity. These materials have been incorporated into both the negative and positive plates.

In this study, carbon materials obtained from hazelnut shells using different carbonization techniques were added to the negative plates of LABs. The hazelnut shells were carbonized at different temperatures and durations to modify their carbon content and to achieve maximum efficiency. Using these carbon materials, battery pastes were prepared by mixing with lead oxide, sulfuric acid, and other additives in fixed proportions. These pastes were then applied to Pb-Ca alloy grids. The pasted grids were dried and cured under controlled humidity and time conditions.

Experimental cells were prepared using 3 cm² negative and 20 cm² positive grids, and designed as 2V cells. Initially, the cells underwent a pre-charging process known as formation by introducing a low-density acid. After this process, the low-density acid was discharged, and a higher-density acid was added to the cells. The capacities of the cells were then evaluated.

The cells whose capacities were determined were subjected to the 1C HRPSoC (High-Rate Partial State of Charge) test. Following this test, Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and Open Circuit Voltage (OCV) measurements were performed on the cells.

Test results revealed that cells containing 2.0% carbon showed higher cycle life. Carbon obtained from hazelnut shells carbonized at 900°C and 1000°C performed better compared to carbon materials processed at lower temperatures. However, it was also found that while these materials performed well, their cycle life was still shorter than that of commercial carbon materials.

Keywords: Carbon battery, Lead-acid battery, Carbon, Negative active material, Hazelnut shell carbonization, Cycle life.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam kapsamında hiçbir desteğini esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Doç. Dr. Özgün Yücel hocama, yüksek lisans başladığımda ilk danışman hocam Prof. Dr. Ferda Hacıvelioğlu'na, tüm yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Halil Duyar ve katkısı olan tüm değerli arkadaş ve GTÜ bünyesindeki hocalarım ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamda bana çalışma imkanı sunan ve 24MUT012000036 Proje kapsamında destek olan MUTLU AKÜ MALZEMELERİ AŞ.'ye, Bu ve bunun gibi çalışmaları destekleyen CEO'muz Tolga TULGAR beye, Yüksek Lisans programı ilk açıklandığında bu eğitime katılmamızda destek olan Ali Alim beye ve Muhsin MAZMAN Bey'e, ARGE projelerine verdiği destekten dolayı Doğan GÜNEŞ Bey, çalışmam ve projemin hazırlık aşamasında her konuda yardımcı olan Tolga ÖZTÜTAN ve Doğan KARACAN beye, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen , Laboratuvar Müdürüm Engin ÇEMREK beye, bütün çalışmam boyunca laboratuvar çalışmamda desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım, Mehmet KARAOĞLU'na, Değerli Büyüğüm Necip Çoşkun'a, Abdullah Akar'a ve Tolga EVRANKAYA'ya , akü testlerinde yardımcı olan Erman GÜRDAĞ'a, İsmail KARTAL ve Osman TAVUKÇU'ya, Prototip kutu çalışmamda yardımcı olan Erhan ŞAHAN'a ve Murat KOCAAGA'ya ve Makine atölyesinde yine prototip yapımında destek olan tüm Atölye arkadaşlarıma yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren anneme, babama, her zaman desteğini esirgemeyen eşime, bu yoğun tempoda özlediğim çocuklarıma anlayışlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışması T.C. SANAYİ ve TEKNOLOJİ BAKANLIĞI ARGE tasarım Merkezleri programı kapsamında AGTMPR160730 Bakanlık Proje Kodu ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti, Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
1.1.1. Tezin Amacı	4
1.1.2. Tezin Katkısı ve İçeriği	5
2. FINDIK KABUĞUNUN KARBONLAŞTIRILMASI	6
2.1. Ülkemizdeki Biyokütle Enerjisi	7
2.2. Biyokütleyle uygulanan Farklı Karbonlaştırma Teknikleri	7
2.2.1. Fiziksel Dönüşüm Yöntemleri	8
2.2.1.1. Kurutma	8
2.2.1.2. Boyut küçültme	8
2.2.1.3. Peletleme	8
2.3. Termokimyasal dönüşüm Yöntemleri	8
2.3.1. Yakma	9
2.3.2. Gazlaştırma	9
2.3.3. Piroliz	9
3. ELEKTRİK ENERJİSİNİN DEPOLANMASI	11
3.1. Primer Bataryalar	11
3.1.1. Kuru Piller	11
3.1.1.1. Çinko-Karbon Bataryalar	12
3.1.2. Alkali Piller	13
3.1.3. Düşme Cıva oksidi içeren Piller	14
3.1.4. Çinko Gümüş Oksit Piller	14
3.1.5. Zn hava Pilleri	15
3.2. Yakıt Pilleri	16
3.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi	18
3.2.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	18
3.2.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi	18
3.2.4. Alkali Yakıt Hücresi	18
3.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi	19
3.2.6. Rejeneratif Yakıt Hücresi	19
3.3. İkincil Bataryalar	19
3.3.1. Nikel Kadmiyum Bataryalar	19
3.3.2. Nikel Metal Hidrit Piller	21
3.3.3. (Zebra) Bataryalar Sodyum Nikel Klorür	22
3.3.4. Akış Bataryaları	23
3.3.5. Lityum Bataryalar	24
3.3.6. Kurşun Asit Bataryalar (LABs)	26

3.3.6.1. Kurşun asit Bataryaları Oluşturan Elemanlar	27
3.3.6.1.1. Anot (Pozitif ızgara ve Plaklar)	27
3.3.6.1.2. Katot (Negatif ızgara ve Plaklar)	28
3.3.6.1.3. Elektrolit	28
3.3.6.1.4. Separatör	28
3.3.6.1.5. Akü Kutup Terminali	28
3.3.6.1.6. Kapaklar ve Batarya kutusu	29
3.3.6.1.7. Gaz Buşonları	29
3.3.6.2. Kurşun Asit Bataryanın Çalışma Mekanizması	29
3.3.6.2.1. Pozitif Elektrot Reaksiyonları	31
3.3.6.2.2. Negatif Elektrot Reaksiyonları	31
3.3.6.3. Kurşun-Asit Akülerde Deşarj ve Şarj Süreçleri	32
3.3.6.3.1. Şarj Süreci	32
3.3.6.3.2. Deşarj Süreci	33
3.3.6.4. Kurşun-Asit Akülerde Şarj ve Deşarj Süresince Gerçekleşen Kimyasal Tepkimeler	33
3.3.6.5. Farklı Akü tipleri ve Uygulama Yerleri	34
3.3.6.5.1. Islak Tip Aküler	35
3.3.6.5.2. Kuru tip Bakımsız aküler	35
3.3.6.5.3. Marş Aküsü	37
3.3.6.5.4. Sabit Tesis Aküleri	37
3.3.6.5.5. Forklift Aküleri	37
3.3.6.6 Batarya Türlerinde Karşılaşılan Hatalar	37
3.3.6.6.1. Plak Deformasyonu	38
3.3.6.6.2. Kurşun Sülfat Oluşumu	38
3.3.6.6.3. Elektrolitin Faz Ayırışması	39
3.3.6.6.4. Plak Hamurunun Bozunması	39
3.3.6.6.5. Genişleyen ızgaralar	40
4. MALZEME ve YÖNTEM	42
4.1. Karbonlaştırılmış Fındık Kabuğu Eldesi	42
4.2. Akü Hamuru Hazırlama ve Uygulama	43
4.2.1. Prototip Test Hücresi Hazırlama	43
4.2.2. Ca-Al ızgara Hazırlanması	44
4.2.3. Aktif madde (Hamur Hazırlanması)	45
4.2.3.1. Negatif Plâğın Hazırlanması	48
4.2.3.2. Negatif Plâğın Kurutulması ve Kür İşlemi	48
4.2.3.3. Pozitif Plâğın Hazırlanması	49
4.2.4. Prototip Hücre Hazırlanması ve Montajı	50
5. DENEYSEL KURULUM VE TESTLER	53
5.1. Formasyon işlemi Yapılması	53
5.2. Akülerde kapasite bakılması	53
5.3. Şarj kabul testi	54
5.4. Batarya Parametreleri	55
5.4.1. C-Oranı	55
5.4.2. Anlık şarj durumu (SoC)	55
5.4.3. Bataryalarda HRPSoC Testi	56
5.4.4. OCV Testi	57
5.4.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)	57
5.4.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	61
5.5. Kullanılan Elektrokimyasal Cihazlar	61

5.5.1. Kullanılan Diğer Cihazlar, Ekipmanlar ve Malzemeler	61
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	63
6.1. Karbonlaştırılmış Fındık Kabuğu Özellikleri	63
6.2. Xrd Sonuçları	64
6.3. Batarya Performans Sonuçları	66
6.3.1. Formasyon işlemi	66
6.3.2. Kapasite sonuçları	69
6.3.3. HRPSoC Testi sonuçları	70
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	88
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR	89
EKLER	90



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde işareti
°C	: Santigrat
C _e	: Rezerve kapasite
E ₀	: Denge potansiyeli
g/L	: Gram/litre
I _{ca}	: 10 dakika sonundaki akım değeri
I _n	: Ah (n saatlik kapasite)
mA	: Miliamper
mol/L	: mol/Litre
mV/s	: Milivolt/saniye
sn	: Saniye
V	: Volt
α	: Alfa
β	: Beta
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
Ag ₂ O	: Gümüş Oksit
AGM	: Absorbed Glass Mat
Cd	: Kadminyum
CV	: Dönüşümlü Voltametri
Dak	: Dakika
DMFC	: Direk Metanol Yakıt Hücresi
DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EIS	: Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
H ₂ O	: Su
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HER	: Hydrogen Evolution Reaction
HgO	: Cıva Oksit
HNO ₃	: Nitrik Asit
HRPSoC	: High Rate Partial State of Charge
KOH	: Potasyum Hidroksit
LAB	: Lead Acid Battery
LiCoO ₂	: Lityum Kobalt OKSİT
LiCoO ₂	: Lityum Kobalt Oksit
LiFePO ₄	: Lityum Demir Fosfat
LiFePO ₄	: Lityum Demir Fosfat
LiMn ₂ O ₄	: Lityum Mangan Oksit

LiMnO ₄	: Lityum Mangan Oksit
LiNiO ₂	: Lityum Nikel Oksit
LiS	: Lityum Sülfür
MCFC	: Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi
MnO ₂	: Mangan Dioksit
MTEP	: Milyon Ton Enerji Potansiyel
Na	: Sodyum
NaAlCl ₄	: Sodyum Alüminyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ni	: Nikel
NiCl ₂	: Nikel Klorür
NiMH	: Nikel Metal Hidrür
NiOOH	: Nikel Oksit Hidroksit
OCV	: Açık Devre Potansiyeli
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PAM	: Pozitif Aktif Madde
Pb	: Kurşun
PbSO ₄	: Kurşun sülfat
PEM	: Proton Geçirgen Zarlı Yakıt Hücresi
PEMFC	: Proton Membranlı Yakıt Hücresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	: Katı Oksitli Yakıt Hücresi
TEPGE	: Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü
UPS	: Uninterruptible Power Supply
VRLA	: Emniyet Subaplı Kurşun Asit Akü
ZEBRA	: Sodyum Nikel Klorür Batarya
Zn	: Çinko

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1: Zn karbon batarya şeması.	12
Şekil 3.2: Pil Şeması.	13
Şekil 3.3: Çinko Gümüş Oksit Şeması.	15
Şekil 3.4: Zn hava pil Şeması.	16
Şekil 3.5: Hücrenin Şematik gösterimi.	17
Şekil 3.6: Ni-Cd pil Şeması.	20
Şekil 3.7: Nikel metal hidrit pilin şeması ve elemanları.	21
Şekil 3.8: Zebra bataryasının iç yapısı.	22
Şekil 3.9: Anoliti ve katoliti içeren batarya düzeneği.	23
Şekil 3.10: Reaksiyon akış şeması ve yapısı.	25
Şekil 3.11: Bağdat çömleği.	26
Şekil 3.12: Silindir biçimindeki piller ve folyo.	26
Şekil 3.13: Kurşun asit bataryanın bileşenleri [web 1].	27
Şekil 3.14: Akülerde şarj/deşarj oluşumu.	34
Şekil 3.15: Negatif plaktaki sülfatlaşma döngüsü.	39
Şekil 3.16: Plak hamuru dökülmesi.	40
Şekil 4.1: Sabit Yataklı Piroliz Cihazı.	42
Şekil 4.2: Öğütülen fındık kabuğu numunesi.	43
Şekil 4.3: Prototip test hücresi, (b) kutup başları, (c) Buşonlu kutu kapağı.	44
Şekil 4.4: (K20) 20 cm ² ve (K3) 3 cm ² ızgara.	45
Şekil 4.5: Hazırlanan toz malzemeler.	46
Şekil 4.6: (a) Su ve (b) sülfürik asit tartımları.	46
Şekil 4.7: Kuru olarak 100 rpm’de karıştırılmış numune.	46
Şekil 4.8: Sulu karışım.	47
Şekil 4.9: (a) Asit ilavesi ve (b) asitli karışım.	47
Şekil 4.10: (a) 20 cm ² ’lik ve (b) 3 cm ² ’lik negatif plaklar.	48
Şekil 4.11: (a) 20 cm ² ’lik ve (b) 3 cm ² ’lik pozitif plaklar.	49
Şekil 4.12: (a) 20 cm ² ’lik negatif plak, (b) 20 cm ² ’lik pozitif Plak.	50
Şekil 4.13: Negatif plak ve Separatörün birleşimi.	51
Şekil 4.14: Pozitif plak, Negatif plak ve Separatörün birleşimi.	51
Şekil 4.15: (a) Gaz buşonu, (b) kutunun son hali.	52
Şekil 5.1: a) Zamana karşı OCV değerleri.	57
Şekil 5.2: a) Zamana karşı potansiyel grafiği b) Tersinir bir kimyasal reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram.	58
Şekil 5.3: (a) ve (b) Hücrelerinde Ag/AgCl elektrot ile CV ölçümü.	60
Şekil 5.4: a) Hücrelerde CV ölçümü yapılırken Ag/AgCl elektrot kullanımı.	60
Şekil 6.1: Fındık Kabuğu FTIR spektrumu sonuçları.	63
Şekil 6.2: Literatüre ait karbon XRD görüntüsü.	64
Şekil 6.3: Fındık kabuğunun 800 °C sıcaklıklarındaki XRD sonuçları.	64
Şekil 6.4: Fındık kabuğunun 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarındaki xrd sonuçları.	65

Şekil 6.5: Fındık kabuğunun 800 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıklarındaki xrd sonuçları.	65
Şekil 6.6: Çiğ plak formasyon grafiği.	66
Şekil 6.7: Ticari aktif karbon negatif çiğ plak XRD grafiği.	67
Şekil 6.8: Fındık kabuğu negatif çiğ plak XRD grafiği.	67
Şekil 6.9: Formasyon sonrası tam şarjlı negatif plak XRD grafiği	68
Şekil 6.10: Deşarj olmuş negatif plağın XRD grafiği.	68
Şekil 6.11: Ticari aktif karbon 1C çevrim testi sonuçları ve hata oranları.	71
Şekil 6.12: Fındık kabuğu 1C çevrim testi Sonuçları ve hata oranları.	72
Şekil 6.13: Ticari aktif karbon 1C sonrası CV grafiği.	72
Şekil 6.14: Fındık kabuğu 1C sonrası CV grafiği.	73
Şekil 6.15: Fındık kabuğu karbon EIS grafiği.	74
Şekil 6.16: Fındık kabuklarının 1C öncesi EIS ölçümü sonuçları.	75
Şekil 6.17: Fındık kabuklarının 1C sonrası EIS ölçümü sonuçları.	75
Şekil 6.18: Ticari aktif karbon 1C sonrası XRD grafiği.	76
Şekil 6.19: Fındık kabuğu 1C sonrası XRD grafiği.	77
Şekil 6.20: SEM 2000X LG10+TAC0,0 ve 900-1 numune görüntüsü.	78
Şekil 6.21: SEM 5000X LG10+TAC0,0 ve 900-1 numune görüntüsü.	79

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Ticari karbon ve fındık kabuğu ile hazırlanan hamurlar.	45
Tablo 4.2: Ticari karbona eklenen su miktarları.	48
Tablo 4.3: K20 negatif plakların aktif madde miktarı.	49
Tablo 5.1: Şarj kabul sonuçları.	55
Tablo 5.2: HRPSoC 1C akım ve süreleri.	56
Tablo 5.3: Kullanılan Ekipmanlar ve cihazlar.	62
Tablo 6.1: Formasyon işlemi adımları.	66
Tablo 6.2: Ticari aktif karbon birinci 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.	69
Tablo 6.3: Fındık kabuğu Birinci 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.	69
Tablo 6.4: Ticari aktif karbon 1C çevrim sayıları.	70
Tablo 6.5: Fındık Kabuğu 1C çevrim sayıları.	71
Tablo 6.6: Ticari aktif karbon pik akım değerleri.	73
Tablo 6.7: Fındık kabuğu karbon pik akım değerleri.	74
Tablo 6.8: LG10+TAC0,0 EDX analizi ve PbSO4 yüzdesi.	76

1. GİRİŞ

Enerji depolama sistemleri, günümüzün hızla gelişen teknolojik ihtiyaçları doğrultusunda stratejik öneme sahip hale gelmiştir. Bu bağlamda kurşun-asit bataryalar hem teknolojik olgunluğu hem de ekonomik avantajları sayesinde hâlâ dünya genelinde en yaygın kullanılan batarya türlerinden biri olarak öne çıkmaktadır. 1859 yılında Gaston Planté tarafından geliştirilen kurşun-asit batarya teknolojisi, yaklaşık iki yüzyıla yakın süredir çeşitli uygulama alanlarında kullanılmakta olup, özellikle otomotiv, telekomünikasyon, yenilenebilir enerji sistemleri ve kesintisiz güç kaynakları (UPS) gibi kritik sektörlerde önemli bir rol oynamaktadır.

2025 yılı itibarıyla kurşun-asit bataryalar, küresel batarya pazarının yaklaşık %30–40’lık kısmını oluşturmaktadır. Yıllık üretim hacmi 500 milyon adedi aşarken, pazar büyüklüğü 45 milyar dolar seviyelerine ulaşmıştır. Günümüzde üretilen binek araçların %95’inden fazlasında marş ve yardımcı sistemleri desteklemek amacıyla kurşun-asit bataryalar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra elektrikli araçlarda dahi 12 V’luk yardımcı sistemler için bu teknoloji tercih edilmeye devam etmektedir. Özellikle düşük maliyet, yüksek güvenilirlik, geniş sıcaklık aralığında çalışabilme ve %95’in üzerinde geri dönüştürülebilirlik oranı gibi özellikleri sayesinde kurşun-asit bataryalar hem ekonomik hem çevresel açıdan sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır.

Diğer batarya teknolojilerine göre düşük ilk yatırım maliyeti sunmaktadır. Uzun süredir kullanılan bu teknoloji, standartlaşmış, güvenilir ve öngörülebilir performansa sahip olmaktadır. Zorlu çevre koşullarında ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilmektedir. Araçlar, solar enerji sistemleri, Telekom kuleleri, acil durum aydınlatma sistemleri, endüstriyel ekipmanlar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Kurşun-asit bataryalar, maliyet-etkinliği, güvenilirliği ve geri dönüştürülebilirliği ile günümüzde hâlâ vazgeçilmez bir enerji depolama çözümü olmaktadır. Lityum-iyon bataryalar gibi daha yeni teknolojiler yaygınlaşsa da kurşun-asit bataryalar özellikle kısa süreli yüksek güç gerektiren uygulamalarda önemli bir rol oynamaya devam etmektedir.

Sürdürülebilir bir çevre için bu bataryaların geri dönüşüm açısından avantajlı olması ve kullanılan katkı maddelerinin biyokütleden elde edilmesi düşünülmüştür.

Günümüzde ekonomik bir katkısı olan ve ülkemizde ciddi oranda yetiştirilen fındığın atık olan kabuklarının değerlendirilmesi düşünülmüştür. Fındık kabuklarından elde edilen karbon malzemelerin kurşun asit bataryalara katkısı araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında, kurşun-asit bataryaların temel elektriksel özellikleri ve performans kriterleri incelenmiştir. Test yöntemleri ve standartlar **[BS EN 50342-1:2015]** kapsamında değerlendirmeler yapılmıştır. Amaç, söz konusu batarya teknolojisinin yapısal ve işlevsel karakteristiklerini bilimsel temellerle ortaya koymak ve atık biyokütleinin katkısı ve performansı incelemektir.

1.1. Literatür Özeti, Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

İhtiyaç duyduğumuz enerji yenilenebilir enerji kaynaklarında olsun ya da olmasın, enerjinin depolanması bir ihtiyaçtır. Günümüzde enerjinin elektro kimyasal olarak depolanması daha çok tercih edilmektedir. Ancak bu enerji depolama yöntemlerinin de ucuz, geri dönüşebilir ve güvenli olması gerekliliği vardır. Yaygın bir enerji depolama kaynağı olan kurşun asit bataryalar (LABs) 150 yılı aşkın kullanılmaya devam etmektedir **[Lopes ve Stamenkovic, 2020]**.

LABs (Lead Acid Batterys)'ler araçlarda başlatıcı olarak, güç kaynaklarında, hibrit sistemlerde kullanılmaktadır. Kurşun asit bataryalarda, şarj ve deşarj süreçlerinde geri dönüşümsüz PbSO₄ kristalleri oluşmaktadır **[Zhao vd., 2018]**, **[Sun vd., 2022]**. Bazı çalışmalarda karbon katkıların negatif plakalara katılması sonucunda, şarj kabul testini iyileştirdiği ve çevrim ömrünün uzadığı görülmüştür **[Hu vd., 2022]**. PbSO₄ oluşumunu geciktirdiği görülmüştür. **[Lam ve Louey, 2006]**. Nakamaru ve arkadaşlarının deneylerinde negatif plakalara karbon black ilavesi yapıldığında, elektrikli araçlar için simüle edilmiş HRPSoc testleri sırasında sülfat oluşumunun yavaşladığı görülmüş ve şarj kabul testini ciddi oranda iyileştirdiği görülmüştür **[Nakamura vd., 1996]**, **[Shiomi vd. 1997]**. Calabek ve arkadaşları negatif plakalar içerisindeki karbon içeriğinin, kurşun sülfat tanelerinin sürekli büyümesini engellediğini ve yüksek çözünürlüğü olan küçük kristallerin oluşmaya devam ederek verimli bir şarj süresi sağladığını görmüşlerdir **[Calábek vd., 2006]**.

Negatif plakalara karbon nanotüplerin ilavesiyle enerji kayıplarının azaltılabileceği, yedek kapasiteyi arttıracak, şarj kabul testini iyileştirebileceği ve soğukta çalışma performansını arttıracak bulunmuştur **[Swogger vd., 2014]**, **[Kumar vd., 2014]**.

Karbon katkıları; grafit, aktif karbon, karbon siyahı veya bunların karışımı olabilmektedir. Negatif aktif maddenin HRPSoC (Yüksek Hızlı Kısmi Dolu Hal) çevrim ömrünü hem grafit hem de elektriksel olarak yalıtkan titanyum dioksit ilavesiyle inceleyerek, karbon katkılarının olumlu etkisinin esas olarak grafitin elektriksel iletkenliğinden ziyade sülfat kristallenmesini engelleyen sterik etkiyle ilişkili olduğunu ortaya koymuştur **[Bača vd., 2011]**.

Negatif plakaya katılan karbon katkılarının başlıca işlevlerini şu şekilde özetlemiştir: (a) negatif plakanın genel elektriksel iletkenliğini artırmak; (b) kurşun sülfat kristal büyümesini engellemek; (c) bir kapasitör gibi davranarak aşırı şarj akımını absorbe etmek; (d) hidrojen gazı salımını, hidrojen aşırı potansiyelini azaltarak, kolaylaştırmak. Ancak, bunun yanında yüksek iletkenliği olan ya da NAM'in özgül yüzey alanını genişleten her karbon formu, HRPSoC koşullarında batarya çevrim ömrü açısından faydalı olmayabilir **[Moseley, 2009]**.

Bazı aktif karbon katkılarının negatif plakanın performansını önemli ölçüde iyileştirmesine rağmen, bunun yanında hidrojen gelişim reaksiyonlarını (HER) da belirgin şekilde tetikleyerek ciddi su kaybına yol açtığını ortaya koymuştur **[Yin vd., 2019]**. Yine kurşun-karbon bataryalarda N-doplanmış gözenekli, Sisal lifinden türetilmiş karbon malzemesinin negatif aktif madde katkısı olarak kullanıldığında, yüksek iletkenliği ve özgül yüzey alanı sayesinde kutuplaşmayı azalttığını ve kapasiteyi artırdığını ortaya koymuştur **[Wang vd., 2018]**. Yüksek performanslı süperkapasitör uygulamaları için umut vadeden bir elektrot malzemesi olarak, portakal kabuğundan yüksek özgül yüzey alanına sahip nano-gözenekli aktif karbonun ölçeklenebilir üretim yöntemini ortaya koymuştur. Bu çalışmada, yenilenebilir bir kaynak olan portakal kabuğundan türetilen karbon ilk kez yüksek deşarj oranlarında çalışan kurşun-asit hücrelerinde negatif plaka katkısı olarak kullanılmıştır **[Subramani vd., 2017]**.

Aktif karbon (AC), pirinç sapı gibi birçok tarımsal, ormancılık ve endüstriyel atıktan üretilmektedir. Bu biyokütle atıkları, aktif karbon ve karbon nano levhalar gibi katma değerli ürünlere dönüştürülmektedir. Süper kapasitör uygulamalarında denemeler yapıldığı görülmektedir **[Charoensook vd., 2021]**.

Fındık kabuğu, yüksek reaktif karbon içeriği ile düşük kükürt, kül, azot ve içeriğine sahip olması nedeniyle aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır

[Haykiri-Acma, 2013]. Fındık Türkiye’de üretilen ve dünya genelinde ticareti yapılan en önemli tarım ürünlerinden biridir. Tarım ürünleri piyasaları verilerine göre fındık üretim alanı 7,5 milyondadır. Türkiye’de 2023 yılında 650 ton fındık üretilmiştir [TEPGE, 2024]. Fındık kabuğu ekili alanların büyük bir kısmına sahiptir. Türkiye bu açıda oldukça zengindir. Fındığın %50 civarında kabuk atığı vardır [Güney, 2013]. Bu çalışmada biyolojik bir atık olan Fındık kabuğundan karbon malzeme elde edilmesi planlanmıştır.

Haykiri-Açma bir çalışmasında, fındık kabuklarının lineer ısıtma hızında yavaş piroliz yöntemiyle farklı boyuttaki numunelerin azot atmosferi altında karbonizasyon verimi incelenmiştir [Haykiri-Acma, 2006]. Aydın ve arkadaşları çam kozalağı numuneleri ile yaptığı çalışmada sabit yataklı reaktör kullanarak hidrojen verimi yüksek gaz elde etmeye çalışmışlardır. Çalışmada sıcaklık aralığı 701-1046 °C’dir, sıcaklığın artmasıyla gaz veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir [Aydın vd., 2019].

Fındık kabuğunun FT-IR spektroskopisi ve elementel analizi ve bomba kolorimetresi ile fizikokimyasal özellikleri ve piroliz kinetiği araştırılmaktadır. Bu araştırmalar sonucunda fındık kabuğunun iyi bir kimyasal kaynağı ve faydalı bir biyokütle olabileceği sonucuna varılmıştır [Ceylan, 2014]. Sabit yataklı reaktör kullanılarak fındık kabuklarının hızlı piroliz yöntemi kullanılarak farklı piroliz koşullarındaki davranışı incelenmiştir. Bu şartlar gaz akış hızı, tanecik boyutu, piroliz sıcaklığı reaksiyon verimi araştırılmıştır [Onay vd., 1998].

1.1.1. Tezin Amacı

Kurşun asit akülerde negatif plak üzerindeki PbSO₄ birikmesi akünün ömrünü azaltan olumsuz bir etkidir. Plak yüzeyinde biriken PbSO₄ tabakaları elektronların geçişini zorlaştırarak, bazen de tamamen engelleyerek kapasite düşüşlerine ve ömrünün azalmasına, şarj kabul kriterlerinin azalmasına sebep olur. Akümülatörlerde karbon malzeme kullanımı PbSO₄ tanelerinin küçülmesini sağlar. Plaklar içerisinde mikro boşluklar ve tüneller açarak plakların nefes almasına yardımcı olur. Fındık kabuğundan elde edilen sert karbonlar daha dayanıklıdır. Asitli ortam içerisinde daha uzun ömürlü kalarak özelliğini kaybetmeden görevine devam eder. Bu tez çalışmasında ticari olarak kullanılan karbon malzeme yerine biyolojik atık olan fındık

kabuğunu kullanmak ve kurşun asit bataryalardaki etkisini kontrol etmek amacıyla yapılmıştır.

1.1.2. Tezin Katkısı ve İçeriği

Fındık bitkisi Türkiye’de %70 civarında yetiştirilen bir bitkidir ve %50 atığı olan bir bitkidir. Bu biyolojik atıklar karbon malzemelere dönüştürölüp kullanıldığı zaman kurşun asit bataryalar için ciddi bir karbon kaynağı sağlayabilir. Bu da ekonomiye ve ekolojiye ciddi bir katkı sağlar.

Fındık kabukları N₂ gazı ortamında 800 °C, 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda piroliz yöntemiyle karbonlaştırılır. Bu karbonlaştırılan fındık kabukları 100 Mesh elekten geçirilerek toz haline getirilerek ve negatif aktif maddeye katılır. Fındık kabuğu Ticari aktif karbon malzeme yerine farklı oranlarda kullanılarak Kurşun asit bataryalarda kapasite, OCV, CV, EIS ve HPSoc testi yapılarak, fındık kabuğunun performansı incelenecektir.

2. FINDIK KABUĞUNUN KARBONLAŞTIRILMASI

Canlılar hayvanlar, bitkilerden üretilen organik malzemelere biyokütle denilir **[Basu, 2013]**. Güneş ışığının enerjisinin kimyasal bağlarda toplandığı organik maddeyi biyokütle olarak tanımlayabiliriz. Hidrojen oksijen ve karbon moleküllerinin bağları yanma, çürüme ve kırılma yoluyla bu maddelerde depolanan enerji serbest kalır. Biyokütle her zaman ciddi bir enerji kaynağı olarak yerini korumuştur. Dünyanın enerji arzının yaklaşık %13 katkıda sağladığı düşünülmektedir **[McKendy, 2002]**.

Biyokütle her bölgede yetişebilir. Ekonomik açıdan zayıf bölgelere sosyoekonomik faydaları nedeni ile bir maliyeti az bir enerji kaynağıdır. Fosil giderek azalmakta ve belirli bir miktarda olduğu için ve de ekosisteme kirlilik verdiği için biyokütle kullanımı enerji probleminin çözümünde çok önemli bir yere sahiptir **[Kaplukan, 2014]**. Biyokütle enerjisinin birçok faydası vardır. Isı, elektrik, ulaşım için yakıt kullanımında büyük bir üretim potansiyeline sahiptir. Enerji arzında büyük sağlayıcı olma potansiyeli vardır. Sera gazı emisyonlarında ciddi oranda azalmaya sebep olabilir, çevre kirliliğine de birçok faydası vardır. Fosil yakıtlar dış kaynaklardan elde edilirken, yerel biyokütle enerjisi kullanılarak ülke ekonomisine ciddi bir faydası olacaktır. Köy ve kasabalarda sosyal kalkınmayı sağlayacak fırsatlar, atıkların geri dönüşüm problemini azaltma ve atıkların daha iyi kullanılmasına fayda sağlama potansiyeli yüksektir **[Avcıoğlu, 2017]**.

Biyokütle kaynakları, atık malzemeler ve doğal malzemeler olarak ikiye ayrılır. Bu kaynaklar arasında odun, odun atıkları, tarımsal atıklar ve yan çıktıları, hayvan gübreleri, su bitkileri, yosunlar ve alglerden kaynaklanan biyolojik kalıntılar vardır. Biyokütle enerjisini yeni ve geleneksel olarak iki kategoriye ayırabiliriz. Geleneksel; ormanlardan ve orman atıklarından, bitki ve hayvan atıklarından elde edilen yakacak odunlardan oluşur. Yeni biyokütle enerjisi; enerji ormancılığı, ağaç atıkları, tarım bölgelerindeki bitkisel atıklar, şehir atıkları gibi sıralayabiliriz. Bu saydığımız maddeler biyokütle dönüşüm teknolojileri kullanılarak katı, sıvı ve gazla dönüştürülür **[İllez, 2020]**.

2.1. Ülkemizdeki Biyokütle Enerjisi

Enerji fakiri ülkemiz enerjini %75 civarını ithal ediyor. Bu ithal ettiği enerjiler başlıca petrol, doğalgaz, kömürdür. Türkiye’de bu yüzden hava kirliliği önemli bir çevre sorunudur. Bu sorunlar sebebi ile sürdürülebilir enerji gelişimi, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımıyla mümkündür. Temiz bir hava eldesinde etkili bir yöntem olacaktır. Türkiye’nin doğa şartları güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, su gibi kaynakların kolay bir şekilde kullanımına olanak sağlamaktadır. Türkiye biyokütle hammaddesi eldesi konusunda, mevsim koşulları açısından ideal yerdir [Karayılmazlar vd., 2011].

Ülkemizdeki zirai atıklardan elde edilecek enerji potansiyeli 5,4 milyon ton ham petrole eş değerdir. Bunun dışında ülkemizde orman, ağaç, sanayi, hayvan atıkları yaklaşık 7,4 MTEP denk gelmektedir. Bunun yanında bu enerjilerin %60 enerji üretimi için kullanılabilir potansiyeldedir. Ülkemizde her yıl kullanılmayan birçok zirai atık ziyan olmaktadır. Bu atıkların ticari olarak kullanılmamasındaki temel nedenler arasında bir arada bulunmaması, nakliyesi ve bu hizmetleri için ödenecek maliyet bulunmaktadır. Kırsal yerlerde ve küçük bölgelerde bu atıkların değerlendirilme maliyetleri oldukça düşecektir [Demirtaş, 2010].

2.2. Biyokütleyle Uygulanan Farklı Karbonlaştırma Teknikleri

Biyokütle, bazı proseslerle işlenerek enerji yoğunluğu artırılarak alternatif yenilenebilir enerji kaynakları olarak kullanılmaktadır [Üçgül ve Akgül, 2010]. Bu atıkların biyokütleyle çevrilmesi aşama aşama gerçekleşir. Bu aşamalar 3 başlık altında toplanabilir [Avcıoğlu, 2017].

- *Fiziksel yöntemler.*
- *Termokimyasal yöntemler*
- *Biyokimyasal yöntemler*

2.2.1. Fiziksel Dönüşüm Yöntemleri

Doğada birçok çeşit biyokütle bulunmaktadır. Farklı biyokütlelerin nem, kül ve ısı değerleri birbirinden farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar dönüşüm aşamalarında bazı problemlere sebep olmaktadır. Termokimyasal veya biyokimyasal çevrim aşamalarından önce yapılan fiziksel dönüşüm aşamaları (küçültme, kurutma ve yoğunlaştırma) bu yöntemle yapılan dönüşüm aşamalarının uygulanabilirliğini artırmaktadır [Avcıoğlu, 2017].

2.2.1.1. Kurutma

Kurutma işlemi biyolojik atıkların bozulmadan uzun süre depolanmasını sağlar. Vakumla kurutma, sıcak hava ile kurutma, açık havada kurutma, gibi farklı yöntemler vardır [Üçgül ve Akgül, 2010].

2.2.1.2. Boyut Küçültme

Kuru numunenin parçacık boyutu proses öncesinde bıçaklar, bilyeler ve miller gibi farklı teknikler kullanılarak boyut küçültme işlemidir [Üçgül ve Akgül, 2010].

2.2.1.3. Peletleme

Pelet, odun atıklarının kurutulup toz ve talaş haline getirilip yüksek basınç altında sıkıştırılmasıdır. Bu yöntem ile taşıma ve depo işlemi daha basit hale gelir. Bu sayede yoğunluk/ hacim oranı artmış olur [Üçgül ve Akgül, 2010].

2.3. Termokimyasal dönüşüm Yöntemleri

Biyokütlenin bütünü gazlara dönüşür. Termokimyasal proseslerde oluşan çıktılar şu şekildedir; buhar, gazlar, katran karbonca zengin materyallerdir [Das ve Ganesh, 2003]. Isıl değeri az ve nem miktarı yüksek olan biyokütleden ısı değeri yüksek yakıtlar elde edilir [Demirtaş, 2001].

2.3.1. Yakma

Yakma biyokütlenin en eski kullanım yöntemlerindendir. Odun veya diğer yakıtların yakılması insanlara ısınmayı ve yiyeceklerini nasıl pişireceklerini öğretti. Yanma oksijen ve karbon arasında ekzotermik olan kimyasal bir olaydır. Reaksiyon ısısı biyokütleden gelen enerjinin neredeyse tamamını oluşturur.

Elektrik ve ısı biyokütleden dönüşen iki enerji şeklidir. Biyokütle kırsal alanlarda ısınma ve pişirme için genellikle kullanılır. Bu işlemin verimliliği %10 civarındadır ve önemli bir çevre kirliliği sebebidir [Thorley vd., 2009].

2.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, bir asrın üzerinde kullanılan termokimyasal bir yöntemdir. Kömürden üretilen gaz ilk önce aydınlatmada kullanıldı. 20. Yüzyılın ilk evrelerinde kömürden üretilen gaz elektrik eldesinde kullanıldı ve daha sonra otomotiv sektöründe kullanılmıştır. Daha sonra şehir katı yakıt ve biyokütle gazlaştırma giderek önem kazanmıştır. Bu sayede çevre dostu bir yakıt elde edilmiştir.

Gazlaştırma enerji ortaya çıkarmak amacıyla kullanılacak yanıcı bir gaz üretmek için katı maddenin, biyokütlenin kısmi oksidasyonudur. Bu yöntem enerji üretimi, kimyasal ve yakıtların üretilmesini içerir. Bu oksidasyon işlemi, yüksek sıcaklıklarda (700- 1300 °C) oksijenin olmadığı bir atmosferde ve gazlaştırma ajanının eklenmesiyle olacak bir yataklama malzemesi ile reaksiyona girmektedir [Dunnu vd., 2012].

2.3.3. Piroliz

Piroliz, biyokütle ve polimer benzeri maddelerin termokimyasal olarak bozundurulması işlemidir. Ancak bu maddeler yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamlarda bozundurma işlemi gerçekleşir. Bu işlem gerçekleşirken hidrokarbon zincirleri kırılarak gaz, sıvı ve char olmak üzere üç ürüne dönüşür. Sıvı ürün biyo-yag olarak bilinir. Katran denilen ürün ise ağır hidrokarbon ve su içerir [Salan and Alma, 2014]. Biyokütlenin piroliz süreci karmaşık aşamalar içerir. Organik malzemeler reaktif olmayan bir ortamda ısıtıldığı zaman hem eş zamanlı hem de ardışık reaksiyonlar içerir. Biyokütlenin termal ayrışması (350-550 °C) 'de başlar ve

oksijensiz ortamda 700 °C – 800 °C ‘e sıcaklığa kadar çıkar **[Mohan vd., 2006]**. Piroliz, gazlaştırmaya benzer bir termokimyasal yöntemdir. Ancak gazlaştırma oksijeni daha fazla bir akış hızıyla kontrol eder. Genellikle piroliz daha fazla pirolitik yağ ve char üretir ve bu nedenle bu yöntem karbonizasyon olarak da adlandırılır **[Mohan vd., 2006]**.

Birkaç farklı piroliz yöntemi vardır. Isıtma hızı çok yavaş ve karbonizasyon işlemi uzun sürede gerçekleşen işlemler yavaş piroliz olarak adlandırılır. Genellikle odun kömürü üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Bu piroliz gaz ürünler açığa çıkar. Sıvı ürün veriminde düşük sıcaklıklar gerekli olurken, gaz ürün verimini arttırmak için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir. Diğer bir piroliz yöntemi hızlı pirolizdir. Bu piroliz yöntem sıvı ürün elde etmek için kullanılan gelişmiş bir teknolojidir. Yüksek sıcaklıklarda ve kısa reaksiyon aşamalarında ürün elde edilir **[Salan ve Alma, 2014]**. Farklı teknolojilerle kıyaslandığında, piroliz yöntemi daha yüksek verimliliğe sahiptir **[Bridgwater, 2012]**.

Piroliz aşamalı bir yöntemdir. Başlangıçta sıcaklık arttırılır ve ısı hammaddeye aktarılır. Sonra belirlenen sıcaklığa kadar ve bu sıcaklık değerinde, kömür oluşur ve uçucu maddeler oluşturan reaksiyonlar gerçekleşir. Son olarak, yüksek sıcaklıklarda oluşan uçucular ve düşük sıcaklıkta pirolize edilmemiş ısı stoğu arasında ısı alışverişi olur. Bundan sonraki aşamada uçucular yoğunlaştırma aşamalı gerçekleşir ve katran oluşur **[Ward vd., 2014]**.

3. ELEKTRİK ENERJİSİNİN DEPOLANMASI

Enerji bütün yaşamımızın her alanında karşımıza çıkar. Bütün ihtiyacımızı bu enerji ile sağlarız. Enerji denilince fosil kaynaklı, güneş, nükleer gibi kaynaklar aklımıza gelir [Huggins, 2008]. Yeryüzündeki insan popülasyonundaki artış enerjinin önemini daha da arttırmaktadır. Bu enerjinin sadece bir yerde üretiliyor olması da yetersizdir. Enerjinin transfer edilmesi de çok gereklidir. Ve bazen de farklı formda taşınmasını da gerektirir. Bundan dolayı farklı formda enerjinin mutlaka depolanması gereken sistemlere de ihtiyaç vardır. Bu yöntemler, depolama sistemleri, piller, yakıt hücreleri, bataryalar gibi birçok teknolojinin ve tekniğin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [Wang vd., 2015]. Batarya teknolojileri kimyasal enerjiyi elektrik enerjiye çeviren sistemlerdir. Bu çevrimler bir elektrokimyasal reaksiyon sayesinde oluşur. Bataryalar Primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılır. Bu özellik bataryanın yeniden şarj edilebilme özelliğine göre değişir [Wang vd., 2015].

3.1. Primer Bataryalar

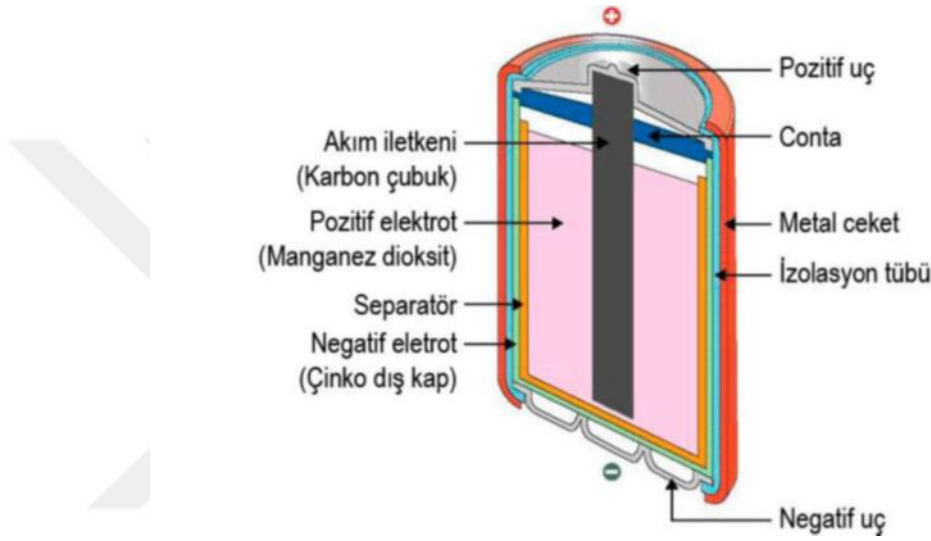
Primer piller yeniden şarj edilemezler. Pil içerisindeki aktif madde bittiğinde batarya ömrünü tamamlamış demektir.

3.1.1. Kuru Piller

Kuru piller; çinko, lityum, kurşun, gümüş, nikel, cıva, gibi çeşitli metaller ihtiva eden ve çevresel açıdan risk oluşturan elektrokimyasal hücrelerdir. Bu piller, enerji üretimini sağlayan elektrot ve elektrolit bileşenlerine ek olarak, hücre içerisindeki kimyasal reaksiyonları düzenlemek amacıyla farklı katkı maddeleri de içermektedir. Örneğin, cıva genellikle alkali ve çinko-karbon tipi birincil pillerde çinko anoduna ilave edilmektedir. Bu uygulama, anot yüzeyinde korozyon oluşumunu engelleyerek potansiyel olarak tehlikeli olan hidrojen gazı üretimini azaltmakta ve aynı zamanda pilin kendiliğinden boşalma oranını düşürmektedir. Pilin yapısında ayrıca grafit, pirinç, plastik, kâğıt karton ve çelik gibi yardımcı malzemeler de yer almaktadır.

3.1.1.1. Çinko-Karbon Bataryalar

20. yüzyılın başlarında enerji depolama teknolojilerinde önemli bir yer tutmuştur. Basit yapıları ve düşük maliyetleri nedeniyle uzun yıllar boyunca yaygın olarak kullanılmışlardır. Ancak, teknolojik ilerlemeler ve artan enerji yoğunluğu gereksinimleri sonucunda, bu hücrelerin kullanımı günümüzde önemli ölçüde azalmıştır. Buna rağmen, düşük üretim maliyeti nedeniyle özellikle gelişmekte olan ülkelerde halen yaygın bir şekilde tercih edilmektedirler [Root, 2011].



Şekil 3.1: Zn karbon batarya şeması.

Zn-karbon hücrelerde, gövde çinko metalinden üretilmiş olup aynı zamanda anot (negatif elektrot) görevini üstlenmektedir. Katot (pozitif elektrot) olarak ise mangan dioksit (MnO_2) kullanılır. Elektriksel iletkenliği sağlamak ve devreye akım çıkışı vermek amacıyla, karbon çubuk biçimindeki bir akım toplayıcı mangan dioksit yapısının merkezine yerleştirilerek pozitif kutba bağlanır.

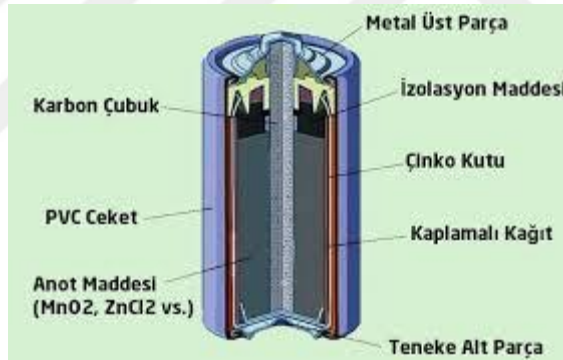


Çinko-klorür piller ile çinko-karbon piller arasındaki temel fark, hücre içerisinde kullanılan elektrolit malzemesidir. Çinko-karbon pillerde elektrolit olarak amonyum klorür (NH_4Cl) tercih edilirken, çinko-klorür pillerde bu görev çinko klorür ($ZnCl_2$) ile yerine getirilir. Eşitlik 2.1’de, çinko-karbon hücresinde gerçekleşen temel kimyasal reaksiyon sunulmuştur. Elektrolit bileşiminin farklı olması, pilin performans,

depolama süresi ve çevresel dayanıklılık gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir [Root, 2011].

3.1.2. Alkali Piller

Katot elektrodu ise yüksek saflıkta mangan dioksit (MnO_2); anot elektrodu ise geniş yüzey alanına sahip çinko tozundan oluşmaktadır. Elektrolit ortamını sabit bir yapıya kavuşturmak amacıyla genellikle selüloz türevi bir madde ile pelteleştirme işlemi uygulanmaktadır. Bu pil sistemlerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır. Bazı türlerinde, gümüş oksit (Ag_2O) ya da cıva oksit (HgO) gibi bileşenler katot malzemesi olarak tercih edilebilmektedir. Hücrede elektrik akımını sağlayan temel elektrokimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir:



Şekil 3.2: Pil Şeması.

1985 yılı itibarıyla bu pillerin içeriğinde, pilin toplam kütlesinin yaklaşık %1'i oranında cıva bulunmaktaydı. Ancak çevresel ve sağlık riskleri nedeniyle bu oran, günümüzde %0,025 ile %0,0001 aralığına kadar düşürülmüştür. Mevzuatlara göre, bir alkali pilin cıva miktarı 25 mg'ı aşmamalıdır. Son geliştirme çalışmaları cıvanın hiç olmadığı pil teknolojileri üzerinedir.

Cıvanın yanı sıra, alkali pillerin bileşiminde magnezyum, indiyum çinko, demir, kalay, krom, bakır, arsenik, kadmiyum, kurşun, nikel çeşitli metaller de yer alabilmektedir. Bu bileşenler hem üretim sürecinde hem de atık yönetimi açısından dikkatle ele alınmalıdır. Kullanılmayan alkali pillerin kuru ve serin ortamlarda muhafaza edilmesi önerilmektedir. Ayrıca, bir cihaz alkali pil ile çalışıyorsa 1 aydan fazla süreyle

çalıştırılmayacaksa pilin cihazdan çıkarılması gerekmektedir. Aksi takdirde, pilin boşalması ve cihazın zarar görmesi söz konusu olabilir.

Bir olumsuz yanı kendi kendine deşarj olma eğilimindedir, bu da yaklaşık yılda %2 civarındadır. Bu nedenle, uzun süreli depolama sırasında belirli bir enerji kaybı söz konusudur. Alkali piller, düşük enerji tüketimine sahip cihazlarda örneğin: taşınabilir radyolar, duvar saatleri ve uzaktan kumandalar gibi oldukça verimli bir şekilde kullanılabilir. Ancak, yüksek enerji tüketimi gerektiren dijital kameralar gibi cihazlarda, geleneksel alkali piller istenen performansı sağlayamamaktadır. Bu durumu iyileştirmek amacıyla, son yıllarda yüksek akım ihtiyacını karşılayabilecek şekilde geliştirilmiş alkali pil türleri de üretilmiştir.

Bununla birlikte, alkali pillerin yanlış kullanımı veya fiziksel olarak hasar görmesi durumunda, hücre içinde bulunan yüksek pH'lı elektrolit madde (genellikle potasyum hidroksit), pil dışına sızabilir. Bu sızıntı, ciltle veya gözle temas ettiğinde kimyasal yanıklara yol açabilir ve ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu nedenle, alkali pillerin kullanım, depolama ve imha süreçlerinde üretici talimatlarına uyulması büyük önem taşımaktadır.

3.1.3. Düğme Cıva oksidi içeren Piller

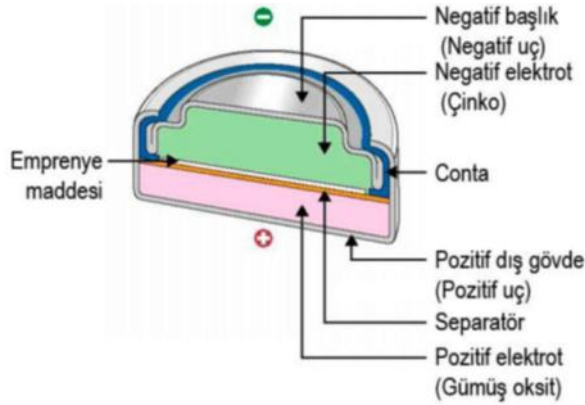
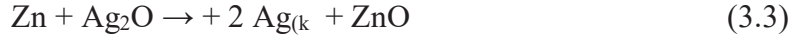
Bu bataryalar, cıva buharı salımı çevresel ve sağlık açısından önemli riskler oluşturduklarından, çoğu ülkede yasaklanmıştır [Root, 2011]. Genellikle düğme hücre tipi formunda üretilen bu piller, yapısal olarak kadmiyum-cıva oksit ve çinko-cıva oksit ve olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Günümüzde, gelişen pil teknolojileri sayesinde cıva içeriği azaltılmış alternatifler olan çinko-hava ve gümüş oksit temelli piller, cıva oksit pillere ikame olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [Kükre, T. 2010].

3.1.4. Çinko Gümüş Oksit Piller

Bu piller, 1960 yıllarında bulunmuş olsa da ticari olarak piyasaya sürülmeleri biraz zaman almıştır. Düğme formunda üretilmiştir. Genellikle kol saati gibi küçük cihazlarda kullanılmıştır [Dell vd., 2001].

Katot elektrotu genellikle iletkenliği artırmak amacıyla grafit gibi karbon tozları ile karıştırılmış gümüş oksit (Ag_2O) tozundan oluşmaktadır. Anot elektrot olarak ise ince

partiküllü çinko (Zn), olarak çoğunlukla sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) elektrolit çözeltileri tercih edilmektedir. Hücrede gerçekleşen genel elektrokimyasal reaksiyon Eşitlik 3.3'te verilmiştir [Dell vd., 2001].

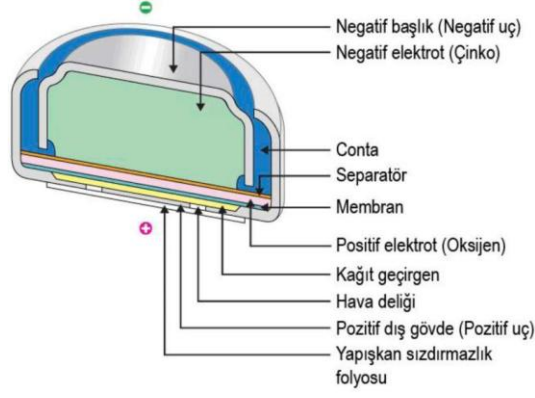


Şekil 3.3: Çinko Gümüş Oksit Şeması.

3.1.5. Zn hava Pilleri

Piller, enerji üretiminde kullanılan bütün bileşenleri kendi bünyelerinde depolayan kapalı sistemlerdir. Ancak çinko-hava pilleri bu tanımdan kısmen ayrılmaktadır; zira bu pil türünde katot malzemesi olarak doğrudan atmosferik oksijen kullanılmaktadır. Bu nedenle, katot yalnızca oksijenin elektrokimyasal reaksiyona katılmasını sağlayacak geçirgen bir yapıda tasarlanmıştır. Katot bileşeninin hacim açısından sınırlı yer kaplaması, anot bileşeni olan çinko için daha geniş bir alan ayrılmasına olanak tanımakta; bu durum bu pillere son derece fazla enerji yoğunluğu kazandırmaktadır [Root, 2011].

Şekil 3.3'te iç yapısı gösterilen çinko-hava pilleri, oksijen kaynağını sürekli olarak çevredeki havadan temin etmeleri nedeniyle, çalışma prensipleri bakımından yakıt hücrelerine benzerlik göstermekte ve bu yönüyle kısmen bir yakıt hücresi olarak da değerlendirilebilmektedir.



Şekil 3.4: Zn hava pil Şeması.

Bu pillerde pozitif kutupta elektrot olarak ince partiküllü çinko tozu kullanılmakta, elektrolit olarak ise genellikle potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi tercih edilmektedir. Bu pil sistemleri, enerji üretimi için ortam havasındaki oksijeni kullandıklarından, hava ile temas ettikleri anda çalışmaya başlamaktadırlar. Bu nedenle, pilin katot kısmı üretim ve depolama süresince oksijen ile teması önlemek amacıyla genellikle geçirimsiz bir folyo ile kaplanmaktadır [Kükürer, 2010]. Çinko-hava pilinde gerçekleşen temel elektrokimyasal reaksiyon Eşitlik 3.3'te gösterilmektedir [Yılmaz, 2010].



Bu reaksiyonda, atmosferik oksijen yarım mol oranında çinko (Zn) ile birleşerek çinko oksit (ZnO) oluşturur. Oksijen katotta indirgenirken, çinko anotta oksitlenir. Bu redoks reaksiyonu sonucunda dış devreye elektriksel enerji sağlanır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için oksijenin sürekli olarak dış ortamdan temin edilmesi gerekmektedir; bu da çinko-hava pillerine klasik kapalı sistem pillerden farklı olarak yarı açık sistem karakteri kazandırır.

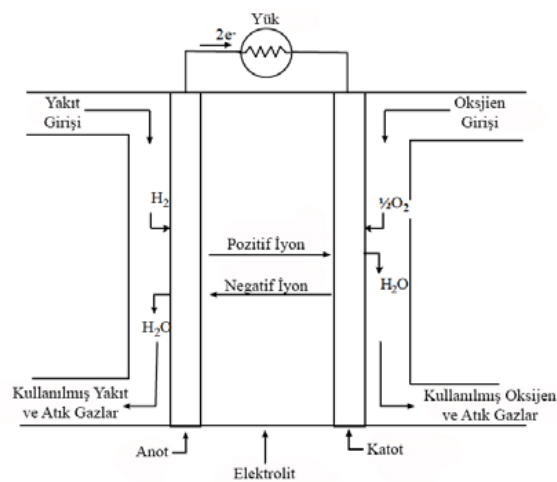
3.2. Yakıt Pilleri

Bu sistemlerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, sürekli bir enerji üretimi sağlar. Yakıt hücrelerini konvansiyonel batarya sistemlerinden ayıran temel fark, enerji üretimi için gerekli olan oksidanın ve yakıtın hücreye başka kaynaktan sürekli

olarak ilave edilmesidir [Bagotsky, 2015]. Bu özellik, bu hücrelerin uzun süreli ve kesintisiz enerji ihtiyacına uygun hale gelmesini sağlamaktadır.

Yakıt hücreleri temel olarak üç ana bileşenden oluşur: anot, katot ve elektrolit. Şekil 3.4'te gösterildiği üzere, yakıt hücresine hidrojen gazı anot üzerinden, oksijen (genellikle hava formunda) ise katot üzerinden beslenmektedir. Anotta hidrojen molekülleri protonlara (H^+) ve elektronlara (e^-) ayrışır. Protonlar elektrolit aracılığıyla katoda doğru ilerlerken, elektronlar dış devre üzerinden akarak elektrik akımı oluşturur. Bu süreç, yakıt hücresinin temel çalışma prensibini oluşturmaktadır [Turan vd., 2016].

Katotta ise oksijen molekülleri, elektrolit aracılığıyla gelen protonlar ve dış devreden gelen elektronlarla birleşerek su buharı oluşturur. Bu elektrokimyasal reaksiyon sonucunda hem elektrik enerjisi hem de ısı üretilir. Reaksiyonun ayrıntılı olarak gösterimi denklem 3.5, 3.6 ve 3.7'de gösterilmiştir [Keskin, 2014].



Şekil 3.5: Hücresinin Şematik gösterimi.

Yakıt hücreleri; kullanım alanları, hidrojenin elde ediliş yöntemleri ve çalışma sıcaklıkları, gibi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Ancak en yaygın sınıflandırma yöntemi, yakıt hücresinde kullanılan elektrolit türüne dayalı olarak yapılan sınıflandırmadır. Bu yaklaşım, hücrenin çalışma prensibi, verimliliği ve uygulama alanları üzerinde doğrudan etkili olduğu için literatürde sıklıkla tercih edilmektedir. Elektrolit türüne göre sınıflandırılan başlıca yakıt hücresi tipleri aşağıda verilmiştir:

3.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi

Yüksek sıcaklıkta (600–1000 °C) çalışan bu yakıt hücrelerinde elektrolit olarak seramik yapıdaki katı oksit malzemeler (genellikle zirkonya bazlı) kullanılır. Verimlilikleri yüksektir ve hidrojen dışında karbonmonoksit gibi yakıtları da doğrudan kullanabilme avantajına sahiptirler.

3.2.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi

Çalışma sıcaklığı yaklaşık 600–700 °C olan MCFC’lerde, elektrolit olarak erimiş karbonat tuzları kullanılır. Fosil yakıtlardan elde edilen gazların doğrudan kullanımı mümkündür. Yüksek sıcaklık sayesinde kojenerasyon sistemlerinde tercih edilir.

3.2.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi

Elektrolit olarak yoğun fosforik asit içeren bu hücreler yaklaşık 150–220 °C arasında çalışır. Ticari uygulamalarda en erken kullanılan sistemlerdendir. Verimi ve dayanıklılığı orta düzeydedir.

3.2.4. Alkali Yakıt Hücresi

Potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içeren AFC’ler, düşük sıcaklıkta (~60–90 °C) çalışır ve yüksek verimle hidrojen ve oksijen gazlarından enerji üretir. Ancak, karbondioksit karşı oldukça hassastır ve bu nedenle kapalı sistemlerde kullanımı tercih edilir (örneğin uzay araçlarında).

3.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

PEMFC'ye benzer yapıda olan DMFC'lerde yakıt olarak hidrojen yerine doğrudan metanol kullanılır. Düşük sıcaklıkta (~60–130 °C) çalışır ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanım potansiyeline sahiptir.

3.2.6. Rejeneratif Yakıt Hücresi

Bu sistemler, klasik yakıt hücrelerinin aksine, tersinir çalışabilirler. Elektrik enerjisi ile suyu elektroliz ederek hidrojen ve oksijen üretirler; bu gazlar daha sonra tekrar elektrik üretimi için kullanılır. Güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklarla entegre çalışmaları mümkündür.

3.3. İkincil Bataryalar

Yeniden şarj edilebilir bataryalar, elektrotlar üzerinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını ters yönde bir elektrik akımı uygulanarak yeniden gerçekleştirebilir. Bu işlem, pilin kimyasal yapısının eski hâline dönmesini sağlayarak tekrar kullanılabilir hale gelmesine imkân tanır. Bu nedenle, ikincil piller enerji depolama ve geri dönüşüm açısından önemli avantajlar sunar. Bir ikincil pilin performansını ve kullanım ömrünü belirleyen temel unsur, gerçekleştirebileceği toplam şarj-deşarj döngüsü sayısıdır. Elektrik enerjisi ile kimyasal enerji arasındaki bu çift yönlü dönüşüm yeteneği, ikincil pilleri etkili enerji depolama sistemleri haline getirmektedir [Crompton, 2000].

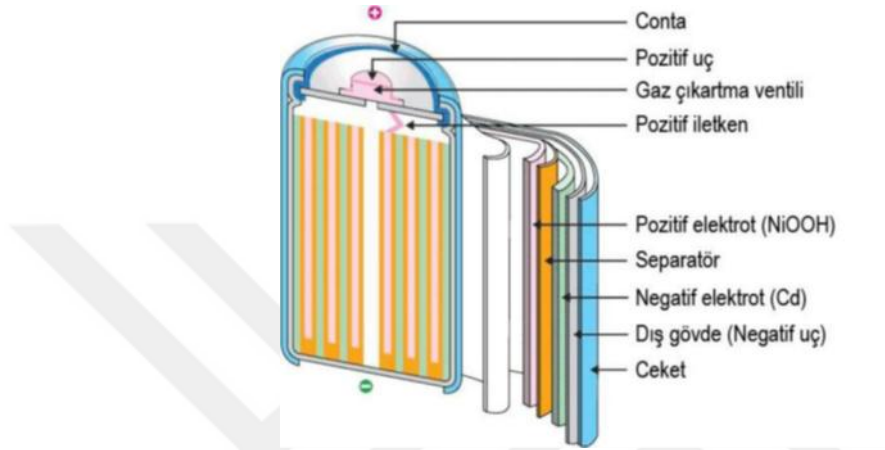
3.3.1. Nikel Kadmiyum Bataryalar

Şarj edilebilir enerji depolama sistemlerinden biri nikel-kadmiyum (Ni-Cd) pillerdir. Bu piller, zorlu mekanik ve elektriksel çalışma koşullarına karşı gösterdikleri yüksek dayanıklılık ile ön plana çıkmaktadır [May, 2018]

Nikel-kadmiyum pillerin başlıca avantajları arasında uzun çevrim ömrü (yaklaşık 2000 şarj-deşarj döngüsü), sabitdeşarj gerilimi, düşük bakım gereksinimi, yüksek güvenilirlik ve sürekli aşırı şarja dayanıklılık yer almaktadır. Ancak, bu avantajlarına rağmen yüksek üretim maliyeti ve içerdikleri kadmiyum nedeniyle çevresel toksisite

sorunları, bu pillerin kullanım alanlarının zamanla daralmasına yol açmıştır [Dell, 2001].

Nikel-kadmiyum pillerin temel çalışma prensibi, metalik kadmiyum (Cd) negatif elektrot, nikel oksit hidroksit (NiOOH) ise pozitif elektrot olarak kullanılan ve bu iki elektrot arasındaki redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Elektrolit olarak ise genellikle potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi tercih edilmektedir [Wang, 2015].

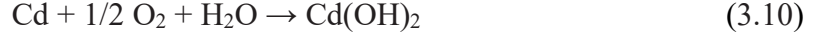


Şekil 3.6: Ni-Cd pil Şeması.

Nikel-kadmiyum pil sisteminde deşarj sürecinde gerçekleşen toplam hücre reaksiyonu, Eşitlik 3.8’de sunulmuştur.



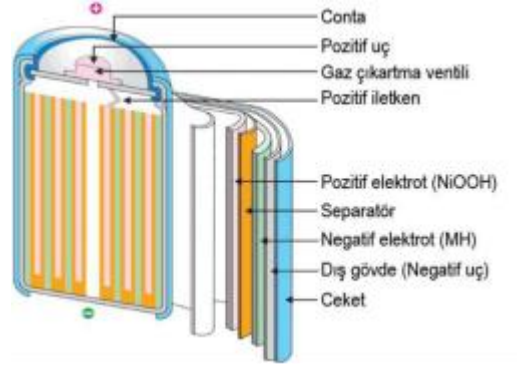
Bu pil sisteminde şarj işlemi, deşarj reaksiyonunun ters yönde gerçekleşmesiyle sağlanmaktadır. Şarj sırasında uygulanan dış akım sayesinde elektrotlarda oluşan reaksiyonlar tersinir biçimde gerçekleşir. Ayrıca nikel-kadmiyum pillerin aşırı şarj edilmesi durumunda, katot elektrot (nikel oksit elektrot) üzerinde oksijen gazı açığa çıkmaktadır. Bu durum, Eşitlik 3.9’de gösterilen yan reaksiyonla açıklanabilir. İlgili aşırı şarj durumunda katotta oluşan reaksiyon genellikle şu şekildedir:



Aşırı şarj durumunda oluşan oksijen gazı hücre içerisinde kalır ve difüzyon yoluyla negatif elektroda (kadmiyum elektrot) ulaşır. Burada kadmiyum ile reaksiyona girerek kadmiyum hidroksit oluşumuna neden olur. Bu içsel gaz rekombinasyon süreci, Eşitlik 3.10'te gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir [Wang vd., 2015].

3.3.2. Nikel Metal Hidrit Piller

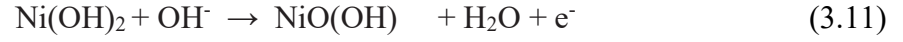
Bu bataryaların, geliştirilmesi 1980 'li yılları bulmuştur. Bataryadaki, hidrit alaşımlar sayesinde, standart nikel-kadmiyum (Ni-Cd) pillere kıyasla yaklaşık %40 oranında daha yüksek spesifik enerjiye sahiptir. Bununla birlikte, NiMH pillerin en önemli avantajlarından biri, yapılarında toksik ağır metallerin (örneğin kadmiyum) bulunmamasıdır [Buchmann, 2001].



Şekil 3.7: Nikel metal hidrit pilin şeması ve elemanları.

Hidrojenin verimli ve güvenli bir şekilde depolanabilmesi için kullanılan metal hidritlerin belirli temel özelliklere sahip olması gerekmektedir [Dell, 2001]. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir: Yüksek hidrojen depolama kapasitesi, yüksek korozyon direnci, yüksek güvenlik düzeyi, düşük üretim ve işletme maliyetidir.

Nikel metal hidrit'in reaksiyonu, denklem 3.11'teki görüldüğü üzere, NiMH pillerde, nikel oksit hidroksit (NiO(OH)), pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır [Wang vd., 2015].

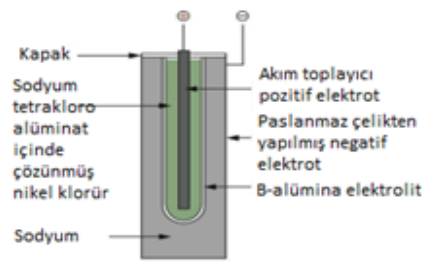
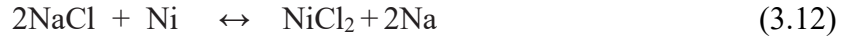


Metal esaslı alaşımlar negatif elektrot olarak kullanılmaktadır, hemde hidrojen absorbe edebilirler. Bu özellik, nikel-metal hidrit (NiMH) pilleri nikel-kadmiyum (Ni-Cd) pillerden ayıran temel farklardan biridir. Metal alaşımına (M) dönüşerek Metal hidrit (MH) yapısı, deşarj esnasında oksitlenmektedir.

3.3.3. (Zebra) Bataryalar Sodyum Nikel Klörür

Bu batarya sisteminde katot malzemesi olarak, sodyum iyonlarını ileten ve yüksek sıcaklıkta erimiş halde bulunan sodyum alüminyum klorür (NaAlCl_4) içerisinde çözülmüş nikel klorür (NiCl_2) kullanılmaktadır [Dell, 2001].1980 yıllarında geliştirilmiştir. Zebra batarya olarak da bilinmektedir.

Deşarj sürecinde, anot olarak görev yapan sodyum (Na), nikel klorür ile reaksiyona girerek elementel nikel (Ni) ve sodyum klorür (NaCl) oluşturur. Bu elektrokimyasal dönüşüm sonucu enerji elde edilir. Bu batarya sistemine ait toplam hücre reaksiyonu Eşitlik 3.12’de verilmektedir [May, 2018].



Şekil 3.8: Zebra bataryasının iç yapısı.

Şekil 3.7’de iç yapısı verilen Zebra bataryasında, kimyasal reaksiyonun etkin bir şekilde gerçekleşebilmesi için yüksek sodyum iyon iletkenliğine sahip bir seramik malzeme olan β'' -alümina elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu katı elektrolit, sodyum iyonlarının anot ile katot arasında taşınmasını sağlar. Zebra bataryalarının

verimli çalışabilmesi için gerekli optimum sıcaklık yaklaşık 300 °C'dir [Altınay, 2014].

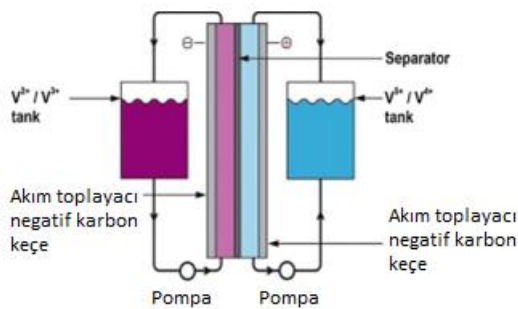
Bataryanın yapısal düzenlemesinde, β'' -alümina tüpünün iç kısmı nikel klorür (NiCl_2) içeren pozitif elektrot olarak görev yaparken, dış kısmında ise erimiş sodyum (Na) bulunan negatif elektrot yer almaktadır. Bu konfigürasyon, yüksek sıcaklıklarda stabil çalışmayı ve yüksek enerji yoğunluğunu mümkün kılmaktadır.

3.3.4. Akış Bataryaları

Pozitif elektrot malzemesi, deşarj sürecinde *katolit* olarak adlandırılan çözelti içerisinde. Çözünürken; negatif elektrot malzemesi, *anolit* adı verilen diğer çözelti içerisinde. Bu çözeltiler farklı depolarda tutulur ve reaktör hücrelerin pompalanarak dolaştırılır Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Hücre içerisinde yer alan elektrotlar, mikro gözenekli, seçici geçirgen bir membran aracılığıyla birbirinden ayrılmaktadır. Bu membran, iyonların geçişine izin verirken elektrolitlerin karışmasını engeller.

Redoks akış bataryaları, tasarım olarak yüksek esneklik sunar. Batarya kapasitesi, elektrolitlerin depolandığı tankların hacmine bağlı iken; güç çıkışı, hücre içerisindeki elektrot yüzey alanı ve elektrolit akış hızına bağlıdır [Root, 2011]. Bu durum, redoks akış bataryalarının kapasite ve güç gereksinimlerine göre bağımsız olarak ölçeklendirilebilmesine olanak tanır. [May vd., 2018]



Şekil 3.9: Anoliti ve katoliti içeren batarya düzeni.

Çinko brom ve vanadyum gibi en bilinen çeşidi vardır. Vanadyum iyonlarının farklı oksidasyon basamakları vardır. Bu reaksiyonlar kurşun asit bataryalarda olduğu gibi

sülfürik asit ortamında gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik 3.13, Eşitlik 3.14 ve Eşitlik 3.15'te gösterilmiştir.



Çinko brom redoks akış bataryalarında gerçekleşen hücre reaksiyonları, negatif elektrottaki çinko (Zn) ile pozitif elektrottaki bromür (Br^-) iyonlarının reaksiyona girerek çinko bromür ($ZnBr_2$) bileşiğini oluşturması şeklindedir. Bu reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik 3.16, Eşitlik 3.17 ve Eşitlik 3.18'te gösterilmiştir.



3.3.5. Lityum Bataryalar

Ticari anlamda ilk şarj edilebilir lityum iyon pil ise 1991 yılında Sony tarafından geliştirilmiş ve satışa çıkarılmıştır. O tarihten itibaren lityum iyon pil teknolojisi hızlı bir gelişim göstermiş ve günümüzde taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara kadar geniş bir uygulama alanı bulmuştur [Buchmann, 2001], [Root, 2011].

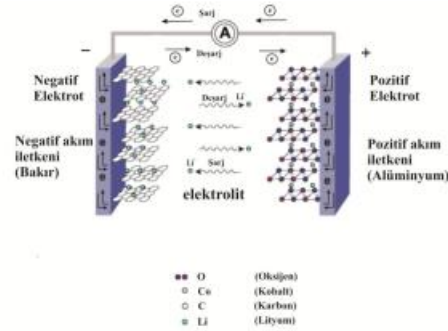
Molekül ağırlığı en düşük metallerden biridir. Redoks potansiyeli oldukça düşüktür. Bu özellikleri sayesinde elektrokimyasal enerji yoğunluğu yüksek olan lityum, pil teknolojilerinde tercih edilmektedir. Sert karbon ve grafit negatif elektrot olarak genellikle seçilir. Lityum fosfat bileşikler ya da lityum metal oksitler pozitif elektrot bileşeni seçilir.

Aşağıda, yaygın elektrot türleri listelenmiştir:

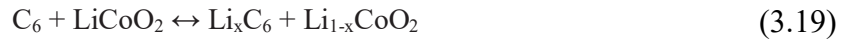
- Lityum nikel oksit (LiNiO_2)
- Lityum demir fosfat (LiFePO_4)
- Lityum sülfür (Li_2S)
- Lityum kobalt oksit (LiCoO_2)
- Lityum mangan oksit (LiMn_2O_4)

Lityum iyon hücreler, lityum iyonlarının elektrot malzemelerinin kristal yapısına nüfuz etmesine dayanan “araya girme” (interkalasyon) mekanizması ile çalışmaktadır. Deşarj sırasında, negatif elektrotta serbest halde bulunan Li^+ iyonları elektrolit aracılığıyla pozitif elektrotun kristal yapısına girerler. Bu süreçte lityum iyonları, genellikle karbon atomlarının katmanlı yapısı arasına yerleşir; LiCoO_2 ise en yaygın kullanılan katot malzemelerinden biri olarak bu yapıya örnek teşkil eder.

LiCoO_2 diğer katot malzemelerinden üstün bir özelliği vardır. Bu da yapısının katmanlı olmasıdır. Örneğin, üç boyutlu yapıya sahip olan LiFePO_4 bulunmaktadır. Bu tür malzemelerde, Şekil 3.9’da gösterildiği üzere, kristal yapıdaki gözeneklere yerleşerek enerji depolama sürecini gerçekleştirirler.



Şekil 3.10: Reaksiyon akış şeması ve yapısı.



Toplam gerçekleşen tepkime eşitlik 3.19 gösterildiği şekildedir. Eşitlik 3.19’da yer alan x parametresi, her bir karbon atomunun yapısına giren Li^+ iyonlarının molar oranını ifade etmekte olup, 0 ile 1 arasında değişen bir değerdir.

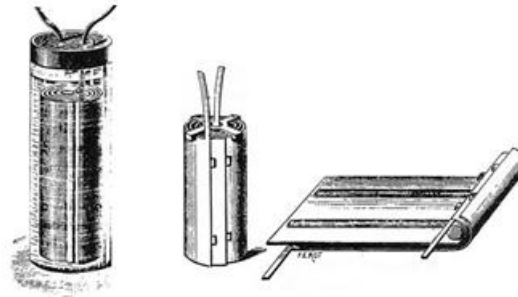
3.3.6. Kurşun Asit Bataryalar (LABs)

Arkeolog Wilhelm König tarafından 1936 yılında Bağdat yakınlarında bir kil çömlek bulunmuştur. König, çömleği içerisi sirke ile doldurulmuş, içerisindeki bakır bir silindir ve bu silindir içerisine sabitlenmiş bir demir çubuk beraberinde bulması sebebiyle, buluntunun antik çağlarda kullanılmış voltaik bir pil olduğu yönünde spekülasyon iddialar ortaya atmıştır. [König, 1938]. Bu buluntu, bilinen voltaik pil olarak kabul edilmektedir [Buchmann, 2001].



Şekil 3.11: Bağdat çömleği.

Şarj edilebilen piller arasında en yaygın ve en eski olan Kurşun-asit akülerdir. Gaston Plante tarafından 1860 yılında Kurşun-asit aküler ilk kez kullanılmıştır [Plante', 1860]. Bu yıllarda, Fransız doktor ve elektrokimyacı Raymond Gaston Plante, beze doladığı kurşundan yapılmış elektrotları daha sonra H_2SO_4 içeren elektrolitine koyarak bir batarya tasarlamıştır. Tudor, kurşun plaklara ızgara şekli vererek bunları aktif madde ile kaplamıştır. Bu aktif maddeyi kurşunu oksit tozu haline getirerek elde etmiştir [Bode, 1977].

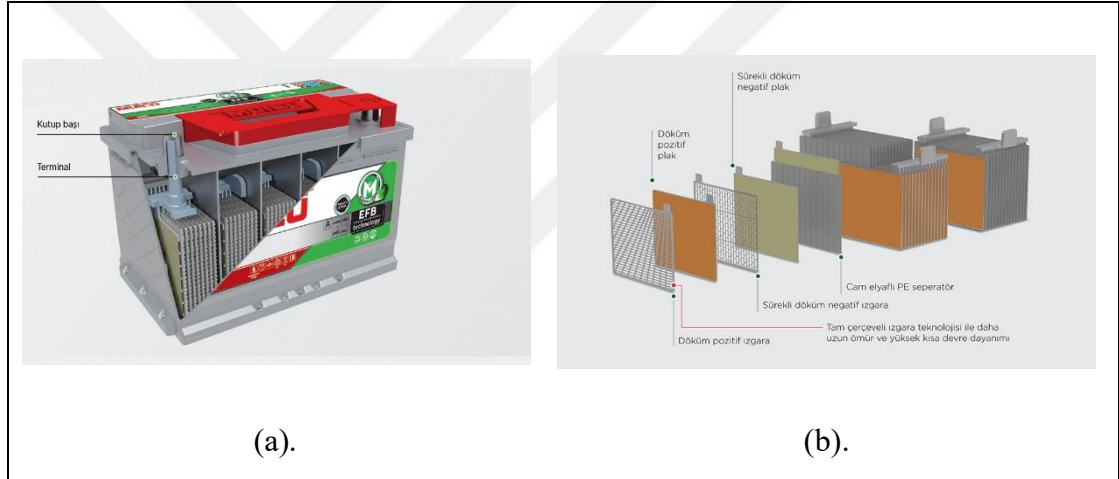


Şekil 3.12: Silindir biçimindeki piller ve folyo.

Başlıca temiz ve alternatif enerji kaynakları denilince, elektrokimyasal temelli enerji kaynaklar aklımıza gelir. Genel olarak kurşun-asit aküler birbirine benzer ve birçok hücreden oluşur. Kurşun asit akülerde bu enerji dönüşüm süreci iki temel adımdan oluşur: Elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi *şarj*, kimyasal enerjinin tekrar elektrik enerjisine dönüştürülmesi ise *deşarj* olarak adlandırılır [Jung, 2015]

3.3.6.1. Kurşun asit Bataryaları Oluşturan Elemanlar

Temel yapı ve bileşenleri büyük ölçüde birbirine benzer birçok çeşit kurşun asit bataryalar vardır. Tipik bir kurşun asit akü; *elektrolit, negatif elektrot, pozitif elektrot, kutup çıkışı, separator, kutu kapağı, gaz buşonları* ve gibi parçalardan oluşur. Bu bileşenler, akünün enerji depolama ve iletim işlevlerini yerine getirmesini sağlar.



Şekil 3.13: Kurşun asit bataryanın bileşenleri [web 1].

3.3.6.1.1. Anot (Pozitif ızgara ve Plaklar)

Pozitif elektrot, yani anot kısmı, yani akımın harici devreye aktarıldığı kısımdır. Bu bölüm genellikle saf kurşun veya kurşun-antimon, kurşun-kalsiyum gibi alaşımlardan yapılan ızgaralar ile oluşturulur. Bu ızgaraların üzerine pozitif aktif madde (genellikle kurşun oksit, PbO) sıvanarak pozitif plaklar elde edilir. Akü üretimi sırasında uygulanan formasyon işlemi sonucunda, bu pozitif aktif madde kimyasal reaksiyona girerek kurşun dioksit (PbO_2) dönüşür. Kurşun dioksit, akü çalışırken enerji üreten temel bileşendir

3.3.6.1.2. Katot (Negatif Izgara ve Plaklar)

Bu plaklar, kurşun asit akülerin katot kısmını, yani negatif elektrotlarını oluşturmaktadır. Negatif plakların ızgaraları da pozitif plaklarda olduğu gibi genellikle saf kurşun ya da kurşun-antimon, kurşun-kalsiyum gibi alaşımlardan üretilir.

Izgaraların üzerine negatif aktif madde (genellikle kurşun oksit) sıvanır ve ardından plaklar formasyon işlemine tabi tutulur. Bu işlem sonucunda aktif madde, süngerimsi kurşuna (Pb) dönüşür. Süngerimsi yapı, elektrokimyasal reaksiyonlar için geniş yüzey alanı sağlar ve akünün yüksek verimli çalışmasına katkıda bulunur.

3.3.6.1.3. Elektrolit

Kurşun asit akülerde elektrolit olarak genellikle %30-40 derişiminde sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanılır. Elektrolit, pozitif ve negatif plaklar arasında iyonların taşınmasını sağlayarak, şarj ve deşarj işlemleri sırasında kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ortamı oluşturur. Deşarj sırasında, sülfürik asitteki sülfat (SO_4^{2-}) iyonları hem pozitif (PbO_2) hem de negatif (Pb) plaklarla reaksiyona girerek kurşun sülfat ($PbSO_4$) oluşturur. Bu süreçte elektrolit içindeki sülfat iyonlarının miktarı azalır, su miktarı artar ve böylece elektrolit yoğunluğu düşer. Şarj sırasında ise bu reaksiyon tersine döner; kurşun sülfat tekrar PbO_2 ve Pb'ye dönüşür, böylece sülfat iyonları tekrar elektrolite geçer ve elektrolit yoğunluğu artar

3.3.6.1.4. Separatör

Batarya içerisindeki elemanlar (pozitif ızgara ve negative ızgara gibi) birbirine değerse kısa devre yapar. Bunu önlemek için batarya içersine; Cam elyaf, kauçuk PVC, gibi değişik malzemelerden yapılan seperatörler konulur. Bazı akü çeşitlerinde AGM Seperatör gibi asidi bünyesinde tutarak, absorblayarak hem asidin tutunmasını ve dökülmesini önleyerek susuz akü özelliği kazandırır. Hem plakların kısa devre yapmasına mani olur hem de elektronların geçişine izin verir [Tombul, 2005].

3.3.6.1.5. Akü Kutup Terminali

Kutup başları, kutup terminalleri, elektrikli cihazlara veya sistemlere elektriksel bağlantısını sağlayan önemli bileşenlerdir.

Temel Özellikleri: *Pozitif kutup başı (+)*: Pozitif plakların bağlandığı uçtur. *Negatif kutup başı (-)*: Negatif plakların bağlandığı uçtur. Genellikle kurşun, kurşun alaşımları veya korozyona dayanıklı metallerden yapılır. Akım taşıma kapasiteleri yüksek olmalıdır çünkü marş gibi uygulamalarda anlık yüksek akımlar geçebilir. Şekil ve boyutları, kullanılan araç veya cihaz standardına göre değişiklik gösterebilir (örneğin DIN, SAE normları). [Tombul, 2005].

3.3.6.1.6. Kapaklar ve Batarya kutusu

Akülerin içindeki elemanları muhafaza eden 6 gözlü bu yapıya *akü kutusu* denir ve oldukça önemli bir görev üstlenir. Eskiden *ebonit* (*sertleştirilmiş kauçuk*) kullanılırdı. Ebonit, sülfürik asit gibi agresif kimyasallara karşı dayanıklıydı, ancak ağır ve kırılıyordu. Günümüzde yerini sert plastik (genellikle polipropilen veya ABS) malzemeler almıştır. Bu malzemeler asit ve kimyasallara karşı dirençlidir. Yüksek mekanik dayanım sunar. Sızdırmazlık sağlar. Isıya ve darbelere dayanıklıdır. Daha hafif ve üretimi daha ekonomiktir [Tombul, 2005].

Ayrıca modern akü kutuları, gaz buşonları, basınç tahliye kanalları ve gözlem pencereleri gibi ilave güvenlik ve kontrol unsurları içerebilir. Bu da akülerin güvenli çalışmasını ve bakımını kolaylaştırır [Tombul, 2005].

3.3.6.1.7. Gaz Buşonları

Kurşun asit aküler, kimyasal yapıları gereği belirli miktarda hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) gazı açığa çıkarırlar. Bu gazların hücre içerisinde birikmesi, iç basıncın artmasına ve dolayısıyla patlama riskine neden olabilir. Bu durumu önlemek amacıyla, akü içerisinde oluşan gazların güvenli bir şekilde dış ortama aktarılmasını sağlayan gaz buşonları kullanılmaktadır. Söz konusu buşonlar, yalnızca gaz tahliyesini sağlamakla kalmaz; bazı tasarımları, açığa çıkan gazın bir kısmını yoğunlaştırma işlevi de görür. Ayrıca, yangın güvenliği açısından önemli olan bazı modeller, dış ortamdan akü içerisine alev girişini engelleyecek biçimde yapılandırılmıştır [Tombul, 2005].

3.3.6.2. Kurşun Asit Bataryanın Çalışma Mekanizması

Bu bataryalarda negatif elektrot görevini süngerimsi sıfır değerlikli (Pb^0) ve pozitif elektrot görevini (+4) değerlikli $Pb^{(4+)}$ (PbO_2) üstlenir. Sülfürik asit (H_2SO_4) ise iletken

ortam görevini üstlenir. Pozitif plakaların üretirken birçok aşama vardır. Hamur hazırlanması ızgaraya sıvanması ve kurutma ve kür işlemidir. Bu hamur hazırlanırken hamur katkıları, elyaflar, baryum sülfat, aktif karbon, belirli bir yoğunlukta sülfürik asit, su ve çeşitli bağlayıcılardan oluşan bir hamur şeklindedir. Bu karışımda yer alan kurşun oksit, saf kurşunun tambur tipi fırınlarda kontrollü hava ortamında oksitlenerek ince toz formuna getirilmesiyle elde edilir. Aktif madde, ızgaraya uygulandıktan sonra PbO formunda olan plaklar, “formasyon” olarak adlandırılan, elektrokimyasal olarak kurşun dioksite (PbO_2) dönüştürülür ve pozitif elektrotun aktif yapısı oluşturulur.

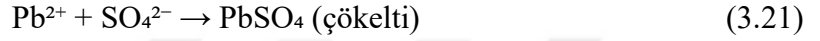
Negatif plakalar ise yine kurşun oksit, genleştirici katkı maddeleri (örneğin karbon siyahı, baryum sülfat), sülfürik asit ve su içeren bir karışım ile hazırlanır. Aynı formasyon prosesi bu plakalar için de uygulanmakta olup, bu işlem sonucunda negatif aktif madde süngerimsi kurşun (Pb) formuna indirgenerek negatif elektrotu teşkil eder.

Pozitif ızgaraya uygulanan aktif madde tabakası, sıvanma işleminden sonra kürleme (curing) aşamasına tabi tutulur. Bu süreçte ortam sıcaklığı, bağıl nem ve kürleme süresi gibi parametreler, oluşan kurşun dioksitin (PbO_2) kristal yapısını ve gözenek (por) morfolojisini doğrudan etkilemektedir. Kürleme koşullarına bağlı olarak, PbO_2 iki farklı kristal fazda oluşabilir: ortorombik yapıya sahip α - PbO_2 ve tetragonal yapıya sahip β - PbO_2 . Her iki kristal faz da tam anlamıyla kararlı yapılar değildir ve genel olarak PbO_x şeklinde ifade edilir. Buradaki x değeri, 1,85 ile 2,05 arasında değişmekte olup kurşun dioksitin oksijen içeriğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [Liu vd., 2012]

Pozitif plakanın negatif plakaya kıyasla daha hızlı yıpranmasının ve akım kaynağı olarak görev yapmasının temel nedeni, oksidasyon reaksiyonlarının bu plaka üzerinde gerçekleşmesidir. Düşük akımla, kapasitenin yirmide biri oranında gerçekleştirilen deşarj işlemleri sırasında, eğer hücre gerilimi hücre başına 1,75 V'un altına düşerse, bu ileride kapasite kayıplarına neden olacak geri dönüşümsüz olan, büyük tanecik yapıları kurşun sülfat oluşumuna neden olacaktır. Bu iri kurşun sülfat kristalleri elektrot yüzeyine tutunarak şarj ve deşarj döngülerine katılamaz hale gelir. Bunun sonucunda aktif madde kaybı oluşur, elektrolitteki sülfat iyonlarının tüketilmesiyle birlikte asit yoğunluğu azalır, iç direnç yükselir ve akünün terminal geriliminde düşüş meydana gelir [Tombul, 2005].

3.3.6.2.1. Pozitif Elektrot Reaksiyonları

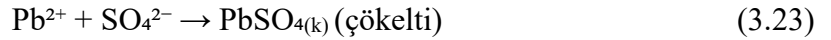
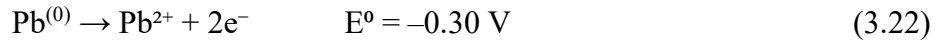
Kurşun-asit akülerde pozitif elektrot (anot) üzerinde gerçekleşen deşarj tepkimesi, kurşun dioksitin (PbO_2) sülfürik asit ortamında indirgenmesiyle gerçekleşir. Bu süreç eşitlik 3.20'deki yarı-reaksiyonla ifade edilir. Ardından, oluşan Pb^{2+} iyonları elektrolitteki sülfat iyonları (SO_4^{2-}) ile reaksiyona girerek çözünmeyen kurşun sülfat (PbSO_4) bileşiğini oluşturur.



Eşitlik 3.20 ve 3.21'deki reaksiyonlar, kurşun-asit akünün deşarjı sırasında pozitif elektrot üzerindeki temel dönüşüm mekanizmasını oluşturur.

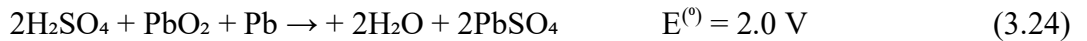
3.3.6.2.2. Negatif Elektrot Reaksiyonları

Kurşun-asit akülerde negatif elektrot (katot) üzerinde gerçekleşen deşarj tepkimesi, süngerimsi kurşunun (Pb^0) yükseltgenmesi ile başlar. Eşitlik 3.22 ve 3.23'deki reaksiyon şu şekilde ifade edilir. Oluşan Pb^{2+} iyonları, elektrolit içerisindeki sülfat iyonları (SO_4^{2-}) ile birleşerek çözünmeyen kurşun sülfat (PbSO_4) oluşturur.



Toplam Hücre Reaksiyonu:

Pozitif ve negatif elektrotlardaki yarı-reaksiyonların toplamı ile kurşun-asit akünün tam deşarj reaksiyonu eşitlik 3.24'teki gibi tanımlanır.



Eşitlik 3.24'teki reaksiyon sırasında, elektrotlar üzerinde çözünmeyen PbSO_4 tabakası oluşurken, elektrolit içerisindeki sülfürik asit tüketilir ve su (H_2O) meydana gelir. Böylece, hücre gerilimi azalır ve enerji kimyasal formda depolanmış olur.

3.3.6.3. Kurşun-Asit Akülerde Deşarj ve Şarj Süreçleri

Eşitlik 3.21, 3.23'te verilen elektrokimyasal tepkimelerden anlaşılacağı üzere, deşarj işlemi sırasında hem pozitif hem de negatif elektrot yüzeyinde çözünmeyen kurşun sülfat (PbSO_4) oluşur. Bu süreçte, sülfürik asit (H_2SO_4) elektrolitinde bulunan sülfat iyonları tüketildiği için, elektrolit derişimi giderek azalır.

Şarj işlemi ise, bu kimyasal reaksiyonların ters yönde gerçekleşmesini sağlar. Ancak bu işlemin sağlanabilmesi için, aküye dışarıdan hücre geriliminin üzerinde bir ters yönde potansiyel uygulanması gerekir [Torlak, 2001].

Şarj sırasında oluşan PbSO_4 bileşikleri yeniden Pb (negatif elektrot) ve PbO_2 (pozitif elektrot) formlarına dönüşürken, sülfürik asit yeniden elektrolit ortamına salınır ve böylece asit derişimi artar.

Tepkimelerden de anlaşılacağı üzere, sülfürik asit derişimi hücre gerilimi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Elektrotlar arasında oluşan potansiyel fark, yani hücre gerilimi, eşitlik 2.32'de gösterildiği gibi iki yarı hücrenin potansiyellerinin toplamı ile belirlenir. Bu potansiyel farkı teorik olarak yaklaşık 2,0 V civarındadır.

$$V = V_p - V_n = 1.74 - (-0,7) \quad (3.25)$$

3.3.6.3.1. Şarj Süreci

Şarj işlemi sırasında aküye harici bir enerji kaynağı aracılığıyla akım uygulanarak, deşarj esnasında oluşan kimyasal ürünler yeniden aktif malzemelere dönüştürülür. Bu süreçte meydana gelen başlıca değişimler şunlardır:

- Pozitif plakalar üzerindeki kurşun sülfat (PbSO_4), oksidasyon yoluyla kurşun dioksit (PbO_2) formuna dönüşür.
- Negatif plakalar üzerindeki kurşun sülfat (PbSO_4), indirgenerek süngerimsi kurşun (Pb) hâlini alır.

- c) Her iki plaka üzerindeki sülfat iyonlarının tekrar elektrolite geçmesi nedeniyle, sülfürik asit (H_2SO_4) derişimi artar ve buna bağı olarak elektrolit yoğunluğu yükselir.
- d) Şarj işlemi ilerledikçe hücre içi potansiyel farkı artar; dolayısıyla akü gerilimi yükselir.
- e) Şarjın ileri safhalarında, özellikle gerilim hücre başına 2,4 V'u aştığında, suyun elektrolizi başlar ve hidrojen (H_2) ile oksijen (O_2) gazı çıkışı gözlenir (gazlanma olayı).

3.3.6.3.2. Deşarj Süreci

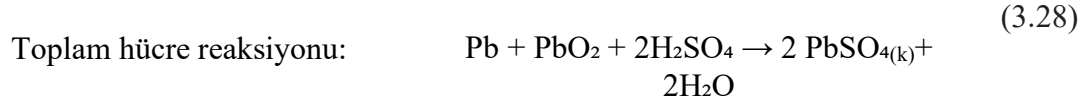
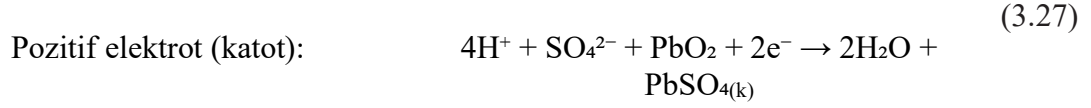
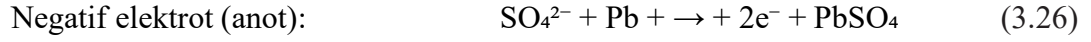
Deşarj sırasında, kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu süreçte aşağıdaki dönüşümler gerçekleşir:

- a) Pozitif plakalar üzerindeki aktif madde olan kurşun dioksit (PbO_2), indirgenerek kurşun sülfata ($PbSO_4$) dönüşür.
- b) Negatif plakalar üzerindeki sünger kurşun (Pb), oksidasyonla kurşun sülfata ($PbSO_4$) dönüşür.
- c) Plakalarda $PbSO_4$ oluştuğundan dolayı sülfat iyonları elektrolitten çekilir ve bunun sonucunda sülfürik asit derişimi azalır; elektrolit yoğunluğu düşer.
- d) Deşarj ilerledikçe hücre potansiyeli azalır; bu nedenle akü voltajı kademeli olarak düşer.

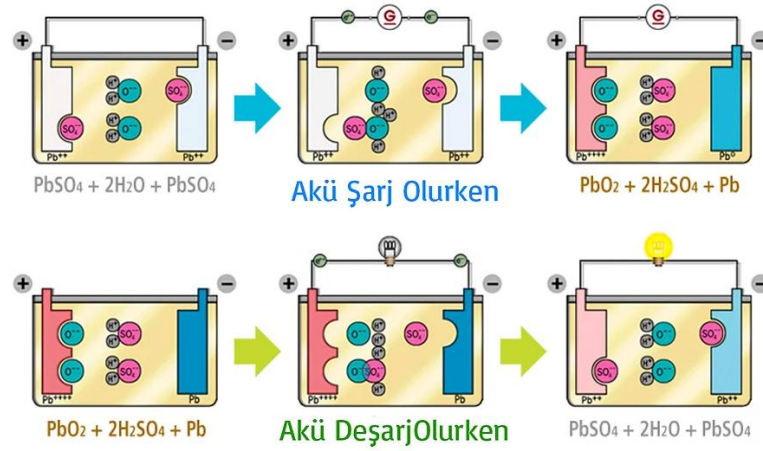
3.3.6.4. Kurşun-Asit Akülerde Şarj ve Deşarj Süresince Gerçekleşen Kimyasal Tepkimeler

Kurşun-asit akülerde enerji dönüşümü, pozitif ve negatif elektrotlarda gerçekleşen tersinir kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Şarj ve deşarj süreçleri sırasında meydana gelen bu reaksiyonlar hem elektrot malzemelerinin dönüşümüne hem de elektrolit bileşiminin değişimine neden olmaktadır. Bu süreçlere ilişkin temel elektrokimyasal tepkimeler, Şekil 3.14'te şematik olarak sunulmuştur.

Deşarj işlemi sırasında:



Şarj işlemi sırasında bu reaksiyonlar ters yönde gerçekleşir. Bu plakalar üzerinde kurşun sülfat (PbSO_4) birikmektedir. Bütün süreç boyunca elektrolit içerisindeki sülfürik asit (H_2SO_4) miktarı azalmaktadır. Şarj süreciyle birlikte, kurşun sülfat yeniden aktif malzemelere dönüştürülür ve elektrolit yoğunluğu artar. Bu redoks döngüsü, kurşun-asit akülerin enerji depolama ve geri verme kapasitesinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 3.14: Akülerde şarj/deşarj oluşumu.

3.3.6.5. Farklı Akü tipleri ve Uygulama Yerleri

İçerdikleri elektrolit cinsine bağlı olarak temel olarak iki gruba ayrılmaktadır: ıslak tip aküler ve kuru tip aküler. *Kuru tip aküler*, aynı zamanda emniyet subaplı aküler olarak da adlandırılmakta olup; elektrolitlerin yapılarına göre iki alt gruba ayrılırlar: Absorbed Glass Mat (AGM) tipi aküler ve jel tipi aküler [Liu vd., 2012].

3.3.6.5.1. Islak Tip Aküler

Bütün plakaların (H₂SO₄) elektrolit içerisine batırılmasıyla oluşturulan sulu akülerdir. Aküde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda iç basınç artar. Burada su belirli bir oranda hidroliz olmaktadır. Bu hidroliz gazları dışarı atıldığından, su azalır, sülfürik asidin yoğunluğu artar. Suyun eksikliğini tamamlamak için ilave yapılması gerekir. Bu yüzden belirli zamanlarda su seviyesinin kontrol edilmesi gerekir. Bu yüzden aküler üzerine çeşitli özellikte göstergeler konulmaktadır [Jung vd., 2015].

3.3.6.5.2. Kuru tip Bakımsız aküler

Kuru tip akülerde buşonlar bulunmaktadır. Bu buşonlar gaz basıncı ile açılıp kapanabilen subapları vardır. Bu subaplar aküde biriken gazların atılmasını sağlarken, aynı zamanda oksijen çevrimi mekanizmasıyla elektrolitin yoğunluğu ve miktarının sabit kalmasına olanak tanır [Fouache vd., 1997].

Kapalı sistem yapısına sahip bu akülerde oksijen dışarı çıkmaz; Reaksiyon esnasında oluşan hidrojen iyonu ile oksijen iyonu ile tepkimeye girer ve su ürün olarak çıkar. Su ve sülfürik asit eklenmesi gerekliliği ortadan kalkar [Rand, 2004].

VRLA akülerde şarj esnasındaki oksijen çevrimi Eşitlik 3.29 ve 3.30'da gösterilmiştir. Oluşan oksijen, negatif plaktaki kurşun ile reaksiyona girerek PbO oluşturur.



Daha sonra Kurşun oksit ile sülfürik asidin reaksiyonundan ürün olarak kurşun sülfat çıkar. (Eşitlik 3.31 ve 3.32) Kurşun sülfat indirgenerek, Pb⁽⁰⁾ dönüşür. Bu denklemde tekrar elektrolit oluşur.



Toplam oksijen reaksiyonu ise Eşitlik 3.33'te verilmiştir:



Sülfürik asit füme silika ile ya da diğer silika katkılarıyla vizkoz bir elektrolit oluşturulur. Bu akülerde susuz akü diye adlandırılır. Dış muhafazası kırılmış olsa da akü görevini belli oranda yapmaya devam eder. Bu akülerin çevrim ömürleri oldukça fazladır. Elektrolit bu akülerde oldukça katı olduğu için akü içerisinden akma devrilme farklı konumda yerleştirmede sıkıntı olmamaktadır. Elektrolit akma dökülme problem yoktur. Sabit tesislerde UPS sistemlerinde güneş panellerinde depolama amaçlı çok kolay kullanılır.

Diğer kuru akü çeşidi ise (Absorbed Glass Mat) AGM'dir. Bu akü cinsinde elyaf bir separatör kullanılmaktadır. Bu elyaf separatörün görevi asidi bünyesinde tutmaktır. Bu sayede elektrolit sıvı halde bulunmamaktadır. AGM aküler, yüksek sayıda çevrim döngüsüne ve derin şarja dayanıklıdır.

Yüksek akım gerektiren durumlarda, Start-Stop Aküleri gibi, marş gerektiren otomotiv uygulamaları gibi durumlarda AGM aküler daha yüksek performans verir. Çevrim rumları karşılaştırıldığında sabit tesisi gibi uygulamalarda sadece depolama amaçlı kullanılan durumlarda jel akülerin çevrim durumları daha yüksek olduğu için Jel aküler tercih edilir.

Jel aküler ısınmaya dayanıklı oldukları için AGM akülerden daha dayanıklıdır. Jel aküler kendi kendine deşarj olma açısından diğer akülere oranla yine daha avantajlıdır. Geri dönen gaz oranı jel akülerde %85–95 arasında değişirken, AGM akülerde bu oran %97'ye ulaşmaktadır [**Buchmann, 2011**].

3.3.6.5.3. Marş Aküsü

Starter akü olarak da bilinmektedirler. Marş motoruna ilk hareketi vermek için kullanılan akülerdir. Diğer akülere göre daha yüksek marş gücüne sahiptirler. Genellikle 6 ve 12 voltluk gerilim gerektiren araçlarda kullanılırlar. Başlıca otomobil, motosiklet, kamyon, iş makineleri ve deniz araçları gibi kısa sürede yüksek akım ihtiyacı olan uygulamalarda tercih edilmektedirler [Crompton, 2000].

3.3.6.5.4. Sabit Tesis Aküleri

Sanayi ve sabit tesislerde enerji kesintisi durumlarında sistemi beslemek amacıyla kullanılmaktadır. Az bakım gerektiren yapılarıyla, 2 voltluk hücreler halinde istenilen gerilim seviyesine göre üretilerek, uzun süre sabit akım sağlayabilmektedirler. Kullanım alanları arasında ulaşım, enerji santralleri, haberleşme sistemleri ve güneş enerjisi pilleri gibi kesintisiz güç gerektiren uygulamalar yer almaktadır. Bu aküler düşük akımla şarj edilmekte ve uzun ömürlü performans sergilemektedirler [Crompton, 2000].

3.3.6.5.5. Forklift Aküleri

Traksiyoner aküleri olarak da bilinir. Genellikle taşıma araçlarında, indirme, yük kaldırma gibi güç isteyen uygulamalarda kullanılır. Taşıma araçlarında, mobil yük kaldırma araçlarında sıklıkla kullanılır. İstenilen boyut ve ebatla özel olarak üretilmektedir. Hücrelerin seri bağlanarak istenilen voltaj ve güç değerleri ulaşmak mümkündür [Crompton, 2000].

3.3.6.6. Batarya Türlerinde Karşılaşılan Hatalar

Batarya teknolojisinde önemli gelişmeler olmasına rağmen, bazı temel problemler hala çözülememiştir. Kurşun asit aküleri etkileyen bu sorunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

3.3.6.6.1. Plak Deformasyonu

Plak deformasyonu kullanım ömrü, çevrim sayısı, maliyetleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır [Warlimont vd., 2005]. Korozyona yol açan çeşitli mekanizmalar bulunmakla birlikte, bunlar genel olarak üç ana faktör altında toplanabilir: akü voltajı, asit derişimi ve sıcaklık. Yüksek voltaj ve asit derişimi korozyon hızını artırırken, yüksek sıcaklık da korozyon sürecini hızlandıran önemli bir etkindir [Brik vd., 2008].

Özellikle şarj esnasında pozitif ızgaraların yüksek voltajda tutulması, korozyon riskini artırmaktadır. Bu nedenle, yüksek korozyon direncine sahip pozitif ızgaralar elde etmek amacıyla farklı elementlerin karışımından oluşan alaşımlar tercih edilmektedir. [May vd., 2018].

Kurşun oksitlenerek kurşun dioksite (PbO₂) dönüşmektedir. Eşitlik 3.34'te

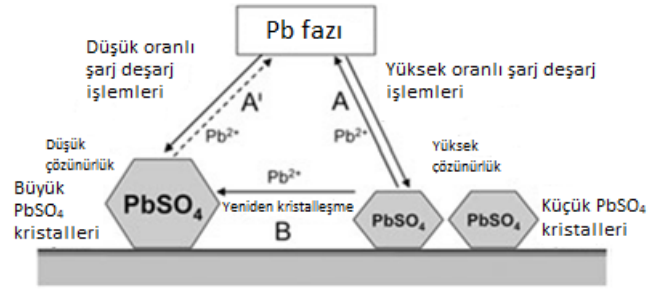


Plaklar içerisindeki deformasyon reaksiyon süresince istenmeyen durumdur. Bu durum oldukça yavaş gerçekleşen reaksiyondur ve zamanla ilerlemektedir. Bu yavaşlığın sebebi, PbO₂'nin ince bir katman tabakasıdır. Bu deformasyonlar plak içerisinde delikler, gözenekler, çatlaklar gibi hasara sebep olmaktadır [Yang vd., 2016].

3.3.6.6.2. Kurşun Sülfat Oluşumu

Akünün bütün çevrim ömrü boyunca negatif plakta bulunan Pb $\rightleftharpoons$ PbSO₄ dönüşüp tekrar Süngerimsi kurşuna dönmektedir. Bu esnada kurşun sülfat taneleri oluşup tekrar geriye dönmektedir. Ancak akü uzun süre düşük şarj seviyesinde tutulur ve uygun şekilde kullanılmazsa, kurşun sülfat kristalleri büyüyerek iri taneli olarak plak yüzeyine yerleşir [Brik vd., 2008].

İri taneli yüzeyde kalan bu moleküller elektron geçiş sürecini engelleyerek hücrenin iç direncin artmasına sıcaklığın yükselmesine ve kapasite kaybına yol açmaktadır [May vd., 2018].



Şekil 3.15: Negatif plaktaki sülfatlaşma döngüsü.

Akünün çevrim reaksiyonu sonucunda plak yüzeyinde ince taneli kristaller birikmeye başlar. Küçük taneli bu kristallerin reaksiyona tekrar katılmaları daha kolaydır. Küçük taneli yapılar iri tanelerin oluşmasını kolaylaştırır. İri taneli kristallerin yeniden reaksiyona katılmaları oldukça zordur. Ve bunlar zamanla plak yüzeyinde toplanmaya başlar. Bu birikme elektron geçişine mâni olacağı için şarj deşarj verimini olumsuz etkileyecektir [Yang vd., 2016].

3.3.6.6.3. Elektrolitin Faz Ayrışması

Çevrim döngüleri sırasında elektrolitin dağılımı homojen olmayıp, iyonların sudan daha yoğun olması nedeniyle akünün alt kısmında bir elektrolit tabakası oluşmaktadır [Yang vd., 2016]. Ayrıca, kurşun sülfat kristallerinin birikimi aktif madde miktarını azaltmakta ve bu durum akünün mevcut kapasitesinde düşüşe yol açmaktadır [Yahmadi vd., 2016].

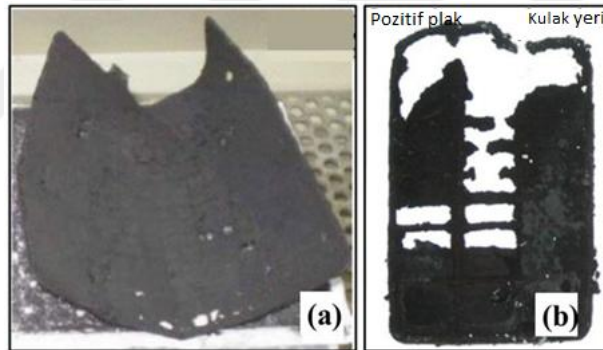
3.3.6.6.4. Plak Hamurunun Bozunması

Kurşun-asit akülerde performans kaybının temel nedenlerinden biri plak hamurunun bozunmasıdır. Bu durum, plakalar üzerindeki aktif madde uyumsuzluğunu artırmakta ve özellikle şarj-deşarj döngüleri sırasında gözlemlenen partikül gevşemeleri, iletkenlik kaybına neden olmaktadır [Yahmadi vd., 2016]. Gevşeyen ve elektriksel temasını kaybeden partiküller, elektrokimyasal reaksiyonlara katılamamakta; böylece plakaların etkin yüzey alanı azalmaktadır. Bu partiküller zamanla plak yüzeyinden ayrılarak akü tabanına çökülmekte ve burada birikerek fiziksel tıkanmalara veya kısa devre riskine sebep olmaktadır [Brik vd., 2008].

Şekil 3.14’te, bu durumu görsel olarak açıklamakta olup, pozitif plaklarda meydana gelen aktif madde dökülmeleri ve bunun sonucunda oluşan tortu tabakalarını göstermektedir [Yang vd., 2016]. Bu tür yapısal bozulmalar, özellikle derin çevrim uygulamalarında daha belirgin hâle gelir.

Pozitif plaklardaki bu tür gevşemeleri engellemek amacıyla, aktif madde pastasında tetrabazik kurşun sülfat ($4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oranı artırılmaktadır. Tetrabazik yapı, üç boyutlu kristal yapısı sayesinde daha güçlü bir mekanik bağ oluşturur ve bu sayede aktif madde daha kararlı bir yapıya kavuşur. Bu hedef doğrultusunda plaklar, yüksek yoğunluklu aktif madde ile sıvanarak daha sıkı ve dayanıklı bir yapı kazandırılmaktadır [May vd., 2018].

Bu iyileştirme, özellikle yüksek sıcaklık, yüksek akım veya sık çevrim koşullarında çalışan VRLA ve jel tipi akülerde uzun ömür ve kararlılık açısından kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, yüksek tetrabazik oranlar optimum değeri aşarsa iletkenliği azaltabileceği için, bu oranların dikkatli şekilde optimize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 3.16: Plak hamuru dökülmesi.

3.3.6.6.5. Genişleyen ızgaralar

Kurşun-asit akülerde hem pozitif hem de negatif aktif maddelerin fiziksel olarak tutulduğu, hem de elektrokimyasal reaksiyonlar için gerekli elektriksel iletimin sağlandığı temel yapısal bileşenleri ızgaralardır. Bu ızgaralar, aktif maddenin desteklenmesinde mekanik taşıyıcı görev görürken aynı zamanda akım toplayıcı olarak da işlev görmektedir.

Pozitif plakalarda şarj sırasında oluşan başlıca korozyon ürünü PbO_2 (kurşun dioksit), metalik kurşuna göre daha büyük bir özgül hacme sahiptir. Bu hacim farkı, zamanla

ızgara yapısında mekanik genleşmeye ve dolayısıyla deformasyona yol açmaktadır. Hacimsel genişleme, ızgarada iç gerilme oluşturarak yapısal bozulmaları ve çatlak oluşumlarını tetiklemekte; bu da korozyon hızını daha da artırmaktadır [Warlimont vd., 2005].

Izgara büyümesi (grid growth), ızgara ile aktif malzeme arasındaki fiziksel ve elektriksel temasın bozulmasına neden olur. Bu bozulma sonucunda, plakaların iç direnci artar ve akünün kapasitesi azalır. Bu nedenle ızgarada kullanılan alaşım tipi, akünün uzun ömürlü performansı açısından kritik öneme sahiptir.

Geleneksel olarak kullanılan kurşun-antimon (Pb-Sb) alaşımları, yüksek çekme dayanımına sahip olmaları nedeniyle ızgara büyümesine karşı daha dirençlidir. Ancak bu alaşımlar yüksek su kaybına neden oldukları için düşük bakım gerektiren VRLA (valf regülasyonlu kurşun-asit) akülerde tercih edilmezler [May vd., 2018].

Bu bağlamda, ızgara alaşımı seçiminde hem mekanik dayanım hem de elektrokimyasal denge göz önünde bulundurulmalı; ayrıca uygulama alanına özgü ısı ve çevrim koşulları dikkate alınarak uygun malzeme kombinasyonu belirlenmelidir.

4. MALZEME ve YÖNTEM

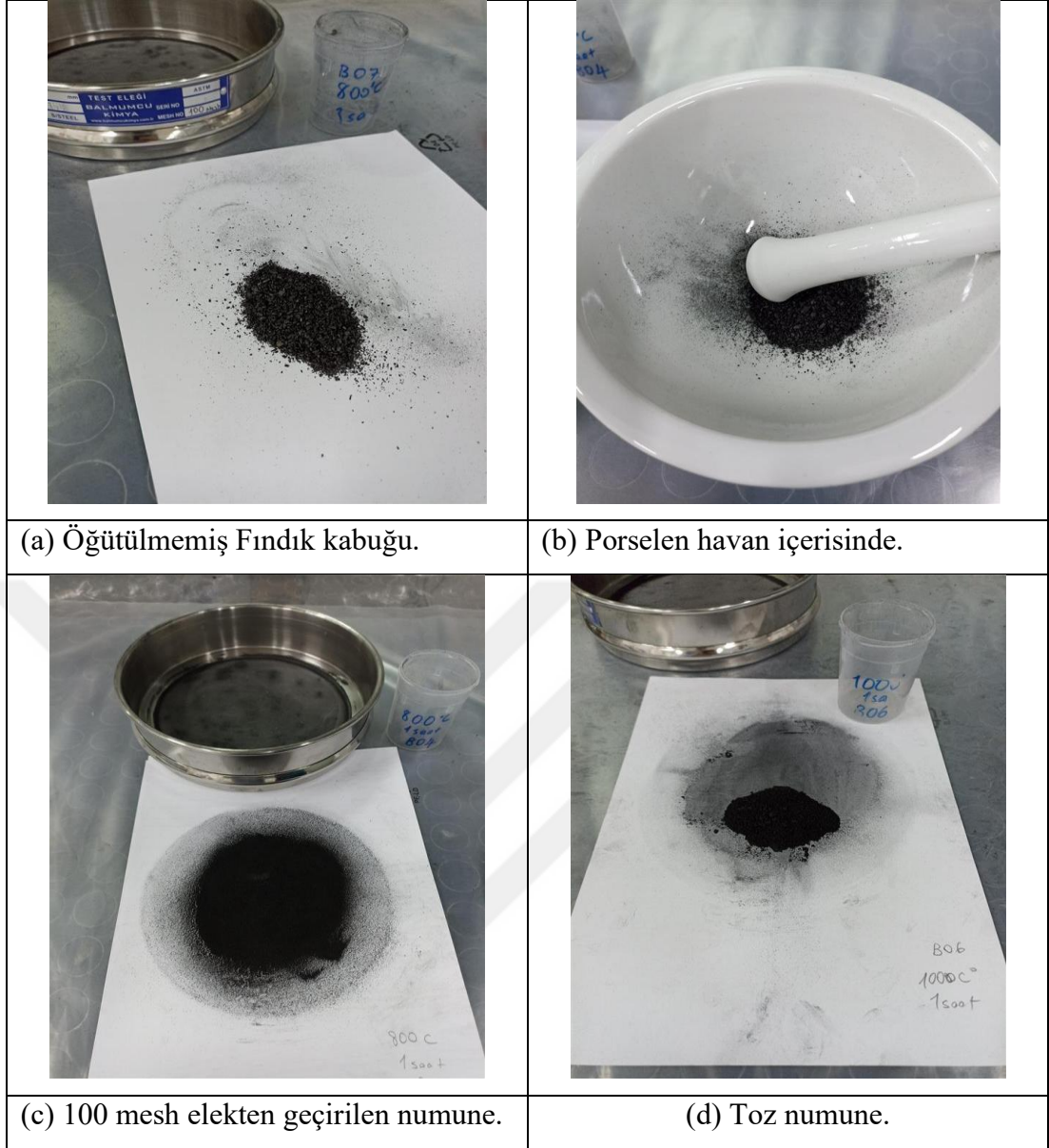
4.1. Karbonlaştırılmış Fındık Kabuğu Eldesi

Numune fındık kabukları ince parçalar haline gelecek şekilde öğütülmüştür. Yaklaşık 25 gram numune hassas terazide tartılarak çalışılmıştır. Numune 38 mm'lik Kuvars tüpüne yerleştirilmiştir. Deney sıcaklığı dijital kontrol paneliyle kontrol edilmiştir. Reaktör ayarlanan sıcaklığa geldikten sonra işleme başlanmıştır. Taş yünü yataklama malzemesi amacıyla kullanılmıştır. Azot gazı sürükleyici gaz olarak kullanılmıştır. Debimetre gaz akış hızı ayarlanıp reaktöre gönderilmiştir. Dışarı atılan Buharlar sıvılaştırılarak toplama kabına gönderilmiştir. Tahliye hortumu ile sıvılaşmayan diğer ürünler dış ortama atılmıştır.



Şekil 4.1: Sabit Yataklı Piroliz Cihazı.

Numuneler sırasıyla 800 °C 1 saat, 800 °C 2 saat, 800 °C 3 saat, 900 °C 1 saat, 900 °C 2 saat, 1000 °C 1 saat, 1000 °C 2 saat, bekletilerek farklı sıcaklıklarda karbonlaştırılmıştır. Numuneler LABs'larda aktif karbon yerine kullanılmak üzere havanda öğütülmüş ve 100mesh elekten geçirilmiştir.



Şekil 4.2: Öğütülen fındık kabuğu numunesi.

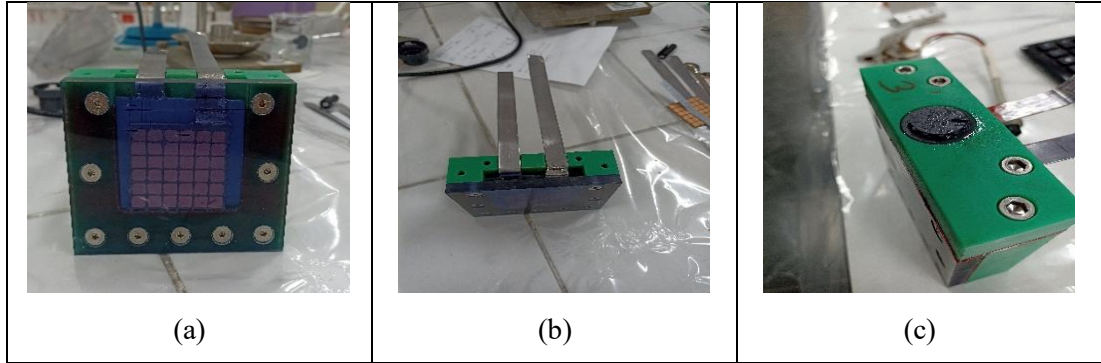
4.2. Akü Hamuru Hazırlama ve Uygulama

Kurşun asit bataryalarda bataryayı oluştururken birçok üretim adımı karşımıza çıkmaktadır. Bunlar sırasıyla incelenmiştir. Laboratuvar ölçeğinde buna benzer prototip oluşturmaya çalışılmıştır. Uygun malzemelerle prototip hazırlanmıştır.

4.2.1. Prototip Test Hücresi Hazırlama

Prototip test hücresinin voltajı 2V'tur. Test hücresi 2 adet pozitif 1 adet negatif ya da 1 adet pozitif bir adet negatif plak olacak şekilde ayarlanmıştır. Ebatları 3 cm² ve 20 cm²

olacak şekilde ayarlanmıştır. K3 (3 cm²) ızgaraya yaklaşık 0,9 gram aktif madde sıvanmıştır. K20 (20 cm²) ızgaraya ise yaklaşık 12,50 gram aktif madde sıvanmıştır.

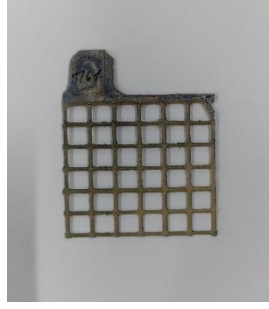


Şekil 4.3: Prototip test hücresi, (b) kutup başları, (c) Buşonlu kutu kapağı.

Pozitif ve negatif plak uçları lehim yapılarak uzatılmıştır. Şekil 4.3.(b) resimdeki görselde olduğu gibi maket kutu kutup başlarının çıkması için yerleri boşluk bırakılmıştır. Kutup başlarının üzeri ve kapağın alt kısımları sızdırmaz conta kullanılarak Şekil 4.3.(c) olduğu gibi üst kısım kapatılmıştır. Şekil 4.3.(c) 'de kapağın üst kısmında hava çıkışı sağlaması için bir adet 18 mm çapında buşon yerleştirilmiştir. Hücre sızdırmaz sıvı conta ile kapatıldıktan sonra asit ilavesi bu buşon deliğinden yapılmaktadır.

4.2.2. Ca-Al Izgara Hazırlanması

Kurşun asit bataryalarda Ca-Al ızgaralar hem elektriksel yük taşımak hem aktif maddenin tutunmasını sağlayan taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Birçok farklı alaşım formunda üretilmektedir. Kullanım alanı ve kullanılacağı bataryanın özelliklerine göre alaşımlar farklılık gösterebilmektedir. Şekil 4.4.(a) prototip aküde kullanılan Ca-Al ızgaralar, hazır üretilmiş ızgaralardan farklı ebatlarda kesilerek hazırlanmıştır. Daha sonra daraları alınıp istenilen miktarda hamuru sıvanmış ve ne kadar aktif madde olduğunu kontrol edilmiştir.



(a) (K20) 20 cm² ızgara.



(b) (K3) 3 cm² ızgara.

Şekil 4.4: (K20) 20 cm² ve (K3) 3 cm² ızgara.

4.2.3. Aktif Madde (Hamur Hazırlanması)

Bu çalışmada farklı karbon malzemelerden birçok hamur hazırlanmıştır. Hamur hazırlanırken başlıca katkı malzemeleri, kurşun oksit (PbO), Sülfürik asit (H₂SO₄), Su, Elyaf, Aktif karbon, Grafit, M05'tir. Bu malzemeler ilk önce hazırlanacak hamur miktarına göre hesaplanmıştır. Hamur miktarındaki oranlar hesaplanırken 100 g oksit miktarı referans alınarak diğer katkıların miktarları hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: Ticari karbon ve fındık kabuğu ile hazırlanan hamurlar.

	Oksit	Elyaf	Lamblack	Ticari Aktif karbon	Fındık kabuğu
LG10+TAC0,0	100gr	0,05%	0,5%	-	-
LG10+TAC0,5	100gr	0,05%	0,5%	%0,5	-
LG10+TAC1,0	100gr	0,05%	0,5%	%1,0	-
LG10+TAC1,5	100gr	0,05%	0,5%	%1,5	-
LG10+TAC2,0	100gr	0,05%	0,5%	%2,0	-
LG10+800-1	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0
LG10+800-2	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0
LG10+800-3	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0
LG10+900-1	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0
LG10+900-2	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0
LG10+1000-1	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0
LG10+1000-2	100gr	0,05%	0,5%	-	%2,0

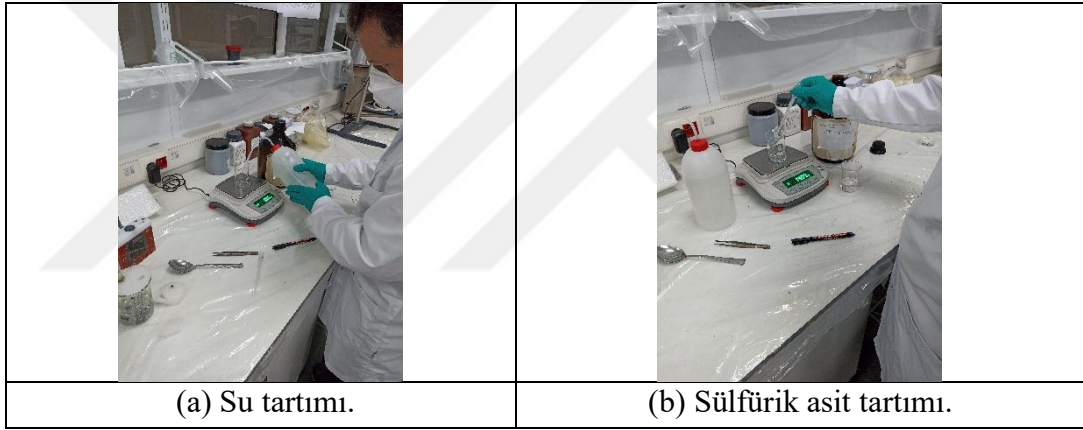
Hamur hazırlaması şu aşamalardan oluşmaktadır;

1-) Hamur için gerekli olan toz malzemeler tartılmıştır.



Şekil 4.5: Hazırlanan toz malzemeler.

2-) Daha sonra su ve sülfürik asit tartılmıştır.



(a) Su tartımı.

(b) Sülfürik asit tartımı.

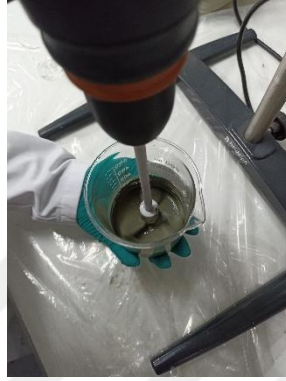
Şekil 4.6: (a) Su ve (b) sülfürik asit tartımları.

3-) Daha sonra toz malzemeler kuru olarak karıştırılmıştır. Tam homojen olması sağlanmıştır.

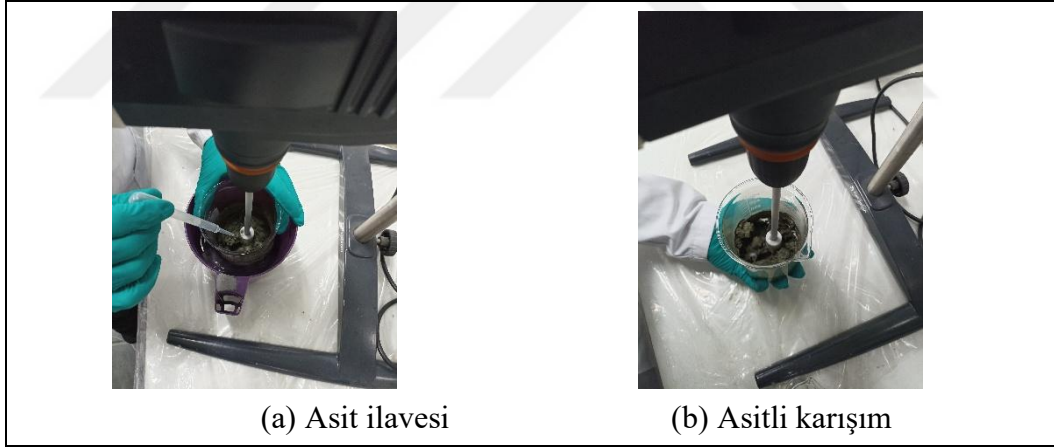


Şekil 4.7: Kuru olarak 100 rpm'de karıştırılmış numune.

4-) Toz karışıma ilk önce tartılan su ilavesi pastör pipet ile yavaş yavaş yapılmıştır. Bu ilaveler karıştırıcı altında yapılmıştır. Su ilavesi yapılırken sıcaklık kontrol edilmiştir. Su ilavesinden sonra sıcaklıkta bir yükselme gözlemlenmiştir. Su ilavesi yapıldıktan sonra bütün karışımın iyice karışması sağlanmıştır. Karışım sulu bir karışım halini almıştır.



Şekil 4.8: Sulu karışım.



Şekil 4.9: (a) Asit ilavesi ve (b) asitli karışım.

5-) Sulu karışıma asit verildiği zaman hızlı bir şekilde ısınmaya başlamıştır ve katı bir hale gelmiştir ve sıcaklık 50-60 °C 'ye yükselmiştir. Bu esnada hamurun soğutulması gerekmektedir. Hamura asit ilave edildikten sonra homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Hamurun karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklığın düşmesi için beklenmiştir. Sıcaklığı düşen hamur ızgaraya sıvanmaya hazır hale gelmiştir. Ticari Aktif karbon ile hamur hazırlanırken karbon miktarı arttıkça hamurun yoğunluğu artmıştır. Bunun için karbon miktarıyla orantılı olarak su miktarları artmıştır.

Tablo 4.2: Ticari karbona eklenen su miktarları.

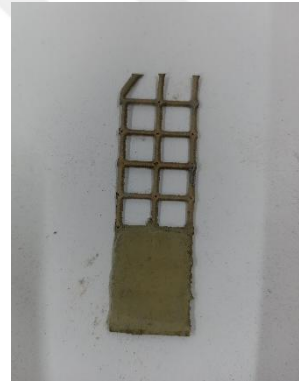
	Ticari Aktif karbon	Su Miktarları
LG10+TC0,0	%0,0	11,60 %
LG10+TC0,5	%0,5	13,20 %
LG10+TC1,0	%1,0	13,60 %
LG10+TC1,5	%1,5	14,80 %
LG10+TC2,0	%2,0	15,60 %

4.2.3.1. Negatif Plağın Hazırlanması

Hazırlanan hamur 14 g Şekil 4.10.(a) ızgaraya, 2 g Şekil 4.10.(b) 'deki ızgaraya sıvanmıştır. Sıvama işlemi tamamlandıktan sonra sıvama kâğıdı üzerine konulmuştur. Hamur sıvama kâğıdı hamurun sıvandıktan sonra birbirine yapışmamasını amacıyla kullanılmıştır.



(a) 20 cm²'lik Negatif plak.



(b) 3 cm²'lik Negatif Plak.

Şekil 4.10: (a) 20 cm²'lik ve (b) 3 cm²'lik negatif plaklar.

4.2.3.2. Negatif Plağın Kurutulması ve Kür İşlemi

Hamur ızgaraya sıvandıktan sonra yaklaşık %14 nem içermektedir. Plaklar belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir nem oranında kür ve kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sıvanmadan önce darası tartılan negatif ızgaralar kuruduktan sonra tekrar tartılmıştır. Izgara üzerindeki negatif aktif madde hesaplanmıştır.

Tablo 4.3: K20 negatif plakların aktif madde miktarı.

	Izgara Dara (gram)	Sıvanmış ızgara (gram)	NAM (gram)
LG10+TC0,0	10,23 g	22,51 g	12,38 g
LG10+TC0,5	10,26 g	22,90 g	12,65 g
LG10+TC1,0	10,18 g	22,85 g	12,67 g
LG10+TC1,5	10,15 g	22,78 g	12,63 g
LG10+TC2,0	10,26 g	22,66 g	12,40 g
LG10+800-1	10,0 g	22,5 g	12,50 g
LG10+800-2	9,74 g	22,25 g	12,51 g
LG10+800-3	9,72 g	21,77 g	12,05 g
LG10+900-1	9,96 g	21,96 g	12,0 g
LG10+900-2	9,78 g	21,98 g	12,2 g
LG10+1000-1	10,17 g	22,5 g	12,33 g
LG10+1000-2	9,74 g	22,0 g	12,26 g

4.2.3.3. Pozitif Plakın Hazırlanması

Bu tez çalışmasında hazırlanan karbon malzemeler negatif plak üzerinde denendiği için pozitif plaklara herhangi bir katkı yapılmayıp aynı tür pozitif plak kullanılmıştır. Mutlu Akü AŞ’de üretilmiş hazır pozitif plaklar kesilerek prototip hücre için pozitif plaklar ayarlanmıştır.



(a) 20 cm² ‘lik Pozitif plak.

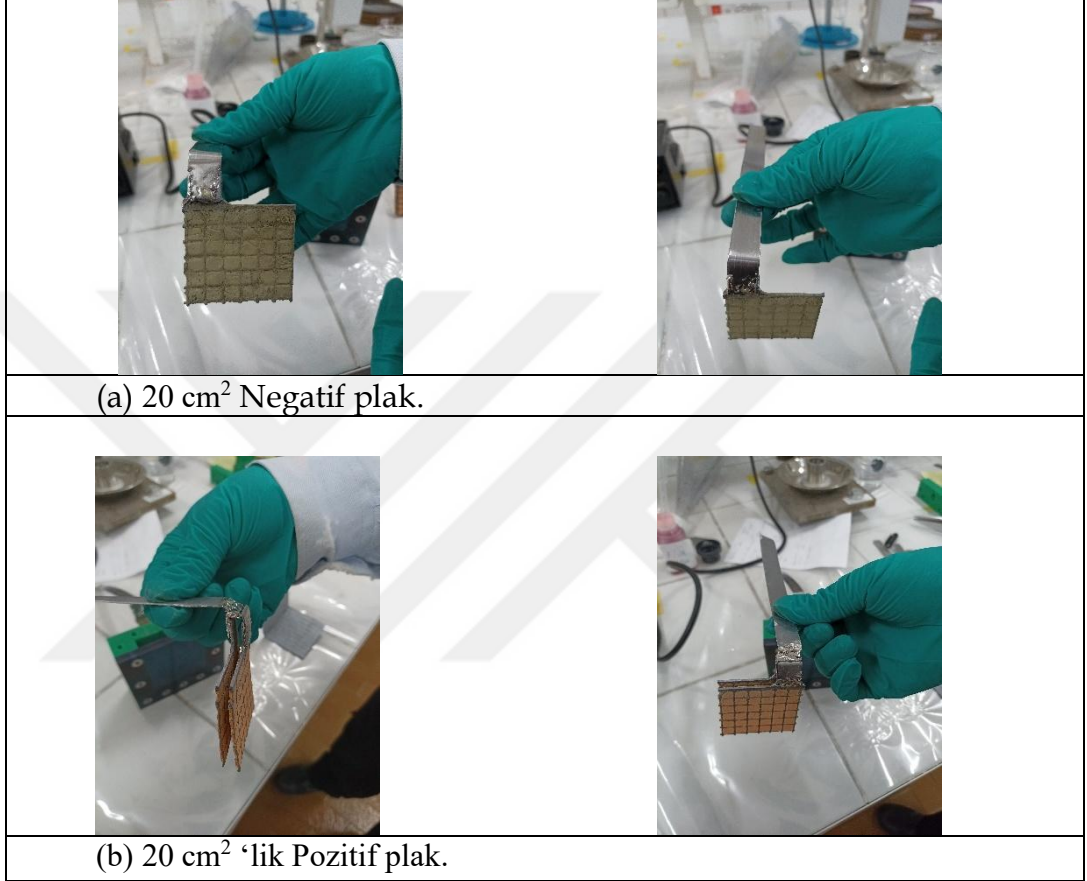


(b) 3 cm² ‘lik Pozitif Plak.

Şekil 4.11: (a) 20 cm²‘lik ve (b) 3 cm²‘lik pozitif plaklar.

4.2.4. Prototip Hücre Hazırlanması ve Montajı

Hazırlanan plakların kulak kısımlarına kurşun şeritler lehim yapılarak artı ve eksi kutuplar hazırlanmıştır. Bu sayede Elektrokimyasal testler yapılırken bu kutuplardan bağlantı sağlanmıştır.

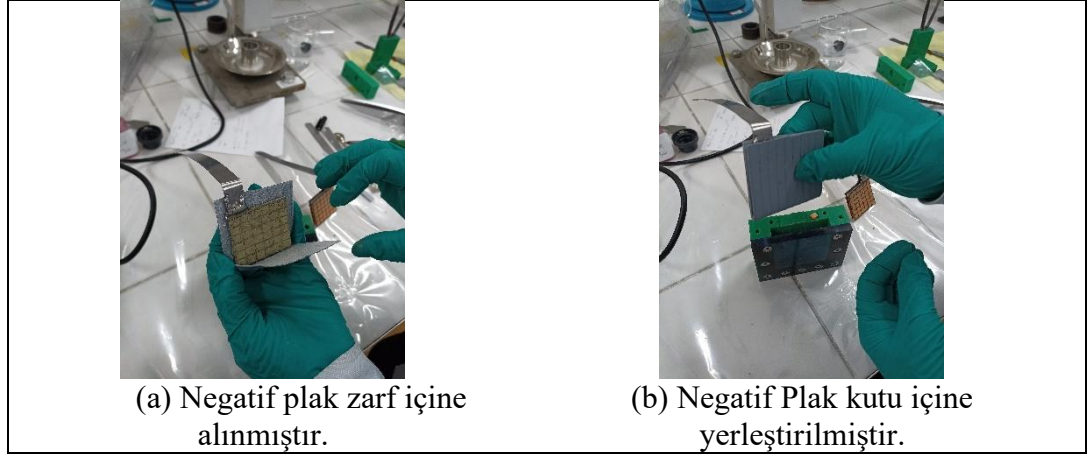


(a) 20 cm² Negatif plak.

(b) 20 cm² 'lik Pozitif plak.

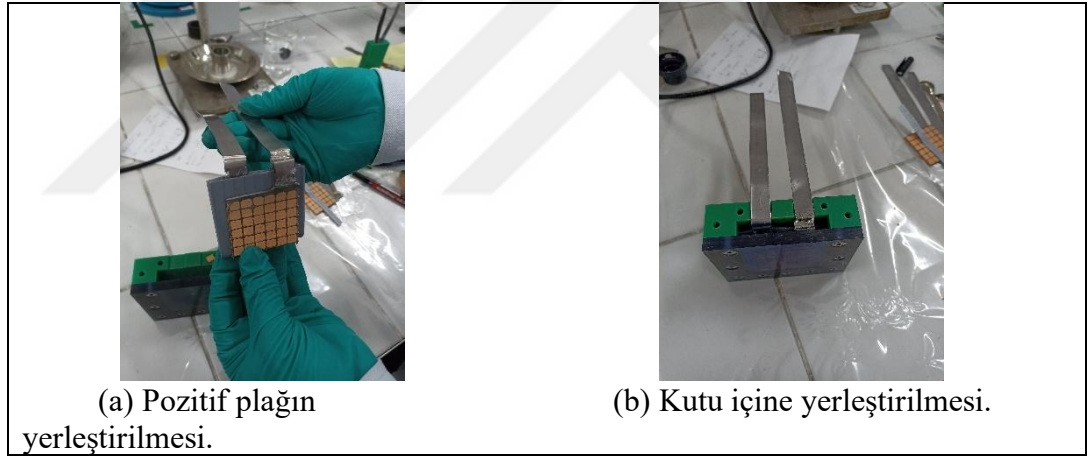
Şekil 4.12: (a) 20 cm²'lik negatif plak, (b) 20 cm²'lik pozitif Plak.

Negatif ve Pozitif Plakların kutup başları hazırlanmıştır. Daha sonra iki plağın birbirine değip kısa devre yapmaması için bir separatör konulmuştur. Bu separatörler elektron akışına izin veren özel malzemelerden üretilmektedir. Sıvı ile temas ettiğinde separatör ıslanabilmektedir. Elyaflı ve elyafsız çeşitleri bulunmaktadır.



Şekil 4.13: Negatif plak ve Separatörün birleşimi.

Test hücresi için bir adet negatif ve iki adet pozitif plak hazırlanmıştır. Negatif plak separatör arasına konulmuştur ve iki adet pozitif plağın arasında yerleştirilmiştir. Daha sonra Kutu içerisine konulmuştur.

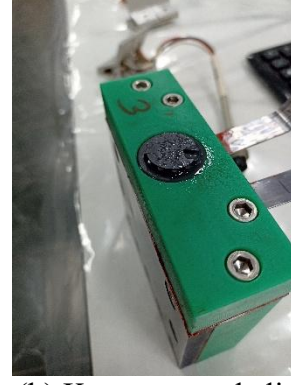


Şekil 4.14: Pozitif plak, Negatif plak ve Separatörün birleşimi.

Pozitif ve Negatif plakları konulan hücrenin üst kısmına sızdırmaz conta sürülerek kapağı kapatılmıştır. Kutup başlarının çıktığı noktaların etrafına da sürülüp tam bir sızdırmazlık sağlanmıştır. Üst Kapak kapatıldıktan sonra 4 adet vida ile sıkılmıştır. Asit konulduktan sonra ve test esnasında sıvı çıkması istenmeyen bir durumdur. Prototip hücre üst kapağı üzerinde bir adet buşon bulunmaktadır. Gaz çıkışı bu buşon sayesinde gerçekleştirilir.



(a) Gaz buşonu.



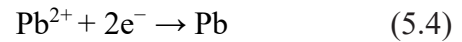
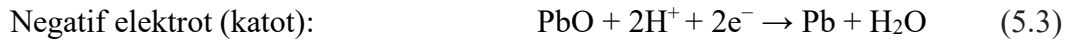
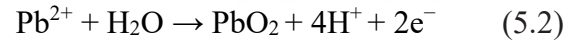
(b) Kutunun son hali.

Şekil 4.15: (a) Gaz buşonu, (b) kutunun son hali.

5. DENEYSEL KURULUM VE TESTLER

5.1. Formasyon işlemi Yapılması

Kurşun asit akülerde plaklar kuru montaj yapıldıktan sonra düşük yoğunluklu 1,190 gr/cm³ ilk asit dolum işlemi yapılmıştır. Yüksek amperlere kademeli olarak çıkılarak bir şarj işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işleme Formasyon işlemi denilmektedir. Formasyon işlemlerinde plakların kimyasal formüllerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Benzer PbO yapısında olan negatif ve pozitif plaklar şarj işlemi esnasında farklı kimyasal formlara dönüşmektedirler. Negatif plaklar PbO yapısından Süngerimsi Pb⁰ yapısına dönüşmektedir. Pozitif plaklar ise PbO (Tatrabazik ya da tribazik) yapısında iken PbO₂ (Pb⁺⁴) yani Kurşun dioksit (PbO₂) hâline dönüşmektedir.



Formasyon işlemi bittikten sonra akü içerisindeki düşük yoğunluktaki asit boşaltılıp daha yüksek yoğunluktaki 1,340 gr/cm³ sülfürik asit doldurulmuştur. Bu sayede akünün ilk şarj işlemi tamamlanmıştır.

5.2. Akülerde kapasite bakılması

Kurşun asit bataryaların kapasiteleri Ah olarak ifade edilmiştir. Bu kapasite C20, C10, C5 akım oranlarıyla belirlenmiştir. Bataryalarda kapasite belirlenirken, 25 °C sıcaklıkta, I_n (C/20) akımı ile 12V bataryalar için 10,5±0,05 V' a düşünceye kadar

boşaltılmalıdır. Boşaltma zamanı t (h) kaydedilmelidir. Batarya şarj edildikten 1-5 saat arasında bu işlem yapılmalıdır. Kapasite şu şekilde hesaplanmalıdır:

$$C_e = t \times I_n \text{ (Ah)} \quad (5.5)$$

Eşitlik 6.5'teki gibi hesaplanmaktadır [British Standards Institution, 2015].

[BS EN 50342-1:2015] Standardın 6.1.3 maddesine göre yapılmıştır.

Kurşun asit bataryalarda 6 adet 2V'luk hücrenin seri bağlanmasıyla 12V elde edilmektedir. Bu çalışmada 2V'luk hücreler kullanılmıştır. 2V'luk hücrenin Kapasitesi hesaplanırken bataryayı $10,5/6 = 1,75$ V 'a kadar I_n akım ile deşarj etmek gerekmektedir. Hücrelerin kapasitesine bakılırken 25 C°'de I_n (C/20) akımı ile 1,75 V'a kadar deşarj edilip C_e kapasiteleri bulunmuştur.

5.3. Şarj kabul testi

Şarj kabul testi negatif plakaların yüksek akım karşısında davranışlarını kontrol etmek için yapılan bir test yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bu test yöntemi 25 C° 'deki bataryanın I_0 akımıyla, 5 saat boşaltılmasıyla gerçekleştirilmiştir. $I_0 = C_e / 10h$ olarak hesaplanmıştır. I_0 akımında 5 saat batarya boşaltılmıştır. %50 oranında boşaltılan hücre 0 C° ± 1 bir soğutma kabininde en az 15 saat bekletilmiştir. $14,4 \pm 0,05$ V gerilimde max. 100A akım ile 10 dakika şarj edilir. 10 dakika sonundaki doldurma akımı I_{ca} kaydedilir. $I_{ca} \geq 2 I_0$ olmalıdır. [BS EN 50342-1:2015] Standardın 6.4 maddesine göre yapılmıştır.

2V hücrede 20 cm²'lik plaklar ile kapasite testleri yapılmıştır ve kapasite hesaplandıktan sonra I_0 akımı hesaplanmıştır. 5 saat I_0 akımı ile deşarj edilmiştir. 0 C° lik kabinde en az 15 saat bekletilmiştir. Daha sonra max. 10A akım ile 10 dakika şarj edilmiştir. 10 dakika sonundaki akım I_{ca} olarak kaydedilmiştir. $I_{ca} \geq I_0$ olmalıdır. Yapılan testlerde 12V 60 Ah aküler için gerçekleştirilen şarj kabul testleri 2V 'luk hücrelerde yapılmıştır ancak istenilen değerler yakalamamıştır. Referans aküde ve diğer ticari karbon katkılı akülerde limit değer yakalanamamıştır. Bu yüzden negatif

plakların birbirine göre davranışlarını karşılaştırmak için HRPSoC testi düşünülmüştür [Zou vd., 2015]. Peukert grafiğinden 1 saatlik deşarj oranları 1C olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1: Şarj kabul sonuçları.

Şarj kabul testi	Kapasite	Limit	Başlangıç Akımı	Bitiş Akımı	Sonuç
LG10-TAC0,0	1,99 Ah	0,40	0,27	0,20	Geçmedi
LG10-TAC0,0	1,91 Ah	0,38	0,60	0,32	Geçmedi
LG10-TAC0,0	1,94 Ah	0,3876	0,29	0,20	Geçmedi
LG10-TAC0,25	1,97	0,39	0,27	0,31	Geçmedi
LG10-TAC0,5	2,06	0,412	0,49	0,36	Geçmedi
LG10-TAC1,5	1,98	0,40	0,62	0,39	Geçmedi

5.4. Batarya Parametreleri

5.4.1. C-Oranı

C-oranı en basit olarak akünün şarj deşarj durumundaki tam kapasitesine bölünmesidir. Bu orana göre akünün şarj ve deşarj zamanları farklılık gösterebilir. 2000 mAh’lık bir akünün 1,0 A akım ile şarj edilecek ise, akünün şarj akımı 0,5C olarak değerlendirilir. Akünün yüksek C-oranı ile şarj ve deşarj yapılması belirli bir zaman sonra kapasitesinin hızlı bir şekilde azalmasına sebep olacaktır [Shi, vd., 2015].

$$C\text{-Oranı}(C) = \text{Akım} / \text{Batarya Kapasitesi} \quad (5.6)$$

5.4.2. Anlık şarj durumu (SoC)

State of charge (SoC) anlık şarj olarak bilinmektedir. Bataryanın anlık kapasitesinin tam dolu şarj kapasitesine oranının % olarak ifade edilmesidir. Bu şarj gösteriminde %0 bataryanın boş olduğu, %100 oranında ise tam dolu olduğunu göstermektedir. Bataryanın anlık şarj kapasiteleri C-oranı ile farklılık gösterebilir.

Şarj durumu direkt hesaplanabilen bir veri değildir. Bataryalar kullanıldıkça tutulabilir kapasiteleri azalacağı için tam dolu şarj oranları farklılık gösterir. Bunu önlemek için mutlak şarj durumu ve göreceli şarj durumunu ifade etmemiz gerekebilir. Mutlak şarj

durumu anlık depolanan kapasitenin başlangıç kapasiteye oranlanması ile bulunur. Göreceli şarj durumu ise anlık depolanan kapasitenin tutulabilir kapasiteye oranlanması ile bulunur.

$$\text{SoC (SoC), mutlak} = \text{Depolanmış Kapasite} / \text{Başlangıç Kapasitesi} \times 100 \quad (5.7)$$

$$\text{SoC (SoC), Göreceli} = \text{Depolanmış Kapasite} / \text{Tutulabilir Kapasitesi} \times 100 \quad (5.8)$$

5.4.3. Bataryalarda HRPSoC Testi

Batarya HRPSoC test aşamasında, yüksek akım oranlarında kısa süreli ve sık şarj-deşarj darbelerine maruz kalır; bu da batarya performansını ve çevrim ömrünü önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışma koşulları, negatif plakalar üzerinde sülfatlaşmayı hızlandırır ve kurşun sülfatın şarj sırasında yeniden aktif maddeye tam olarak dönüşmesini engellemektedir. Zamanla bu durum kapasite kaybına, iç direncin artmasına ve nihayetinde batarya ömrünün kışalmasına yol açmaktadır [Ebner, 2013].

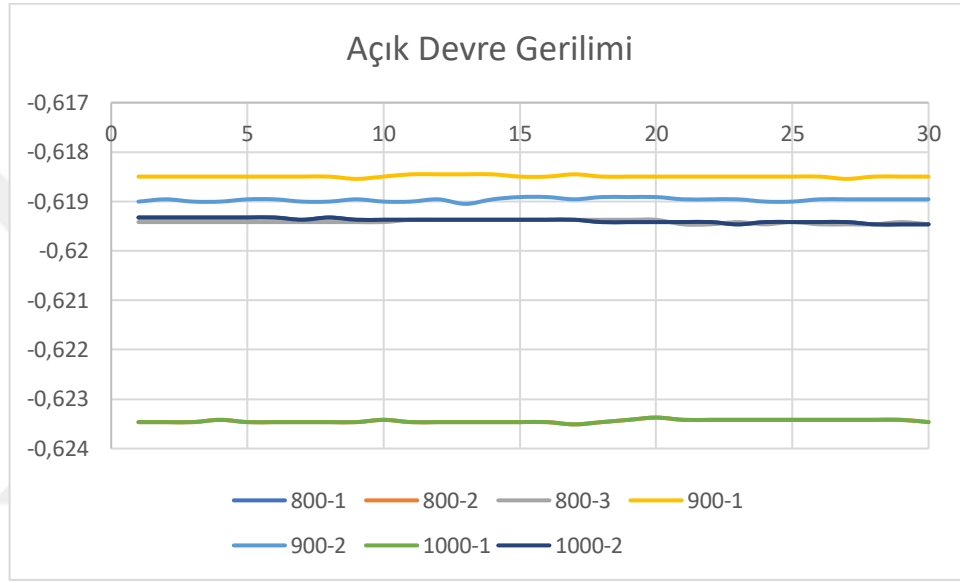
2V'luk hücrelerin kapasiteleri hesaplandıktan sonra (1C=1Ah) HRPSoC Çevrimi tablo 5.2 şeklindeki gibi yapılmıştır. Negatif aktif maddenin elektriksel davranışları galvanostatik şarj-deşarj yöntemleriyle belirlenmiştir. HRPSoC test sonrası OCV, CV ve empedans ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 5.2: HRPSoC 1C akım ve süreleri.

	Akım	t (zaman)
Şarj	1C	30 sn
Bekle	-	10 sn
Deşarj	1C	30 sn
Bekle	-	10 sn

5.4.4. OCV Testi

Open Circuit Voltage (Açık Devre Gerilimi), bir bataryanın veya pilin uçları açıkken (yani hiçbir yük altında kalmıyorken) ölçülen voltaj değeri olarak bilinmektedir. Bu değer, hücrenin kimyasal potansiyelinin değerini verini göstermektedir. Devrede akım yokken iç direnç etkisiyle bir akım düşüşü gözlemlenmeyebilir. Bataryaya yük bağlanmamışsa OCV değeri sabit kalabilir. OCV değeri bataryanın doluluk seviyesine göre bilgi vermektedir. Ama her zaman doğrusal olmayabilir.



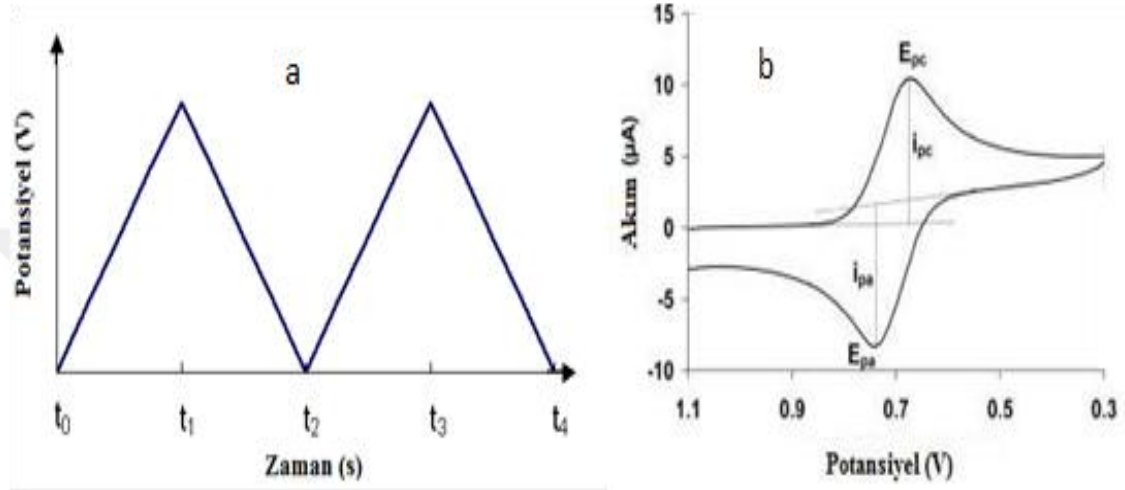
Şekil 5.1: a) Zamana karşı OCV değerleri.

5.4.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)

Üç elektrotlu bir sistem üzerine kurulu olan ve elektrokimyasal tepkimeler hakkında kapsamlı bilgi sağlayan dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal analiz teknikleri arasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem ile, kimyasal bir indirgenme-yükseltgenme yani redoks tepkimesinin hangi potansiyel aralığında gerçekleştiği, tepkimenin tersinirliği, pik akım değerleri, elektron transferi kinetiği, reaksiyon mekanizması ve yüzey adsorpsiyonu gibi birçok önemli parametre hakkında bilgi elde edilebilmektedir [Tural vd., 2003].

Dönüşümlü voltametri, Şekil 5-1 (a)'da gösterildiği üzere, üçgen biçimli bir potansiyel tarama desenine sahiptir. Bu teknikte, potansiyel önceden belirlenen bir değere kadar

doğrusal olarak artırılır (ileri tarama) ve ardından aynı hızla başlangıç potansiyeline geri döndürülür (geri tarama). Potansiyelin bu şekilde çift yönlü uygulanması nedeniyle bu yöntem "dönüşümlü" voltametri adı verilmektedir. Potansiyelin zamana bağlı olarak değişim hızına tarama hızı (scan rate) denilmektedir. Potansiyel uygulandığında sistemden alınan akım yanıtları kaydedilerek dönüşümlü voltamogram adı verilen karakteristik akım-potansiyel eğrileri elde edilir.



Şekil 5.2: a) Zamana karşı potansiyel grafiği b) Tersinir bir kimyasal reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram.

Şekil 5.1(b)'de gösterilen E_{pa} (Anodik pik potansiyeli): İndirgenmiş türün elektrot yüzeyinde yükseltgenerek elektron verdiği potansiyeldir. (Anodik akım tepe noktası.)

E_{pc} (Katodik pik potansiyeli): Yükseltgenmiş türün elektrot yüzeyinde indirgenerek elektron aldığı potansiyeldir. (Katodik akım tepe noktası). $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$: Tersinir sistemlerde genellikle $59 \text{ mV} / n$ civarındadır (n = elektron sayısı).

İleri tarama (anodik tarama): Potansiyel negatiften pozitif doğru artırılır. Uygulanan potansiyel elektroaktif türün yükseltgenmesini sağlayacak seviyeye ulaştığında anodik pik oluşur. Geri tarama (katodik tarama): Potansiyel bu kez ters yönde, pozitiften negatife doğru düşürülür. Bu sırada yükseltgenmiş tür tekrar indirgenir ve katodik pik gözlenir. Piklerin varlığı ve simetrisi, sistemin tersinirliğini ve reaksiyon kinetiğini değerlendirmenizi sağlar. Eğer reaksiyon tersinir değilse, pikler arasındaki mesafe artar, hatta bazen sadece bir pik gözlenir.

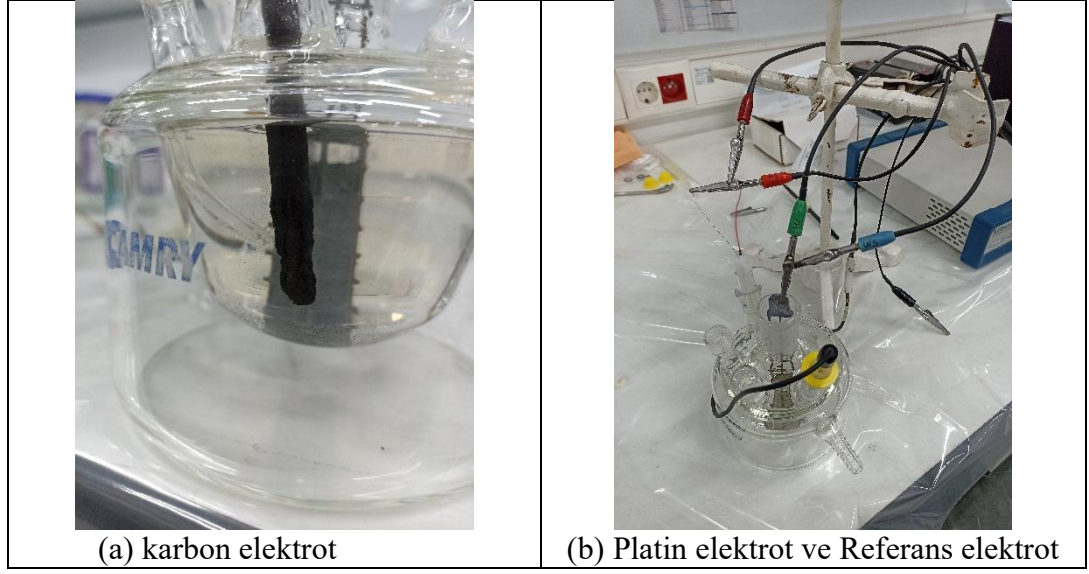


Elektrot reaksiyonu, Eşitlik 5-9'da gösterildiği şekilde gerçekleşmekteyse ve çözeltide başlangıçta yalnızca O türü mevcutsa, uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akım-potansiyel grafiği pik şeklinde bir voltamogram verir. Deney süresince, O türü n sayıda elektron alarak R ürününe indirgenir. Ters tarama sırasında ise, elektrot yüzeyinde biriken R türü yeniden O'ya yükseltgenir ve bu esnada anodik pik gözlenir. Voltamogramda, akımın maksimum değere ulaştığı potansiyele pik potansiyeli (E_p) adı verilir. E_p , elektroaktif türün elektrokimyasal davranışını ve reaksiyonun kinetiğini değerlendirmede önemli bir parametredir [Pletcher vd., 2001].

Elektroaktif bir maddenin yükseltgenme veya indirgenme potansiyeline ulaşması, çalışma elektroduna uygulanan potansiyel ile doğrudan ilişkilidir. Uygulanan potansiyelin bu kritik değerlere ulaşmasıyla birlikte, elektrot yüzeyinde bulunan elektroaktif türlerin konsantrasyonu difüzyon yoluyla hızla azalmaya başlar. Bu azalma, elektrot yüzeyine ulaşan madde miktarının yetersiz kalmasına ve bu nedenle sistemde gözlenen akımın artmasına neden olur.

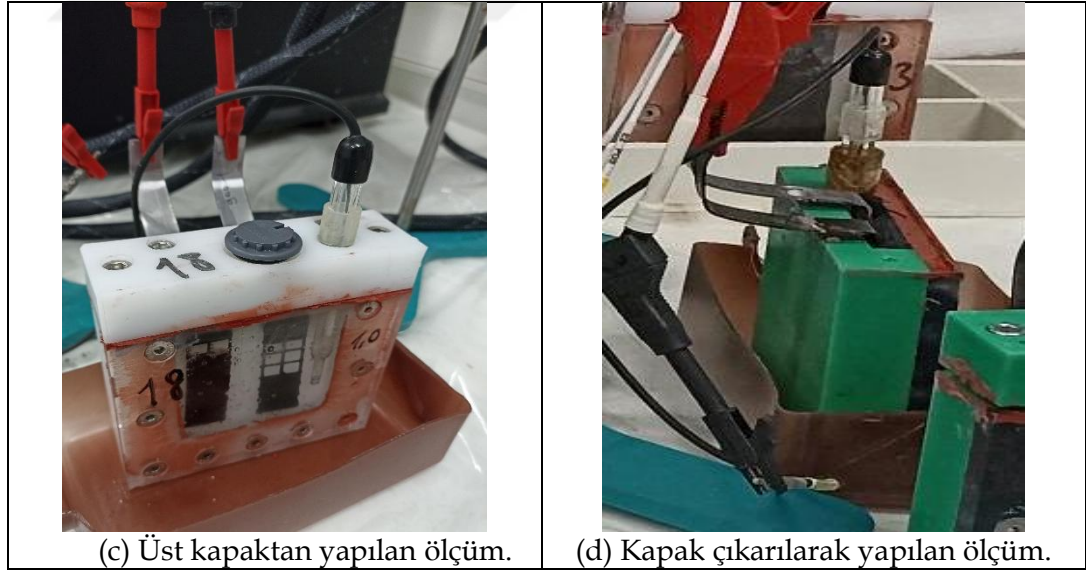
Bu noktadan sonra, çözeltiden elektrot yüzeyine doğru bir kütle aktarımı (mass transfer) süreci başlar. Bu kütle aktarımı, difüzyonun etkisiyle devam ederken, akım belirli bir maksimum değere (pik akımı) ulaşır ve ardından azalır. Bu süreç, dönüşümlü voltamogramda karakteristik bir pik (zirve) şeklinde gözlemlenmektedir [Wang, 2000].

CV ölçümleri -0,35V-0,80V arasında 0,05mV/sn hızında alınmıştır. 3 elektrotlu sistem hazırlanmış ve Referans elektrot Ag/AgCl kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak pozitif elektrodun kendisi, karbon grafit elektrot ve platin tel kullanılmıştır.



Şekil 5.3: (a) ve (b) Hücrelerinde Ag/AgCl elektrot ile CV ölçümü.

Şekil 5.2: (a)'da Gamry numune kabında sadece negatif elektrot ölçümleri yapılmıştır. Burada (a) görselinde karşıt elektrot olarak karbon elektrot kullanılmış ve referans elektrot Ag/AgCl kullanılmıştır. Şekil 5.2: (b)'de karşıt elektrot olarak Platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.



Şekil 5.4: a) Hücrelerde CV ölçümü yapılırken Ag/AgCl elektrot kullanımı.

Şekil 5-3 (d) hücrede CV ölçümleri prototip kapağının üst kısmı çıkarılarak ve hücrenin şekli bozularak yapılmaktaydı, Şekil 5-3 (c) hücrede CV ölçümleri prototip kapağının üst kısmı delinerek hücre yapısı bozulmadan ve üst kapak çıkarılmadan yapılmıştır. CV ölçümleri ve EIS ölçümleri 3 elektrotlu sistemle yapılmıştır.

5.4.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Empedans bir alternatif akıma karşı olan bir direncin ölçülmesidir. Düzenli olarak sisteme uygulanan küçük bir amplitüt AC sinyale karşılık gelen karşılık ölçülür. Geniş bir aralıkta uygulanan amplitüt (bir dalga hareketinin, salınımın tepe noktasını) AC sinyalinin karşılıklarının ölçülmesiyle yapılır. Bu yöntem elektrokimyasal empedans spektroskopisi denilir [Lasia, 2002]. Elektrokimyasal Empedans çıktıları ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar ve bu yüzeylerin yapıları hakkında bilgi verir. Empedans spektroskopisi malzeme bilimi, biyoloji ve tıp, elektrokimya, kaplama, yarı iletken endüstrisi, sensörler gibi birçok uygulama alanı bulmuştur. Bu elektrokimyasal ölçüm yöntemi çok yaygın kullanılan güçlü bir ölçüm yöntemidir [Gürsu vd., 2018]. Pil sistemleri elektrot ve elektrolit arasında oluşan direnci azaltmaya çalışır. Bu direnci azaltarak elektrot ve elektrolit arasında mikro gözenekler oluşturarak elektrot temas yüzeyini arttırmaya yardımcı olur. İkincil pil sisteminde, pil içerisinde yer alan aktif malzemelerden dolayı ohmik direnç oluşmaktadır. Bu da pil ömrünü sınırlandırmaktadır [Mansuroglu vd., 2021]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri ile en uygun eş değer devre belirlenerek çalışılan sisteme ait elektrolit direnci, elektrot dirençleri, çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı gibi parametrelerin incelenmesi mümkündür.

5.5. Kullanılan Elektrokimyasal Cihazlar

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal cihaz olarak Potansiyostat/Galvanostat sistemi (Gamry interface 1010 ZRA), (Amatek Parstat MC), Neware Battery Tester cihazı, Ag/AgCl referans elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, Karbon grafit çubuk ve pozitif kutup kullanılmıştır.

5.5.1. Kullanılan Diğer Cihazlar, Ekipmanlar ve Malzemeler

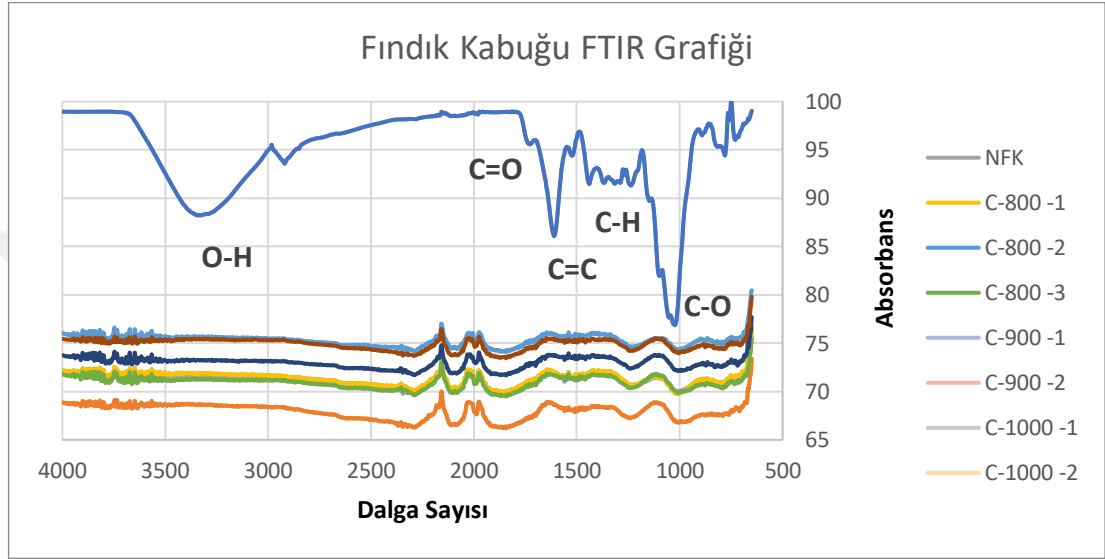
Deney çalışmalarında kullanılan diğer cihaz, ekipmanlar ve malzemeler çizelgede verilmiştir.

Tablo 5.3: Kullanılan Ekipmanlar ve cihazlar.

Cihaz Adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Karıştırıcı	Heidolph	Karıştırıcı
Terazi	Mettler Toledo Tr	Hassas tartım
Lehim makinesi	Proskit SS-207	Lehimleme
İklimlendirme kabini	Nüve	Kürleme

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

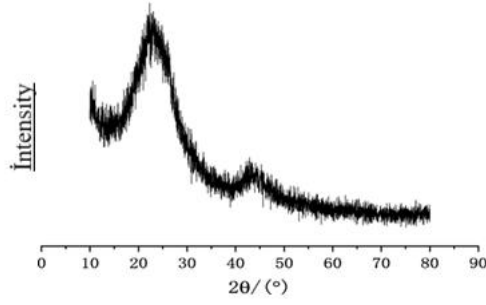
6.1. Karbonlaştırılmış Fındık Kabuğu Özellikleri



Şekil 6.1: Fındık Kabuğu FTIR spektrumu sonuçları.

Şekilde gösterilen NFK, 800-1 (1 saat), 800-2, 800-3, 900-1, 900-2, 1000-1, 1000-2 (2 saat) işlem görmeyen fındık kabuğu ve farklı sıcaklıklarda piroliz edilen fındık kabuklarına ait FTIR sonuçlarıdır. Bu numunelerden elde edilen muhtemel pikler 3250 cm^{-1} ' deki O-H bağı, 1800 cm^{-1} C=O bağı, 1700 $^{-1}$ 'deki C=C bağı, 1250 cm^{-1} 'deki C-H bağı ve 1250 cm^{-1} 'deki C-O bağlarını göstermektedir. FTIR spektrumu sonuçları göre fındık kabuğu ve piroliz işleminden sonra 800-1,800-2, 800-3, 900-1, 900-2, 1000-1, 1000-2 numunelerdeki sinyallerin genel olarak yok olduğu ve piroliz işleminin verimli gerçekleştiğini göstermektedir.

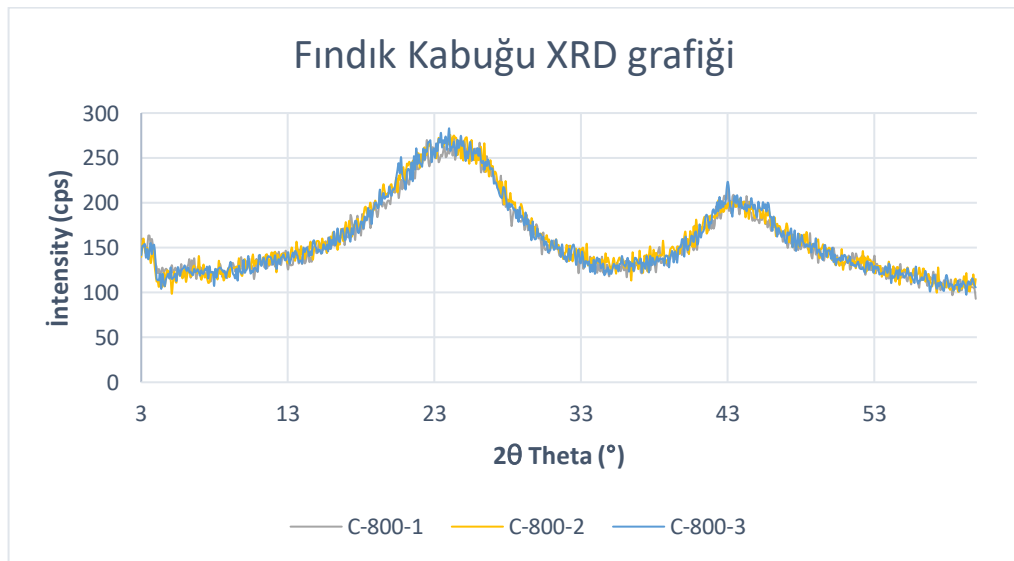
6.2. Xrd Sonuçları



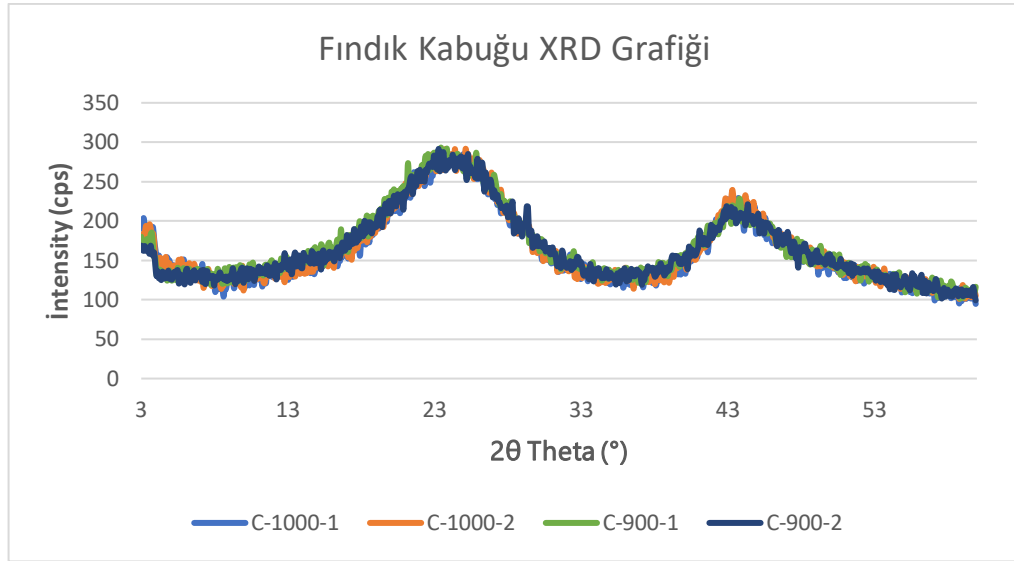
Şekil 6.2: Literatüre ait karbon XRD görüntüsü.

Karbon üzerine yapılmış bir çalışmada sentezlenen mezogözenekli karbonun, yaklaşık 25° civarında geniş bir pik gösterdiği ve bu pikin, grafit (002) kırınım düzlemine karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Bu geniş yansıma, grafit kristalitlerinin küçük boyutlarına bağlanmakta olup, 850 °C'de gerçekleştirilen ısıtılmanın mezogözenekli karbon yapısında belirli bir kristallilik derecesi oluşturduğunu gözlemlenmiştir [Li vd., 2019].

(002) ve (101) düzlemleri, özellikle karbon yapılarında (grafitik yapı) yaygın olarak gözlemlenen kristal düzlemlerdir. 002 piki genellikle grafen katmanlarının düzenliliği ile ilişkilidir ve yaklaşık 23–26° civarındadır. (101) piki ise daha düzensiz amorf yapı özelliklerini yansıtır ve yaklaşık 43–45° arasında bulunur [Ozpınar vd., 2022].

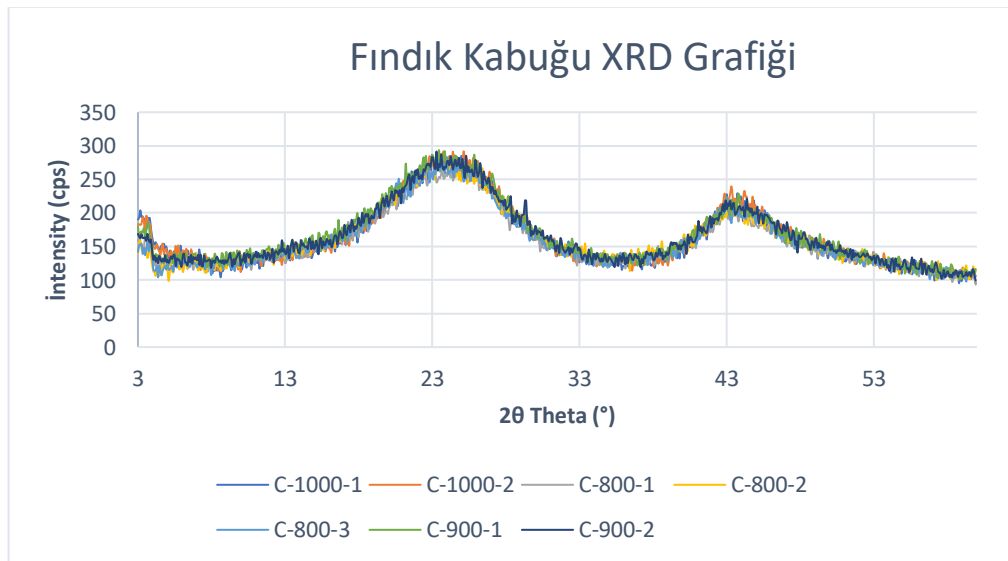


Şekil 6.3: Fındık kabuğunun 800 °C sıcaklıklarındaki XRD sonuçları.



Şekil 6.4: Fındık kabuğunun 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarındaki xrd sonuçları.

Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4'teki grafiklerde de görüldüğü gibi yaklaşık 25° civarında mezogözenekli karbon yapısına benzediği yapılan XRD çalışmasından anlaşılmaktadır. 900-2 daha yüksek grafitik yapı yani kristallik olduğu anlaşılmaktadır. 1000-1'de ise düşük kristallilik geniş ve düşük yoğunluklu pikler gözlemlenmiştir. 900-2'de (2 saat) ve 900-1'de (1 saat) grafikte görüldüğü üzere piroliz zamanı arttıkça kristallik oranı ve yüksek grafitik yapı olumlu etkilendiği gözlemlenmiştir.



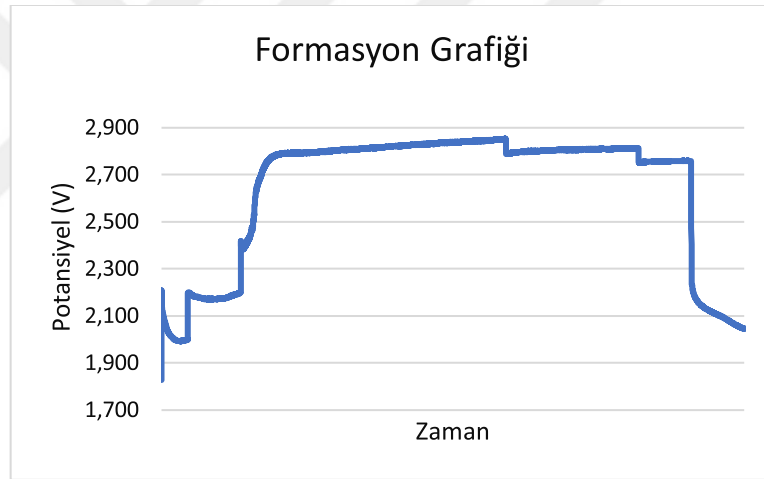
Şekil 6.5: Fındık kabuğunun 800 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıklarındaki xrd sonuçları.

6.3. Batarya Performans Sonuçları

6.3.1. Formasyon işlemi

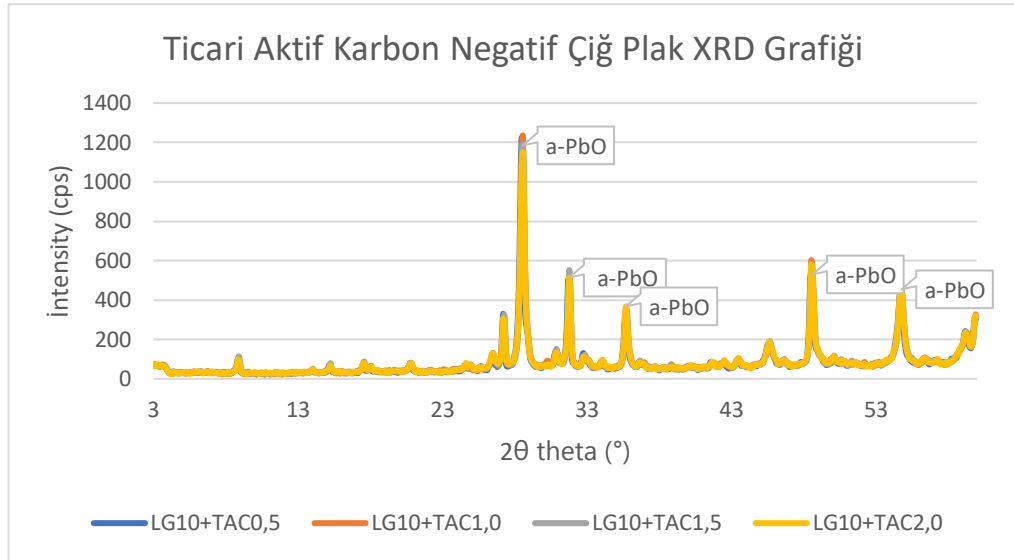
Tablo 6.1: Formasyon işlemi adımları.

Step	Amper	Zaman	Ah
1	0,028	1h	0,028
2	0,0725	2h	0,145
3	0,1775	10h	1,775
4	0,109	5h	0,545
5	0,0645	2h	0,129
6	0	2h	
7	Stop	24h	
8			

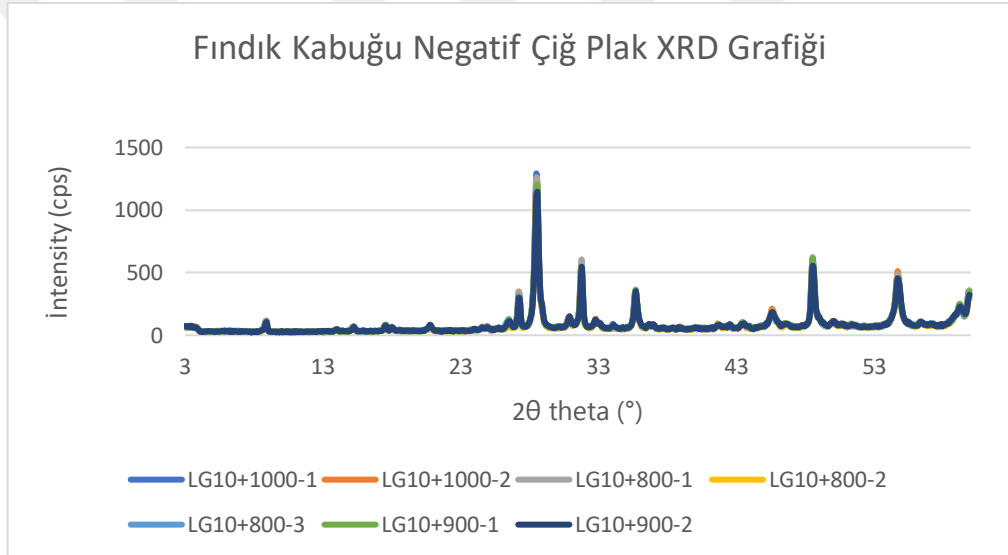


Şekil 6.6: Çiğ plak formasyon grafiği.

Montajı yapılan her hücre düşük yoğunluklu asit ile belirli saat aralıklarla yüksek akımlara çıkılarak pozitif plakta bulunan PbO 'ların (5.1) ve (5.2) denklemindeki gibi tamamen PbO_2 'ye dönüşmesi sağlanmıştır. Formasyonu tamamlayan hücreler düşük yoğunluklu asidi dökülerek yüksek yoğunluklu asit doldurulup ve kapasite bakılmak üzere hazırlanmıştır.

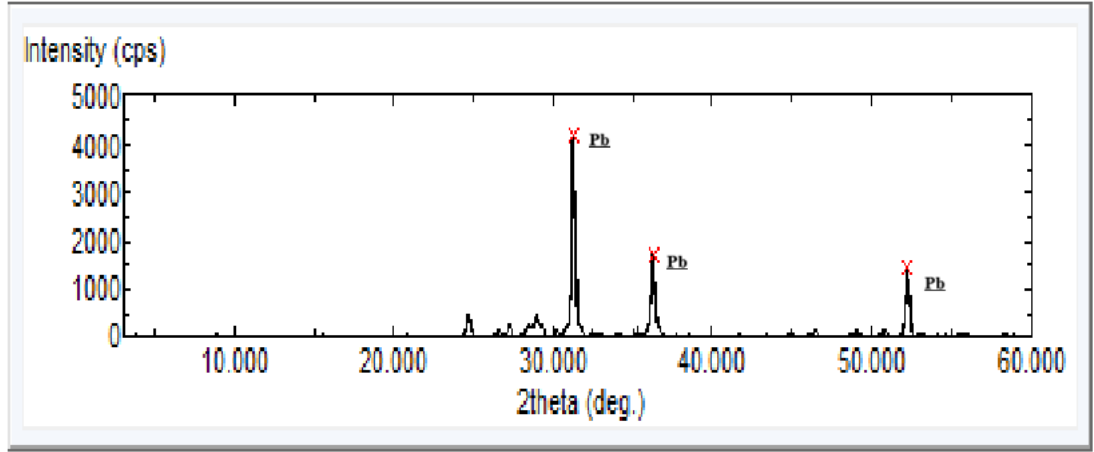


Şekil 6.7: Ticari aktif karbon negatif çiğ plak XRD grafiği.



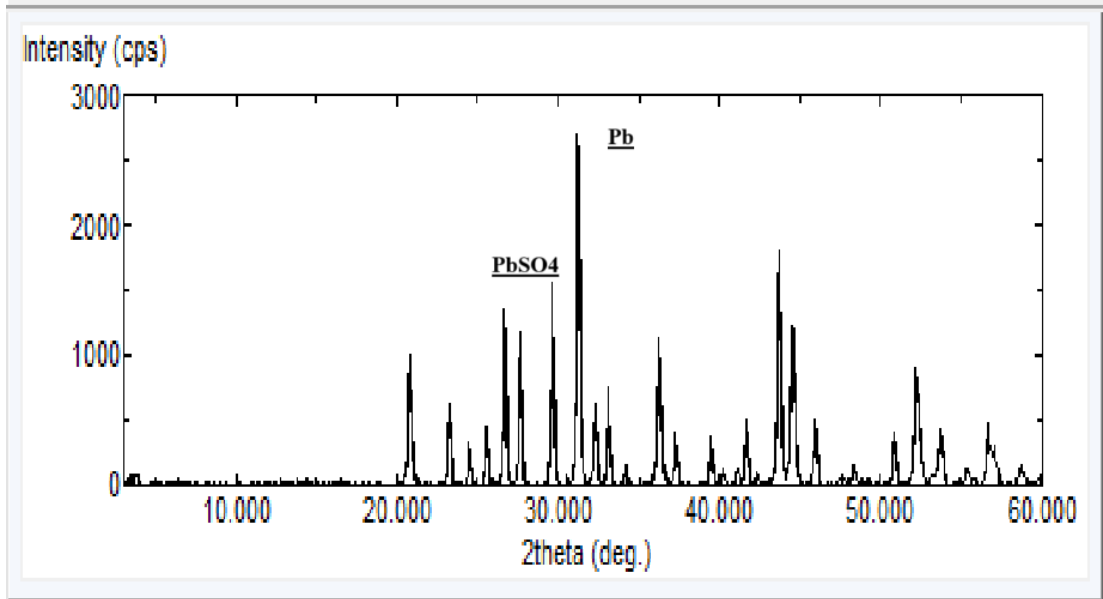
Şekil 6.8: Fındık kabuğu negatif çiğ plak XRD grafiği.

Kürlenlen negatif plaklar PbO yapısından süngerimsi Pb yapısına dönüşümünü tamamlar. Hücre içerisinde pozitif kutupta PbO₂ ve negatif kutupta Pb bulunur.



Şekil 6.9: Formasyon sonrası tam şarjlı negatif plak XRD grafiği

Negatif plak tam şarjlı durumda kimyasal formu süngerimsi Pb^0 0 değerlikli metalik haldedir. Çevrim testi başladığında Eşitlik 3.21'deki gibi Pb, $PbSO_4(k)$ 'a dönüşmeye başlamaktadır.



Şekil 6.10: Deşarj olmuş negatif plağın XRD grafiği.

Şekil 6.9'da görülen grafik Pb'nin belirli bir kısmının $PbSO_4$ 'e dönüştüğünü göstermektedir. Plak çalıştıkça bu oran artarak Pb'nin tamamen $PbSO_4$ 'e dönüşmesiyle son bulduğu gözlemlenmektedir.

6.3.2. Kapasite Sonuçları

Formasyonu tamamlayan hücreler tam şarjlı durumdadır. Kapasite belirlemek için (5.5)'deki denklemdeki gibi kapasite hesaplanır. C10 Testi yapılarak, 10 saatlik kapasiteleri bulunmuş ve C_e değeri belirlenmiştir. Hücreler her deşarj işleminden sonra 16 saatlik sabit Akım sabit Voltaj (CCCV) yöntemi ile tam şarj edilmiştir. Daha sonra 1 saat dinlenmeden sonra 10 saatlik deşarj işlemine tabi tutulmuştur. Deşarj işlemi esnasında hücre voltajı 1.75V ulaştığında test durdurulmuş ve C_e değeri belirlenmiştir. Her bir hücre iki defa kapasite bakılmış ve bu kapasitelerin ortalama değerine göre 1C testi başlatılmıştır.

Tablo 6.2: Ticari aktif karbon birinci 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.

	1 (mAh)	2 (mAh)	Ort (mAh)
LG10+TAC0,0	265	264	264,5
LG10+TAC0,5	265	264	264,5
LG10+TAC1,0	255,4	234	244,7
LG10+TAC1,5	250	241	245,5
LG10+TAC2,0	257	234	245,5

Tablo 4.3'te standart hamur formülünün üzerine katılan (TAC) ticari aktif karbonlar yukarıdaki Tablo 6.2'daki numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler ile en fazla çevrim sayısı verecek olan formülasyon bulunacak ve fındık kabuğundan elde edilen karbonlar ile aynı oranda formülasyonlar hazırlanıp çevrim süreleri karşılaştırılacaktır. Tablo 6.2'da 1C HRPSoC testi öncesi kapasiteler belirlenmiştir. Burada standart LG10+TAC0,0 için belirlenen ortalama kapasite $1C=C_e$ (264,5 mAh) olarak tespit edilmiştir ve 1C değeri olarak Kabul edilmiştir.

Tablo 6.3: Fındık kabuğu Birinci 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.

	1 (mAh)	2 (mAh)	Ort (mAh)
LG10+800-1	242	245	243,5
LG10+800-2	254	257	255,5
LG10+800-3	254,5	251	252,75
LG10+900-1	258	253	255,5
LG10+900-2	270	263	266,5
LG10+1000-1	262,5	253	257,75
LG10+1000-2	264	245	254,5

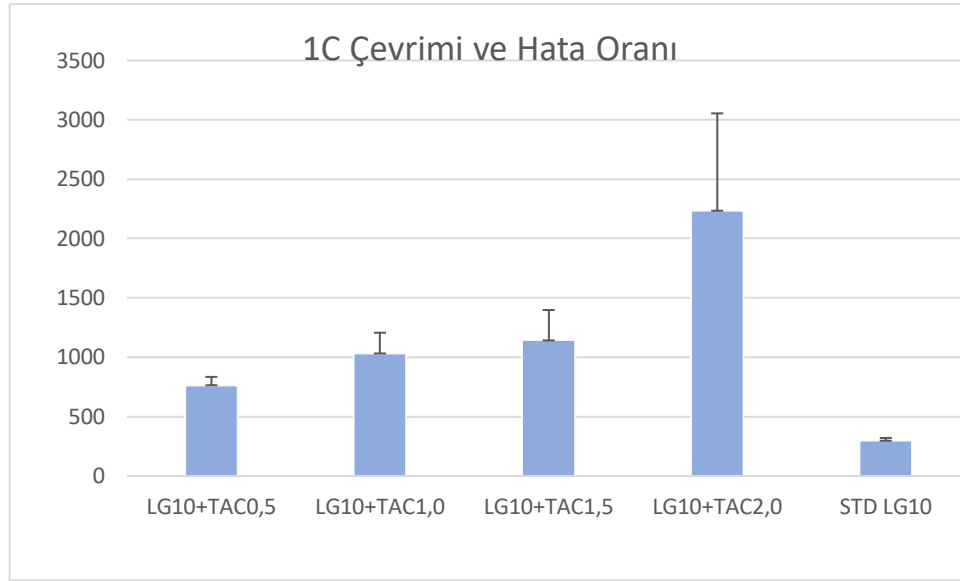
Fındık kabukları içinde 10 saatlik C10 kapasite testleri gerçekleştirilmiştir. 1C testi için kapasiteler belirlenmiştir. Ticari aktif karbonlar ve fındık kabukları ile ikinci ve üçüncü kapasiteler bakılmıştır. Bu kapasitelerle ilgili sonuçlar Ek A.1.1, Ek A.1.2, Ek A.1.3 ve Ek A.1.4'teki grafikte gösterilmiştir. Kapasiteleri bakılan her bir hücre 1C çevrim testine tabi tutulmuştur.

6.3.3. HRPSoC Testi sonuçları

Kapasiteleri hesaplanan hücrelerin 1C değerleri belirlenmiştir. Teste tabi olacak hücreler ilk olarak %100 şarjlı duruma getirilmiştir. 24 saat şarjdan sonra %50 Şarjlı duruma kadar 5 saat boyunca C10 (Kapasitesinin 10 da 12'i) akım ile deşarj edilip 1 C Testine başlanmıştır. En fazla çevrim ömrü veren formül seçilecek ve standart hücre ile durumları karşılaştırılacaktır. Çevrim testi sonunda standart hücre bütün formüllerden daha az çevrim ömrü verdiği görülmüştür. Bu da ticari aktif karbonun mevcut aktif karbondan daha üstün performans verdiğini göstermiştir.

Tablo 6.4: Ticari aktif karbon 1C çevrim sayıları.

	1 Çevrim	2 Çevrim	3 Çevrim	Ort	Std sapma
LG10+TAC0,5	642	647	765	765	69,62
LG10+TAC1,0	717	750	1033	1033	173,70
LG10+TAC1,5	645	800	1443	1143	254,85
LG10+TAC2,0	3863	2897	1207	2235	818,72
STD LG10-2	321	297	275	297,7	23,01

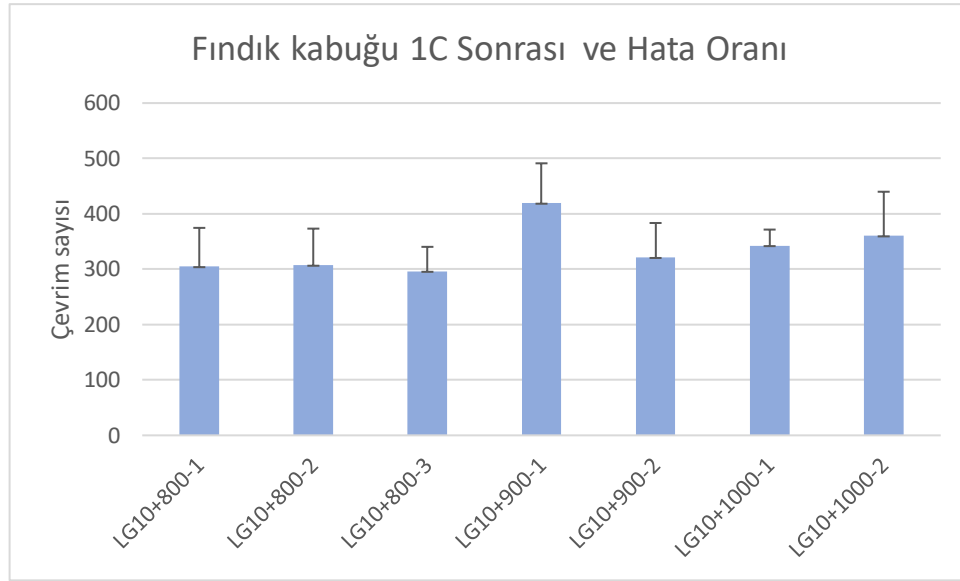


Şekil 6.11: Ticari aktif karbon 1C çevrim testi sonuçları ve hata oranları.

Tablo 5.2'deki aşamalara göre teste tabi tutulmuştur. Test sonuçlarına göre en yüksek çevrim ömrünü %2 TAC formül olan LG10+TAC%2 vermiştir. %2 formülasyonda en yüksek performansı aldığımız için fındık kabuklarından elde edilen karbonlar ile %2 karbon içeren hamurlar hazırlanmış ve plaklar ona göre sıvanarak hazırlanmıştır.

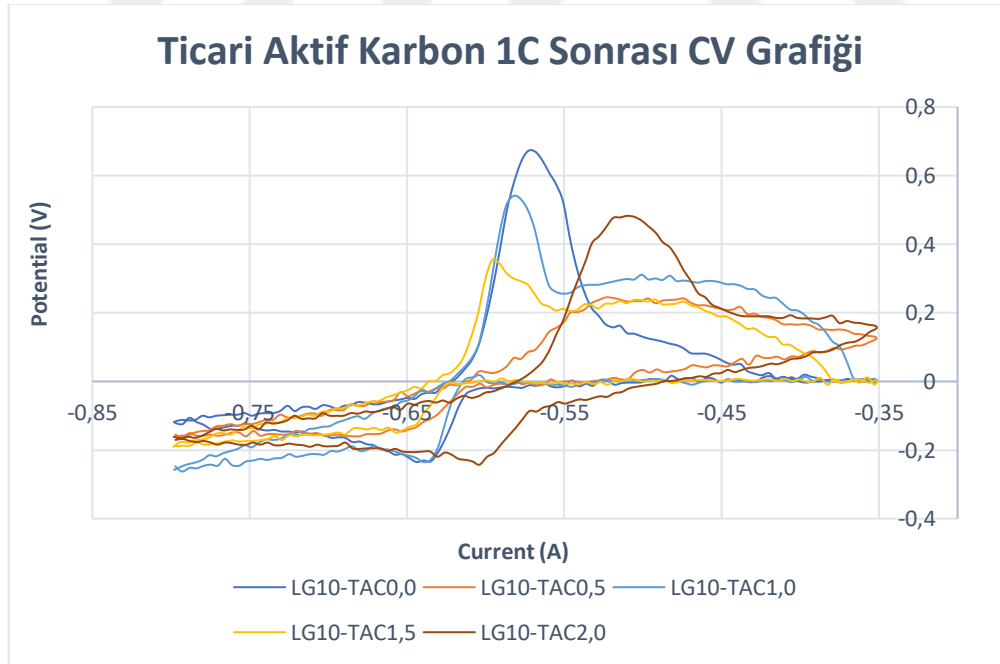
Tablo 6.5: Fındık Kabuğu 1C çevrim sayıları.

	1.çevrim	2.çevrim	3.çevrim	Ortalama	Std sapma
LG10+800-1	228	365	321	304,7	69,95
LG10+800-2	234	362	326	307,3	66,01
LG10+800-3	257	288	344	296,3	44,09
LG10+900-1	355	406	497	419,3	71,93
LG10+900-2	275	392	297	321,3	62,18
LG10+1000-1	327	376	325	342,7	28,88
LG10+1000-2	219	383	479	360,3	79,61



Şekil 6.12: Fındık kabuğu 1C çevrim testi Sonuçları ve hata oranları.

Fındık kabuğu ile hazırlanan karbon malzemelerden 900-2 ve 1000-2 olan formülasyon en yüksek çevrimi vermiştir. Çevrim testinden sonra CV ve Empedans ölçümleri yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler yapıldıktan sonra XRD ve plakların yapı analizleri yapılmıştır.

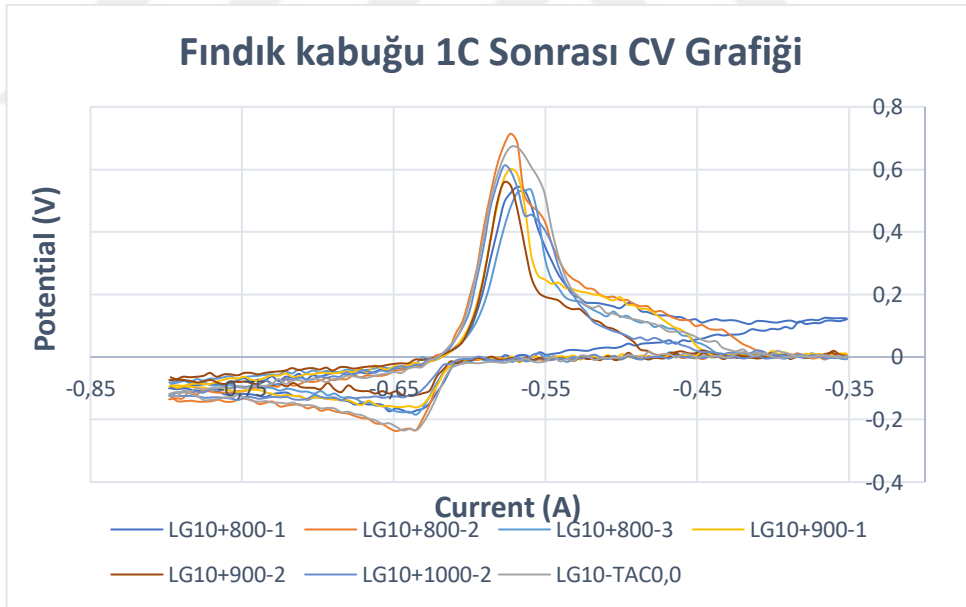


Şekil 6.13: Ticari aktif karbon 1C sonrası CV grafiği.

Tablo 6.6: Ticari aktif karbon pik akım değerleri.

	I _{pc}	I _{pa}
LG10-TAC0,0	-0,210 A	0,699 A
LG10-TAC0,5	-0,152 A	0,245 A
LG10-TAC1,0	-0,229 A	0,532 A
LG10-TAC1,5	-0,149 A	0,345 A
LG10-TAC2,0	-0,242 A	0,478 A

Çevrim testi sonrası CV analizinde ticari aktif karbonların ölçümleri alınmış ve pik akım değerleri belirlenmiştir. Standart LG10+TAC0,0 en fazla pik akım değerlerini göstermiştir. Hücrelerde CV ölçümü alınırken deşarj durumunda bakılmıştır. Hücre şarjlı durumunda CV ölçümü yapılmaya çalışıldığında Yüksek akım hataları alınmıştır. Piklerdeki bazı değişiklikler bataryanın şarj durumunun farklı olmasından kaynaklanabileceği fikrini vermiştir. Batarya her ne kadar 1,75V 'ta deşarj işlemini bitirse de hücre kendini toplayıp kapasitesini tamamen kaybetmediği için CV ölçümlerinde bu yüksek akım hatalarıyla karşılaşmıştır.

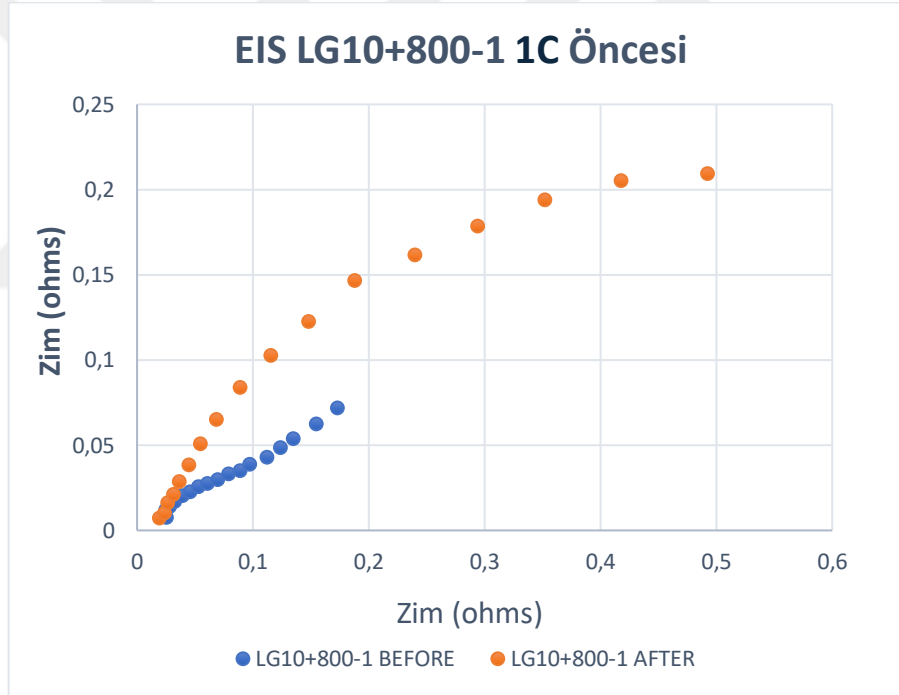


Şekil 6.14: Fındık kabuğu 1C sonrası CV grafiği.

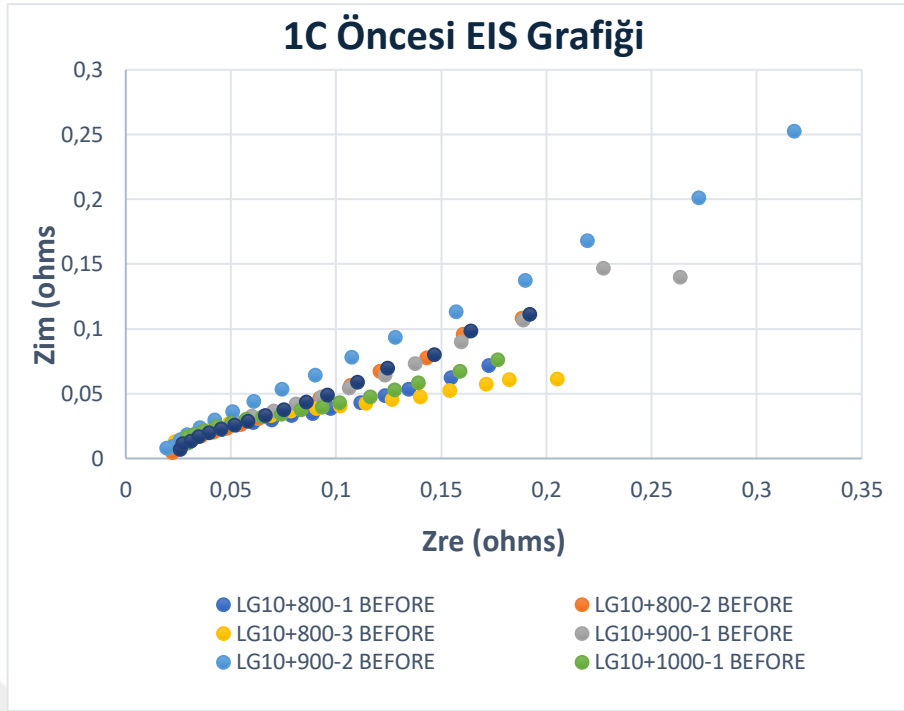
Tablo 6.7: Fındık kabuğu karbon pik akım değerleri.

	I _{pc}	I _{pa}
LG10+TAC0,0	-0,210 A	0,699 A
LG10+800-1	-0,17 A	0,544 A
LG10+800-2	-0,233 A	0,714 A
LG10+800-3	-0,184 A	0,533 A
LG10+900-1	-0,161 A	0,584 A
LG10+900-2	-0,121 A	0,558 A
LG10+1000-2	-0,122 A	0,611 A

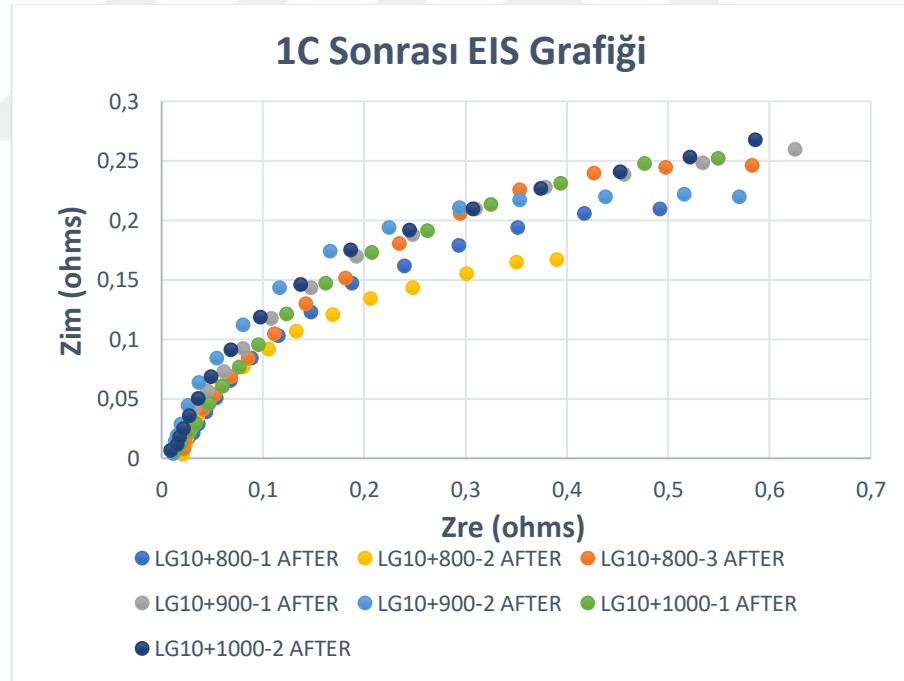
Fındık kabuğu ile yapılan hücrelerin CV ölçümleri yapıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. 800-2 numunesinin pik akım değeri diğerlerine göre en fazla olduğu görülmektedir. Ancak çevrim testinde yüksek çevrim ömrü verememiştir.



Şekil 6.15: Fındık kabuğu karbon EIS grafiği.



Şekil 6.16: Fındık kabuklarının 1C öncesi EIS ölçümü sonuçları.



Şekil 6.17: Fındık kabuklarının 1C sonrası EIS ölçümü sonuçları.

Hücreler 1C cevrim öncesi EIS ölçümü yapılmış ve 1C sonrası EIS ölçümü yapılmıştır. Şekil 6.16 görselinde küçük yarım daire ve açık warburg çizgisi olması bataryanın yeni olduğunu gösterdiğini söyleyebiliriz. Hücre daha bir yaşlanma testine başlamamıştır ve iç direnç düşüktür. 1C testinden sonra daireler büyüdüğü geniş bir daire oluştuğu

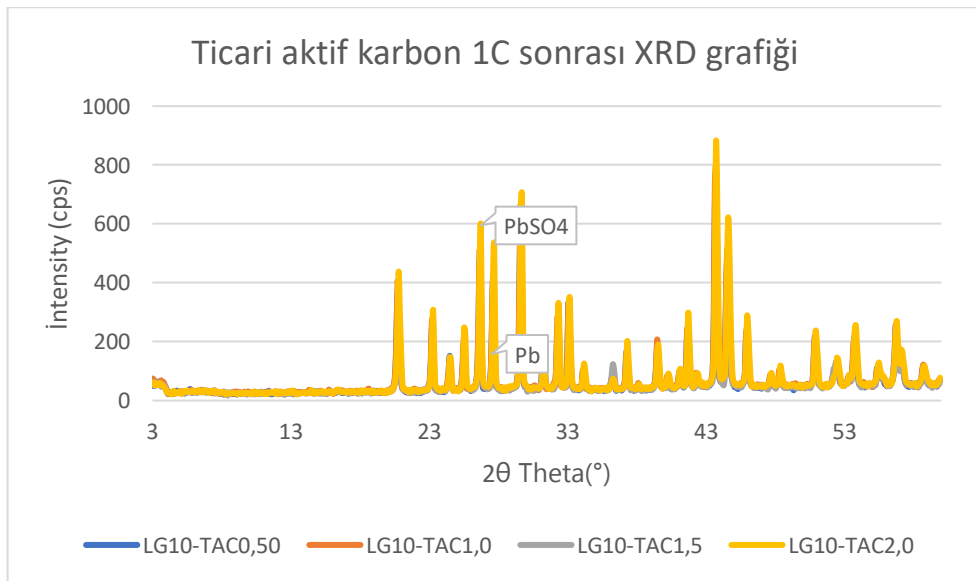
görülmektedir. Warburg çizgisi yataylaşmıştır. Buda iç direncin arttığını hücrenin ise yaşlandığını göstermektedir. Hücrelerden 800-2 'nin daha düşük olduğu 900-2 ve 1000-2'nin en fazla iç dirence sahip olduğunu gösterebilir. Buda negatif plak yüzeyinde daha fazla bir sülfatlaşmanın olduğu hakkında bilgi verebilir. Burada yarı daireler bile oluşmadığı için Plakların yüzeyinin büyük kısmının sülfatlaştığını söyleyebiliriz.

Plak yüzeyinde oluşan sülfatlaşma tabakasını incelemek için plakların XRD analizleri, sem görüntüleri ve EDX analizleri Ek-A.3.8, Ek-A.3.9, Ek-A.3.10 ve Ek-A.3.11'de incelenmiştir.

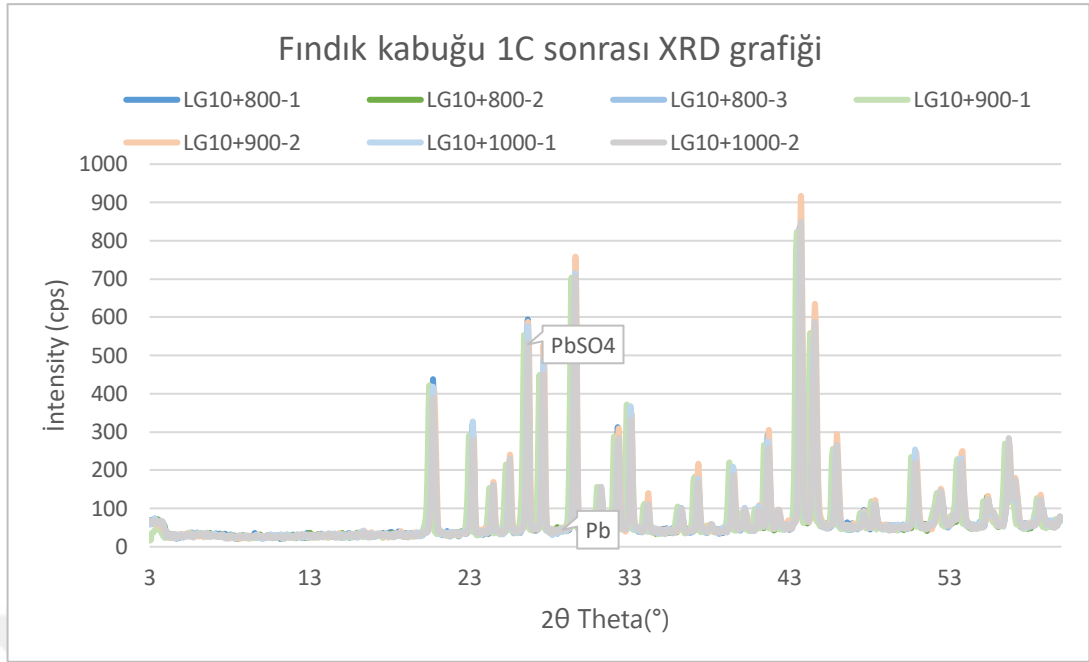
Tablo 6.8: LG10+TAC0,0 EDX analizi ve PbSO₄ yüzdesi.

Element	Ağırlık	Atomik	İntensity	Hata
C K	1.81	8.89	6.83	0.13
O K	12.56	46.39	92.88	0.03
S K	13.03	24.01	385.72	0.01
PbM	72.6	20.71	804	0.01

EDX analizlerinde Ek-A.3.8'deki şekilde plak yüzeyinde PbSO₄ kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Tablo 6.13'te PbSO₄ yüzdesel olarak miktarları verilmiştir.

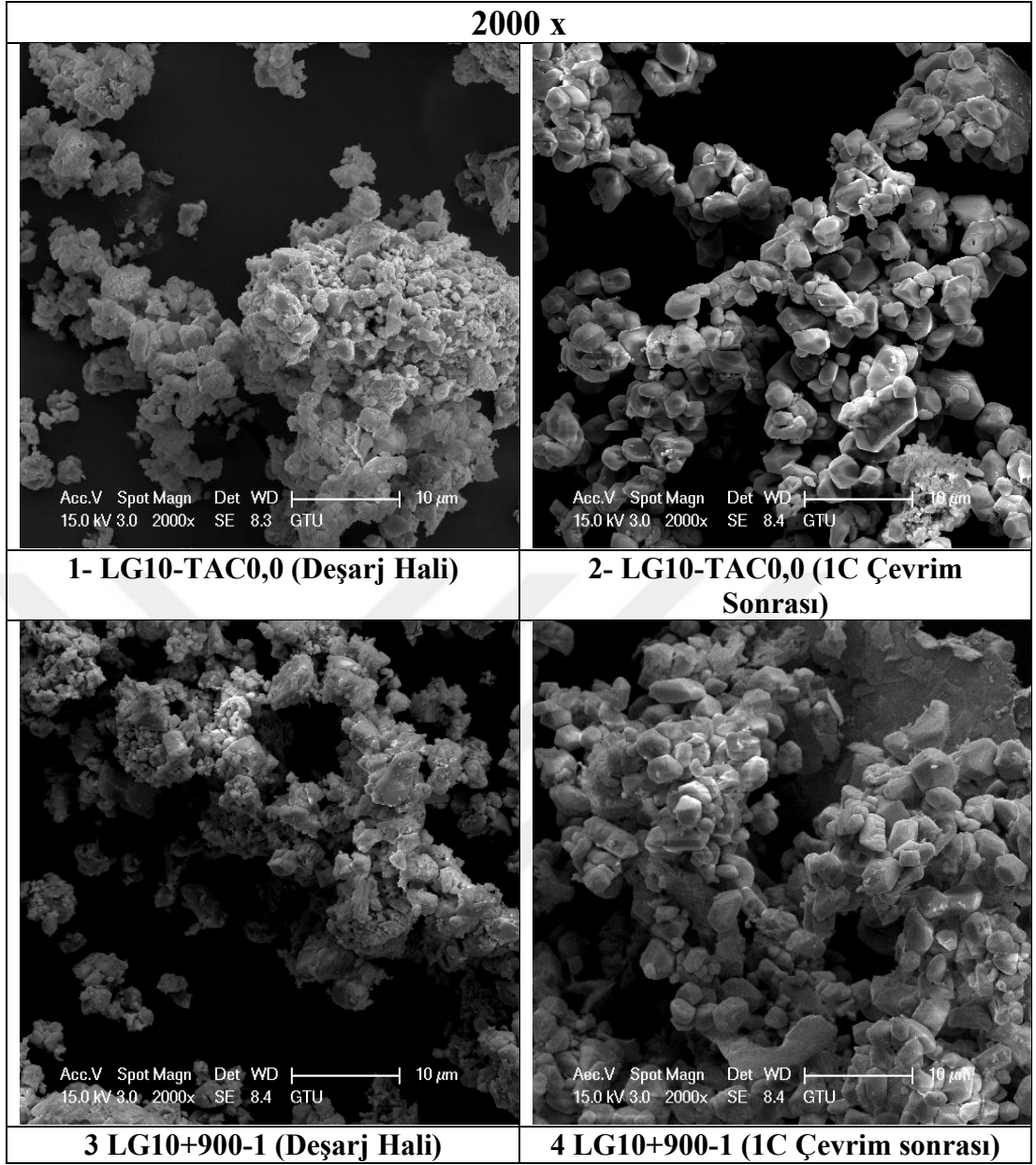


Şekil 6.18: Ticari aktif karbon 1C sonrası XRD grafiği.

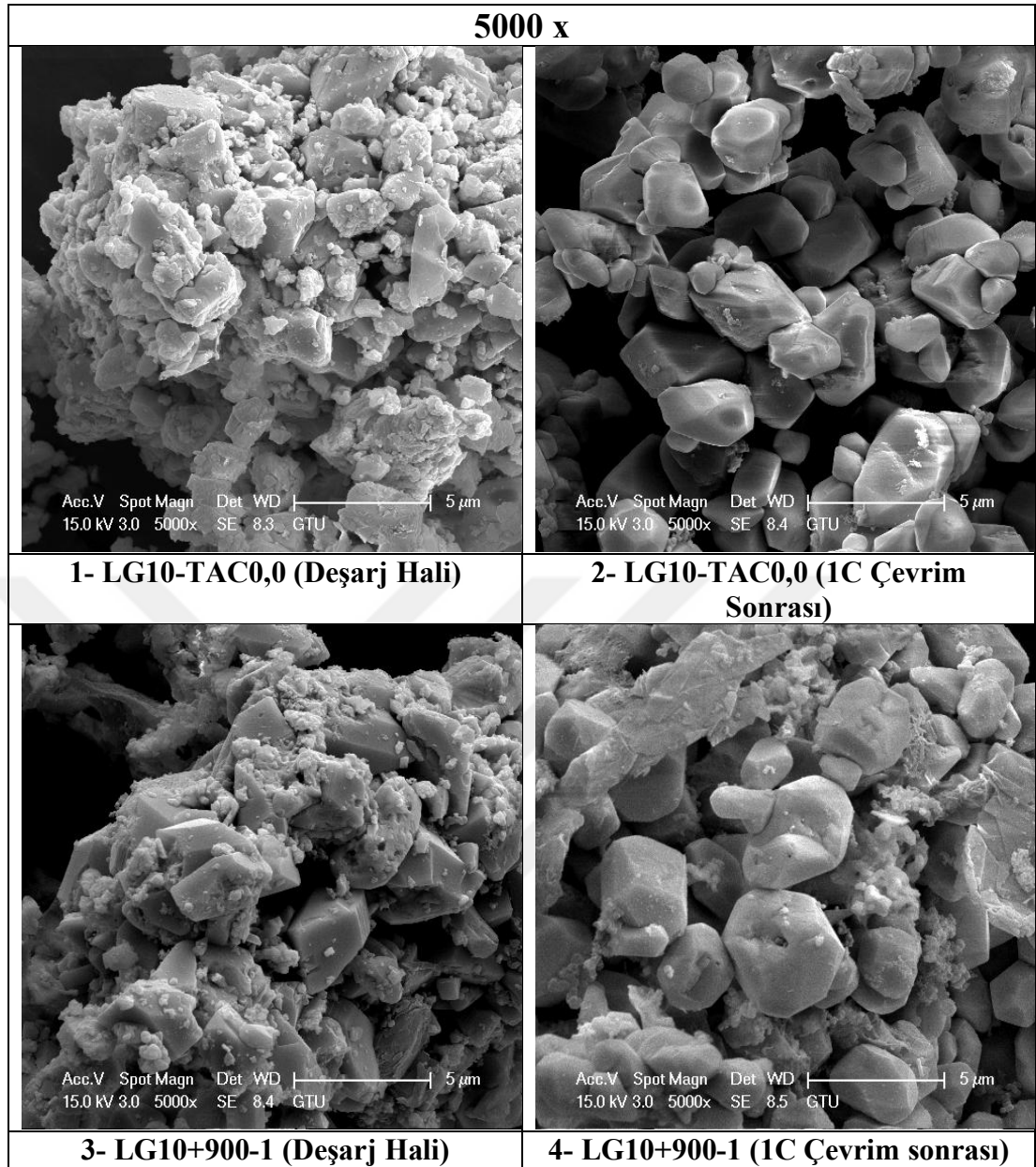


Şekil 6.19: Fındık kabuğu 1C sonrası XRD grafiği.

Negatif plaklar 1C çevrim testinden sonra hücrelerdeki negatif plak çıkarılmış ve asitliği giderilerek kurutulmuştur. Kurutulan numune toz haline getirildikten sonra XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analizde plaklarda yüksek oranda sülfat yapıları gözlemlenmiştir. 1C testinden sonra yapılan kapasite testlerinde kapasitesini tamamen kaybettiği görülmüştür. Buda yapının tamamen sülfatlı bir yapıya dönüştüğü anlamına gelmektedir. 1C testinden sonra yapılan XRD testinde oluşan piklerin $PbSO_4$ pikleri olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.20: SEM 2000X LG10+TAC0,0 ve 900-1 numune görüntüsü.



Şekil 6.21: SEM 5000X LG10+TAC0,0 ve 900-1 numune görüntüsü.

SEM görüntü analizinde standart numuneye göre 900-1 olan fındık kabuğu numunesinde oluşan $PbSO_4$ kristallerinin daha küçük olduğu anlaşılmaktadır. Buda katılan fındık kabuğunun standart numuneye göre $PbSO_4$ oluşumunu geciktirdiği ve kristallerin büyümesine engel olduğunu göstermektedir.

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Enerji ihtiyacının her alanda fazla olduğu ve enerjinin çok maliyetli olduğu günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları ve bu enerjinin depolanması çok önemlidir. Uzun yıllardır kullanılan kurşun asit bataryalar start-stop bataryaları, starter bataryalar, sabit tesisler, traksiyoner (Forklift bataryaları) bataryalar hala çok yaygın kullanılmaktadır. Diğer batarya teknolojiler pahalı oldukları ve geri dönüşüm süreçleri sıkıntılı olduğu için Kurşun asit batarya teknolojisi hem geri dönüşüm süreçleri hem de üretim maliyeti açısından popülerliğini kaybetmeden hala yoluna devam etmektedir. Bu bataryanın da devam eden ve geliştirilen birçok çalışma alanı vardır. Bunlardan bir tanesi de plakalar yüzeyindeki $PbSO_4$ birikmesidir. Kurşun sülfat birikmesini önlemek için aktif maddenin içerisine karbon katkıları konulmaktadır.

Tarımın çok yaygın olduğu ülkemizde birçok biyolojik atıklar oluşmaktadır. Biyolojik atıkların bertaraf süreçleri de maliyetli bir çalışma olduğu için biyolojik atıkları ekonomiye kazandırmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında biyolojik atık olan fındık kabuğunu farklı sıcaklıklarda ve sürelerde piroliz yöntemiyle karbon malzemeler elde edilmiştir. Bu karbon malzemelerin kurşun asit bataryalarda kurşun sülfat oluşum mekanizmasına ve çevrim ömrüne etkileri incelenmiştir.

Fındık kabuğundan elde edilen karbon malzemelerden yapılan kurşun asit negatif plak denemelerinde, 900-1 (1 saat) ve 1000-2 (2 saat) C elde edilen fındık kabuklarının daha fazla çevrim ömrü verdiği görülmüştür. Ticari aktif karbon kullanılan numunelerde standart numuneden ve fındık kabuklarından daha fazla çevrim ömrü verdiği görülmüştür.

Ticari aktif karbon en fazla çevrim ömrü vermiştir ancak Hidrojen oluşumuna etkileri incelenmesi önerilmektedir. Fındık kabuğundan yapılan hücrelerin hidrojen gazı oluşum süreçlerinin incelenmesi önerilmektedir. Yapılan testlerde karbon malzemeler standart malzemenin üzerine ilave edilerek performansları karşılaştırılmıştır. Standart karbon malzeme çıkarılıp yerine fındık kabukları konularak denenmesi önerilmektedir. Yapılan denemeler 2V'luk Prototip hücrelerde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre, 12V'dan büyük numuneler ile bu testlerin karşılaştırılması ve şarj kabul testlerinin yapılması önerilmektedir. Yapılan çevrim

testleri sonucunda, 900-1 findık kabuğu numunesi ticari aktif karbona kıyasla daha düşük çevrim ömrü göstermiştir. Bu nedenle 900-1 numunesine kimyasal aktivasyon uygulanması tavsiye edilmektedir. Ancak kimyasal aktivasyon yönteminin maliyetli olduğu ve kimyasal sarfiyatı artırdığı dikkate alınmalıdır. Aktivasyon sonrasında, numunenin aynı ve farklı oranlarda karıştırılarak performans karşılaştırmalarının yapılması faydalı olacaktır. Ayrıca 1C testinden sonra plakların yapısal bütünlüğünü büyük oranda kaybettiği ve dökülmelerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle elektrotların mekanik dayanımını artırmak amacıyla farklı dolgu ve katkı malzemelerinin denenmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Altınay, A. (2014). Kurşun dioksit in karbon esaslı elektrotlar üzerine kurşun (II) çözeltileri içinde elektrokimyasal biriktirilmesi (Yüksek lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Avcıoğlu A. O., (2017). Yenilenebilir enerji kaynakları ve teknolojileri. Ders Notları. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi.
- Aydin E. S., Yucel O., ve Sadikoglu H., (2019). Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(32), 17389-17396.
- Bača P., Micka K., Křivák P., Tonar K., ve Tošer P., (2011). Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(8), 3988-3992.
- Bagotsky V. S., Skundin A. M., ve Volfkovich Y. M., (2015). *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. John Wiley ve Sons.
- Basu P., (2013). Gasification theory. *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction*, 199-248.
- Bode H., (1977). *Lead-acid batteries*. Wiley.
- Bridgewater A. V., (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal science*, 8(2), 21-50.
- Brik K., ve Ben Ammar F., (2008). The Fault tree analysis of the lead acid battery's degradation. *Journal of Electrical Systems*, 4(2).
- British Standards Institution, *Lead-acid starter batteries – Part 1: General requirements and methods of test*, BS EN 50342-1:2015, BSI Standards Limited, 2015.
- Buchmann I., (2001). Batteries in a portable world: a handbook on rechargeable batteries for non-engineers. Cadex Electronics Inc.
- Calábek M., Micka K., Křivák P., ve Bača P., (2006). Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes. *Journal of power sources*, 158(2), 864-867.
- Ceylan S., ve Topçu Y., (2014). Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 156, 182-188.
- Charoensook K., Huang C. L., Tai H. C., Lanjapalli V. V. K., Chiang L. M., Hosseini S., ... ve Li Y. Y., (2021). Preparation of porous nitrogen-doped activated carbon derived from rice straw for high-performance supercapacitor application. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 120, 246-256.

Cheng J., Hu S. C., Sun G. T., Kang K., Zhu M. Q., ve Geng Z. C., (2021). Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application. *Energy*, 215, 119144.

Crompton T. R., (2000). *Battery reference book*. Newnes.

Das P., ve Ganesh A., (2003). Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell—a near fuel. *Biomass and bioenergy*, 25(1), 113-117.

Dell R. M., Dell R., ve Rand D. A. J., (2001). *Understanding batteries*. Royal society of chemistry.

Demirtaş S., (2010). Avrupa birliği ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlardan biyokütlenin önemi, 46. dönem AB temel eğitim kursu, Ankara. Adres: <http://www.solar-academy.com/menus/Yenilenebilir-Enerji-Kaynaklari-2010.005408.pdf>.

Dunnu, G., Panopoulos K. D., Karellas S., Maier J., Toulou S., Koufodimos G., ... Kakaras E., (2012). The solid recovered fuel Stabilat®: Characteristics and fluidised bed gasification tests. *Fuel*, 93, 273-283.

Ebner E., Börger A., Gelbke M., Zena E., ve Wieger M., (2013). Temperature-dependent formation of vertical concentration gradients in lead-acid batteries under PSoC operation—Part 1: Acid stratification. *Electrochimica Acta*, 90, 219-225.

Fouache S., Douady J. P., Fossati G., ve Pascon C., (1997). A new valve-regulated lead/acid automotive battery for use in original equipment and supply to the replacement market. *Journal of power sources*, 67(1-2), 15-26.

Guney M. S., (2013). Utilization of hazelnut husk as biomass. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 4, 72-77.

Gürsu H., Gençten M., ve Şahin Y., (2018). Cyclic voltammetric preparation of graphene-coated electrodes for positive electrode materials of vanadium redox flow battery. *Ionics*, 24, 3641-3654.

Haykiri-Acma H., (2006). The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 75(2), 211-216.

Haykiri-Acma H., Baykan A., Yaman S., Kucukbayrak S., (2013). Effects of fragmentation and particle size on the fuel properties of hazelnut shells. *Fuel*, 112, 326-330.

Hu Y. T., Li J. C., Wu X. L., ve Shen P. K., (2022). Inhibition of irreversible sulfation of lead-acid batteries by hierarchical porous carbon with in-situ grown carbon nanotube clusters. *Journal of Energy Storage*, 51, 104420.

Huggins R. A., (2009). *Advanced batteries: materials science aspects*. Boston, MA: Springer US.

İlleez, B. (2020). 13. Türkiye’de biyokütle enerjisi. Makine Mühendisleri Odası. https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/TEG-2020-13_%20Biyok%C3%BCtle%20Enerjisi%20_B%C3%BClent%20%C4%B0lleez.pdf

Jung J., Zhang L., Zhang J., (2015). "Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals", Materials, And Applications, Crc Press.

Keskin F., (2014). Yakıt pilli-bataryalı hibrid bir elektrikli araçta enerji yönetiminin sağlanması (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

König W., (1938). Ein galvanisches Element aus der Partherzeit. *Forschungen und Fortschritte*, 14(1), 8-9.

Kumar S. M., Ambalavanan S., ve Mayavan S., (2014). Effect of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge operation. *RSC Advances*, 4(69), 36517-36521.

Kükrer, T. (2010). Taşınabilir elektronik aygıtların atık pillerinden lityum ve kobalt geri kazanımı (Doktora tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.

Lam L. T., Louey R., (2006). Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications. *Journal of power sources*, 158(2), 1140-1148.

Lasia A., (2002). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 143-248). Boston, MA: Springer US.

Li, G., Cai, W., Zhao, R., ve Hao, L., (2019). Electrosorptive removal of salt ions from water by membrane capacitive deionization (MCDI): characterization, adsorption equilibrium, and kinetics. *Environmental science and pollution research*, 26(17), 17787-17796.

Liu R.S., Zhang L., Sun X., Liu H., Zhang J., (2012). "Lead-Acid Battery In Electrochemical Technologies For Energy Storage And Conversion", Wiley.

Lopes P. P., Stamenkovic V. R., (2020). Past, present, and future of lead–acid batteries. *Science*, 369(6506), 923-924.

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

May G. J., Davidson A., ve Monahov B., (2018). Lead batteries for utility energy storage: A review. *Journal of energy storage*, 15, 145-157.

McKendry P., (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.

Mohan D., Pittman C., Steele P., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review . *Energy ve fuels*, 20 (3), 848-889.

Moseley P. T., (2009). Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead–Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*, 191(1), 134-138.

Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., ve Tsubota M., (1996). Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, 59(1-2), 153-157.

Onay Ö., ve Koçkar Ö. M., (1998). Fındık kabuklarından hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1), 72-81.

Ozpınar P., Dogan C., Demiral H., Morali U., Erol S., Samdan C., Demiral I., (2022). Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis. *Renewable Energy*, 189, 535-548.

Perez-Armada L., Rivas S., González B., ve Moure A., (2019). Extraction of phenolic compounds from hazelnut shells by green processes. *Journal of Food Engineering*, 255, 1-8.

Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter L. M., ve Robinson J., (2001). *Instrumental methods in electrochemistry*. Elsevier.

Rand D.A.J., Garche J., Parker C.D., (2004). *Valve-Regulated Lead–Acid Batteries*, Elsevier.

Root M. (2011). The TAB battery book: An in-depth guide to construction, design, and use. TAB Books.

Salan T., Almaz M. H., (2014), “Antep Fıstığı atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal madde ve biyomalzeme üretiminde değerlendirilmesinde kullanılabilecek termokimyasal yöntemlere genel bir bakış”. Yeşil altın antepfıstığı Zirvesi, Yeşil altın Antep fıstığı Çalıştayı, Gaziantep, Türkiye.

Shi J., Xia Y., Yuan Z., Hu H., Li X., Zhang H., ve Liu Z., (2015). Porous membrane with high curvature, three-dimensional heat-resistance skeleton: a new and practical separator candidate for high safety lithium ion battery. *Scientific reports*, 5(1), 8255.

Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., ve Tsubota M., (1997). Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, 64(1-2), 147-152.

Skoog D.A., West D.M., (1981). "Principles Of Instrumental Analysis, 2 Ed.", Saunders College, Philadelphia.

Subramani K., Sudhan N., Karnan M., Sathish M., (2017). Orange peel derived activated carbon for fabrication of high-energy and high-rate supercapacitors. *ChemistrySelect*, 2(35), 11384-11392.

Sun X., Liu W., Xu D., Shi L., Qi P., Xiong Y., ve Zhang W., (2022). The influence of the characteristics of rice husk-based activated carbon on the performance of lead-carbon batteries and its potential mechanisms. *Electrochimica Acta*, 403, 139688.

Swogger S. W., Everill P., Dubey D. P., Sugumaran N., (2014). Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance. *Journal of Power Sources*, 261, 55-63.

Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü (TEPGE). (2024). Sert kabuklu meyveler ürün raporu 2024 (TEPGE Yayın No. 400). Ankara: T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı.

Thornley P., Upham P., Huang Y., Rezvani S., Brammer J., Rogers J., (2009). Integrated assessment of bioelectricity technology options. *Energy Policy*, 37 (3), 890-903.

Tombul B., (2005). "Akülerin Çevreye Zararları ve Geri Kazanılması", Çevre Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Torlak T., (2001). Batarya atıklarının geri kazanım prosesleri ve akü üretim atıksularından kurşun giderimi (Master's thesis, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü).

Tural H., Gökçel H. İ., Ertuş F. N., (2003). Enstrümental analiz I: elektroanalitik yöntemler. Ege Üniversitesi.

Turan D., ve Yönetken A., (2016). Enerji depolama sistemlerinin araştırılması ve analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 113-121.

Üçgül İ., Akgül G., (2010), "Biyokütle teknolojisi" *Yekarum Dergisi*, 1 (1), 3-11.

Wang H., Liu Z., Liang Q., Zhong H., Han G. C., Zhang S., ve Chen Z. (2018). A facile method for preparation of doped-N carbon material based on sisal and application for lead-carbon battery. *Journal of Cleaner Production*, 197, 332-338.

Wang J., (2000). "Analytical Electrochemistry, 2 Ed.", John Wiley ve Sons. Inc., New York.

Wang W., Wei X., Choi D., Lu X., Yang G., ve Sun C., (2015). Electrochemical cells for medium-and large-scale energy storage: Fundamentals. In *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage* (pp. 3-28). Woodhead Publishing.

Warlimont H., Hofmann T., ve Jobst K., (2005). Superior corrosion properties and reduced cost of lead-acid batteries using electroformed grids. *Journal of power sources*, 144(2), 486-493.

Web 1, (2025), https://www.mutlu.com.tr/successStory/crops/_x_/efb1_77068.png, Erişim tarihi 15.05.2025)

Yahmadi R., Brik K., Ammar F.B., (2016). "Failures Analysis And Improvement Lifetime Of Lead Acid Battery In Different Applications", 3rd International Conference On Automation, Control, Engineering And Computer Science, Proceedings Of Engineering ve Technology.

Yang J., Hu C., Wang H., Yang K., Liu J.B., Yan H., (2016). "Review On The Research Of Failure Modes And Mechanism For Lead–Acid Batteries", International Journal Of Energy Research, 10.

Yılmaz E.M., (2010). "İstanbul İlinde Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği Uygulamaları ve Karşılaşılan Güçlüklerle İlgili Çözüm Önerileri", Ç.V.O. Bakanlığı, Çevre ve Orman Bakanlığı, İstanbul

Yin J., Lin N., Lin Z. Q., Wang Y., Shi J., Bao J. P., Zhang, W. L., (2019). Towards renewable energy storage: Understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery. *Journal of Energy Storage*, 24, 100756.

Zhang Y., Tang Y., Yan R., Li J., Li C., Liang S., (2023). Removal performance and mechanisms of aqueous Cr (VI) by biochar derived from waste hazelnut shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(43), 97310-97318.

Zhao R., Zhao W., Zhang T., Zhao H., Lv D., Shi G., Chen H., (2018). Preparation of $Pb_{x}O_{y}@SiO_{2}/Carbon$ composite and its electrochemical properties investigation in lead-acid battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 814, 38-44.

Zou X., Kang Z., Shu D., Liao Y., Gong Y., He C., Zhong Y., (2015). Effects of carbon additives on the performance of negative electrode of lead-carbon battery. *Electrochimica Acta*, 151, 89-98.

ÖZGEÇMİŞ

Saffet ARSLAN, 2005 yılında başladığım Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya bölümünden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında Mep Teknik firmasında kimyager olarak işe başladı. 2012 yılının başında Kimar Paksoy firmasında işe başladı. 2022 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına başladı. 2012 yılından beri Mutlu Akü ve Malzemeleri AŞ’de, ARGE Kimya laboratuvarında yönetici kimyager olarak çalışmaktadır.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

Arslan S., Yücel Ö., (2025) “Fındık Kabuğunun Farklı Karbonlaştırma Teknikleri Kullanılarak Karbonlaştırılması ve Kurşun Asit Bataryalarda Performansının İncelenmesi “, 9. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Gebze Teknik Üniversitesi, 26-27 Mayıs.



EKLER

Ek-A.1: Ticari Aktif Karbon ve Fındık Kabuğundan üretilmiş Karbon ile Yapılan Hücrelerin Kapasite Sonuçları

Ek-A.1.1: Ticari aktif karbon ikinci 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.

	1 (mAh)	2 (mAh)	Ort (mAh)
LG10+TAC0,0	270	264	267
LG10+TAC0,5	264	259,7	261,85
LG10+TAC1,0	242,5	235,1	238,8
LG10+TAC1,5	252	238,7	245,35
LG10+TAC2,0	268,4	257,5	262,95

Ek-A.1.2: Fındık kabuğu ikinci 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.

	1 (mAh)	2 (mAh)	Ort (mAh)
LG10+800-1	244,2	247,7	245,95
LG10+800-2	257,2	260,2	258,7
LG10+800-3	256,7	254,8	255,75
LG10+900-1	260,6	256,9	258,75
LG10+900-2	271,9	267,6	269,75
LG10+1000-1	263,9	257,2	260,55
LG10+1000-2	266,4	248,8	257,6

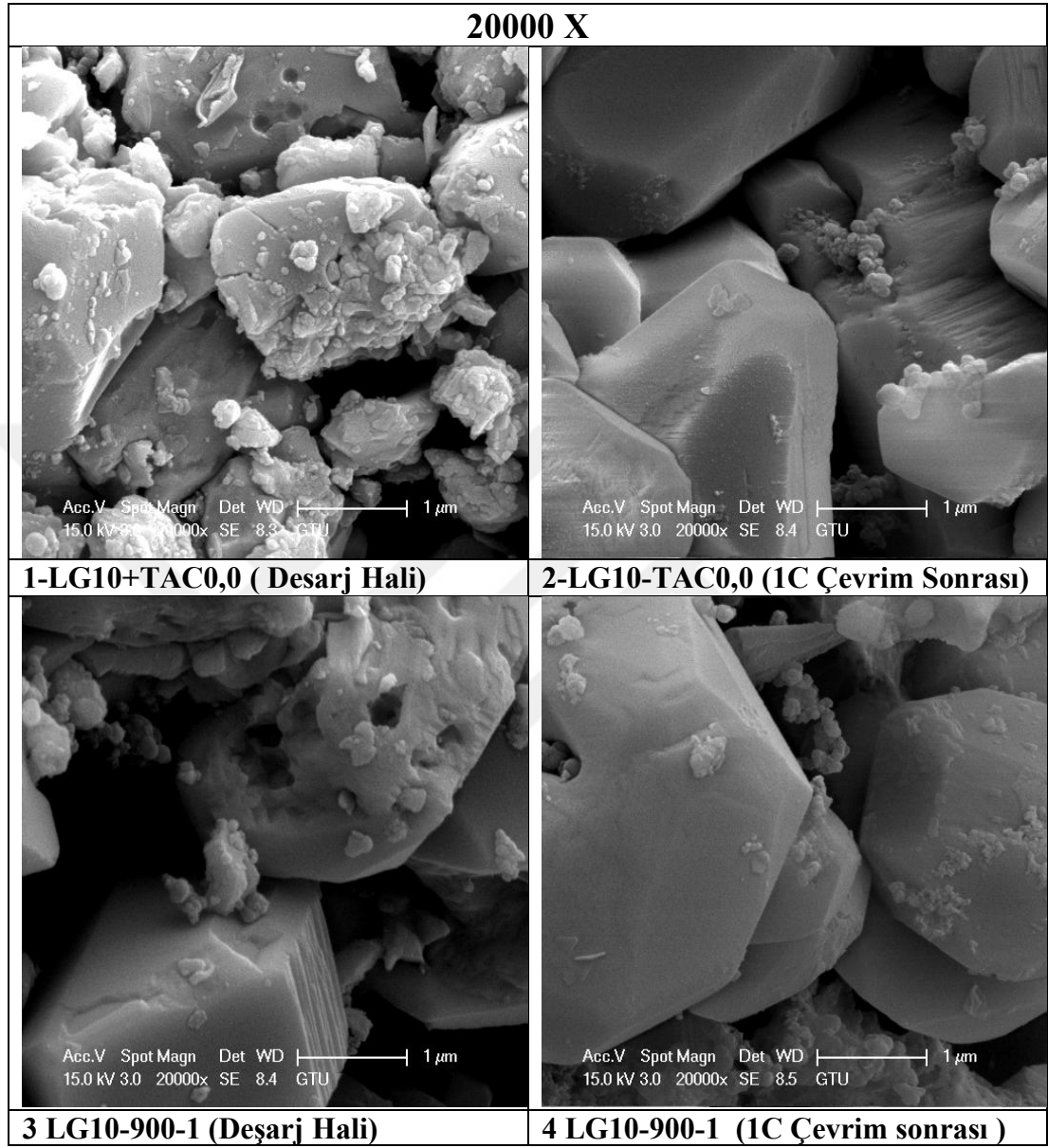
Ek-A.1.3: Ticari aktif karbon üçüncü 1C Testi öncesi kapasite sonuçları.

	1 (mAh)	2 (mAh)	Ort (mAh)
LG10+TAC0,0	268,2	265	266,6
LG10+TAC0,5	242	235	238,5
LG10+TAC1,0	255	248	251,5
LG10+TAC1,5	253	247	250
LG10+TAC2,0	254	246	250

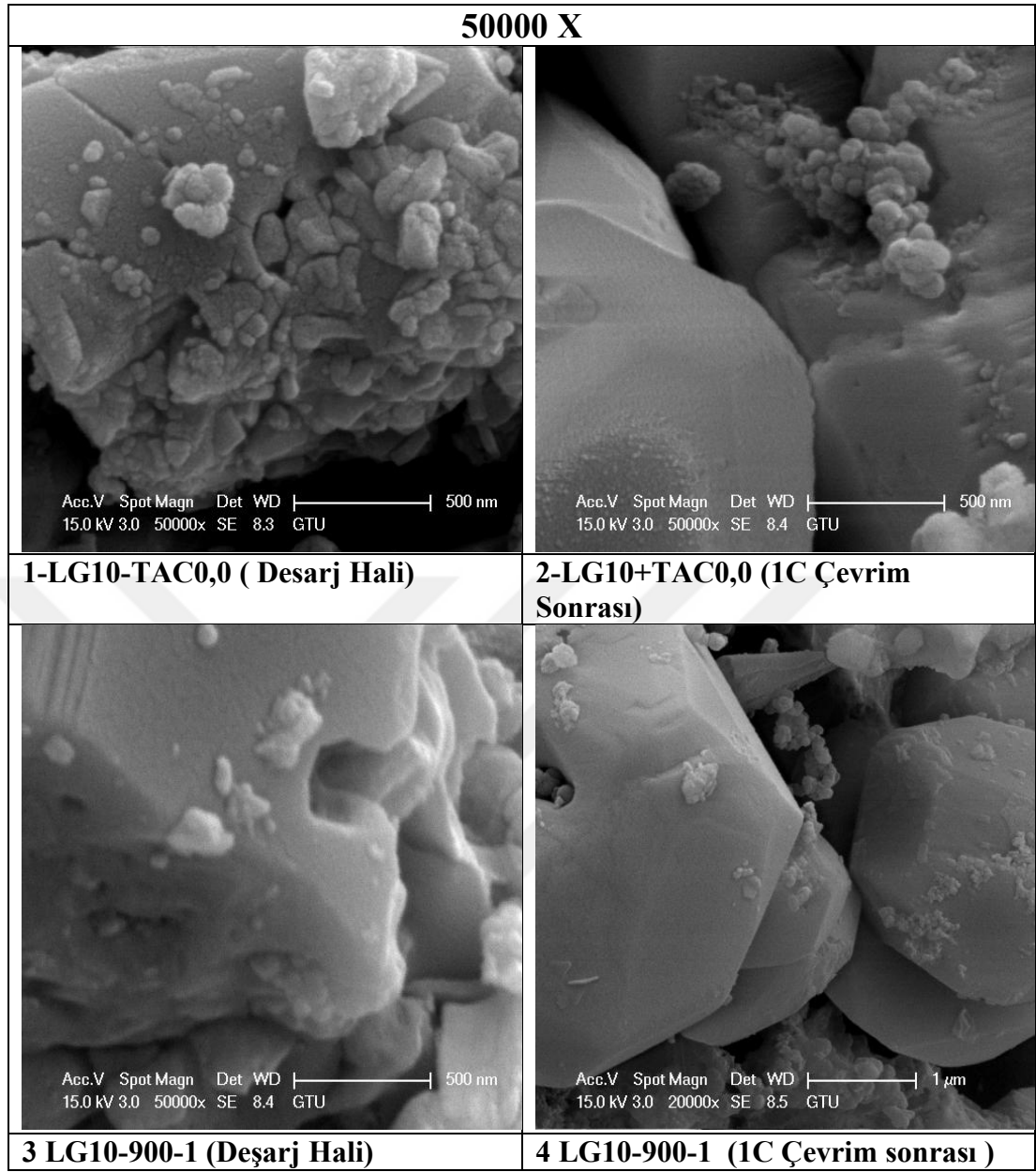
Ek-A.1.4: Fındık kabuğu üçüncü 1C testi öncesi Kapasite Sonuçları.

	1 (mAh)	2 (mAh)	Ort (mAh)
LG10+800-1	274	268	271
LG10+800-2	272	268	270
LG10+800-3	260	255	257,5
LG10+900-1	253	252	252,5
LG10+900-2	253	249	251
LG10+1000-1	256	255	255,5
LG10+1000-2	249	244	246,5

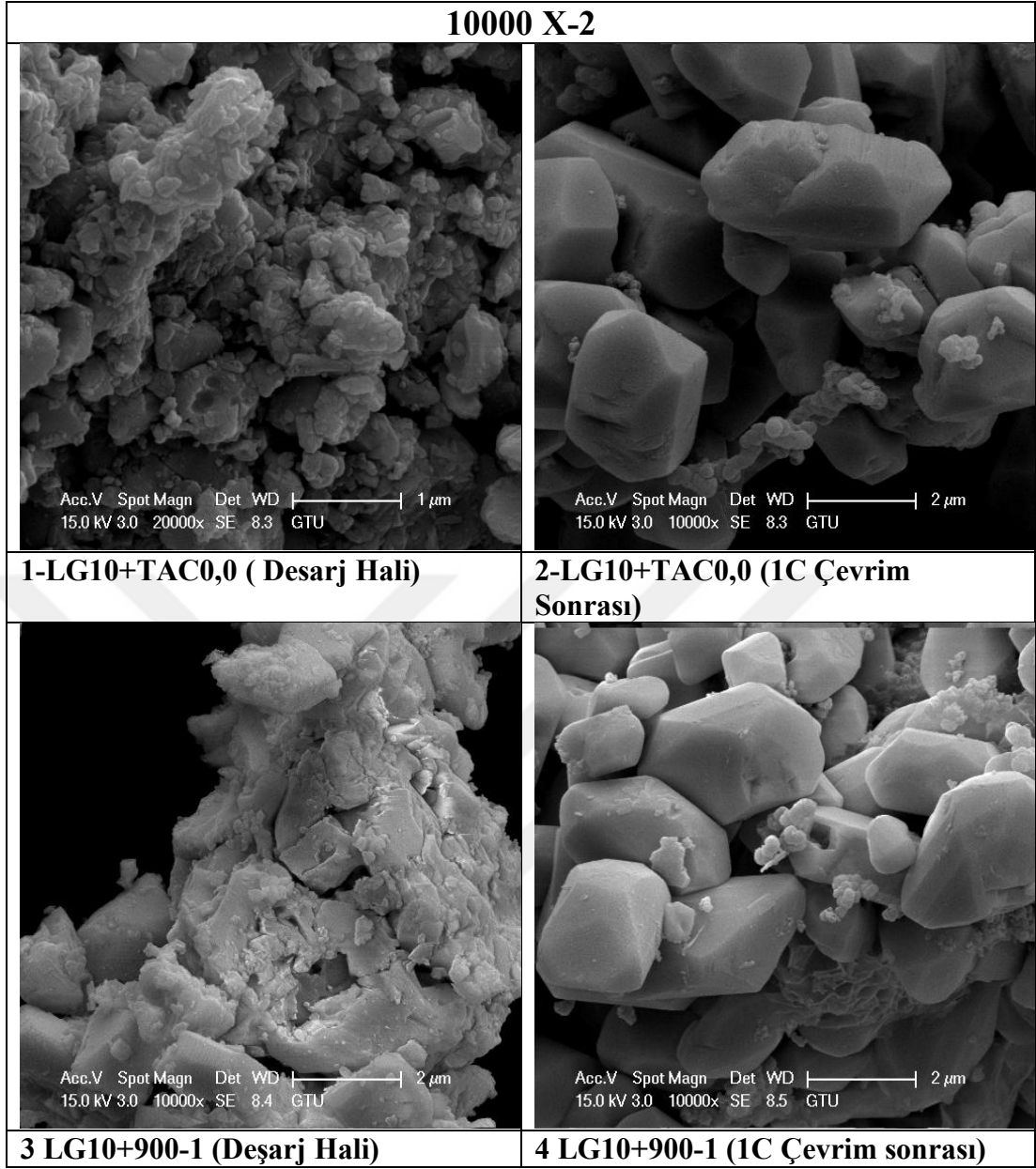
Ek-A.2: Standart Negatif Plak ile Fındık Kabuğundan 900 °C’de 1 Saat bekletilerek üretilen Karbondan Yapılmış Negatif Plak SEM Görüntüleri



Ek-A.2.5: 20000X Sem görüntüsü.

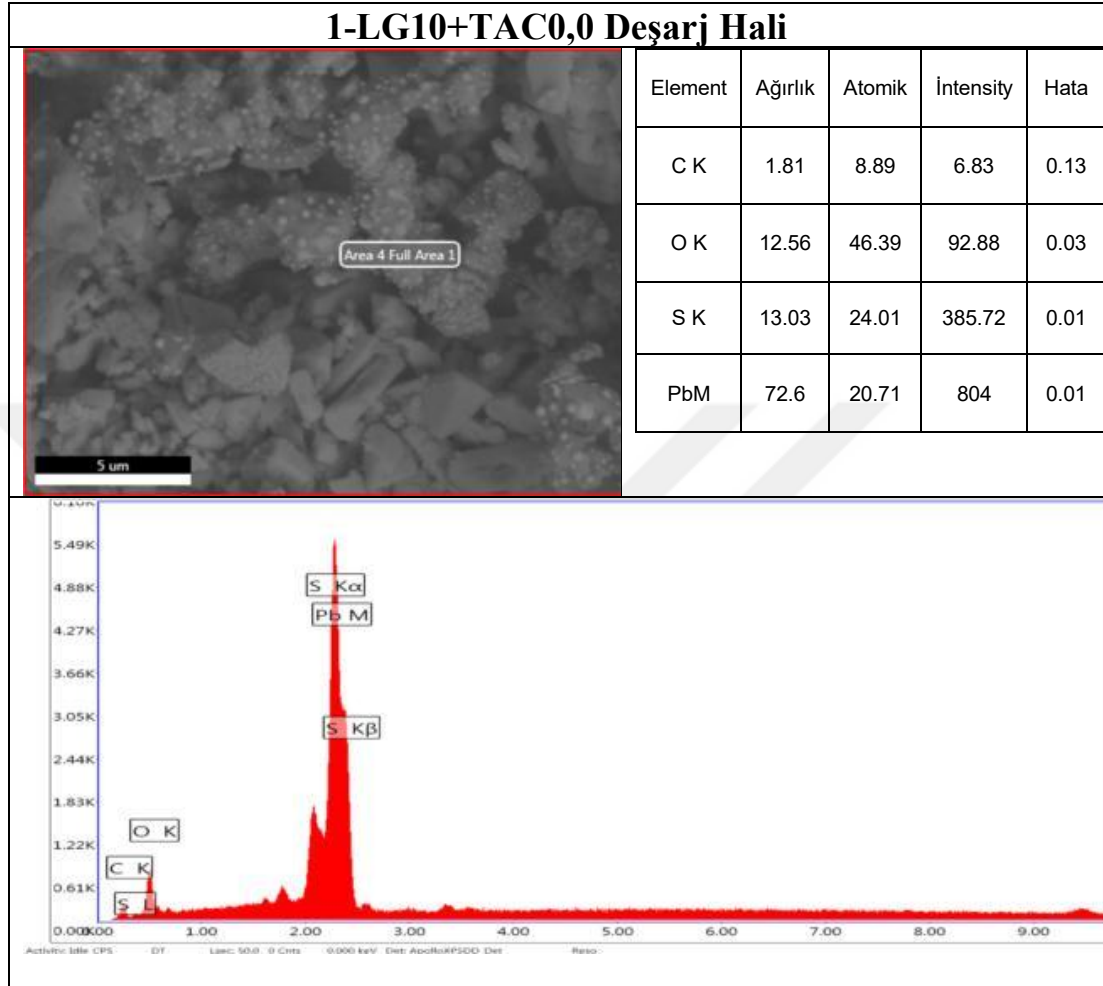


Ek-A.2.6: 50000X Sem görüntüsü.



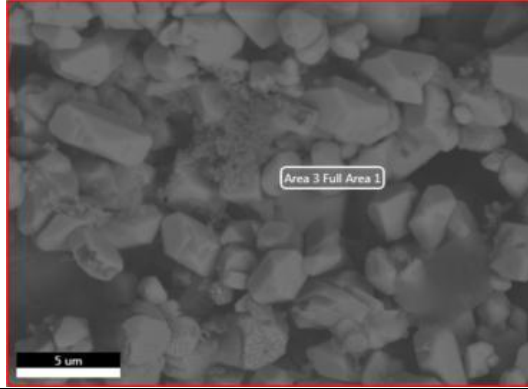
Ek-A.2.7: 10000X Sem Görüntüsü.

Ek-A.3: Standart Negatif Plak ile Fındık Kabuğundan 900 °C’de 1 Saat bekletilerek üretilen Karbondan Yapılmış Negatif Plak EDX Analizleri ve Görüntüleri

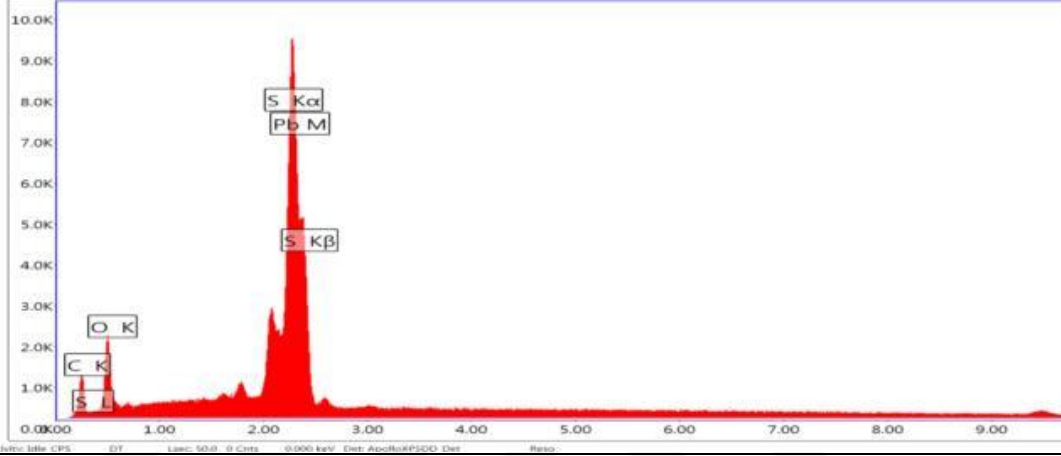


Ek-A.3.8: 1-LG10+TAC0,0 Deşarj Hali EDX analizi.

2-LG10+TAC0,0 1C Çevrim Sonrası

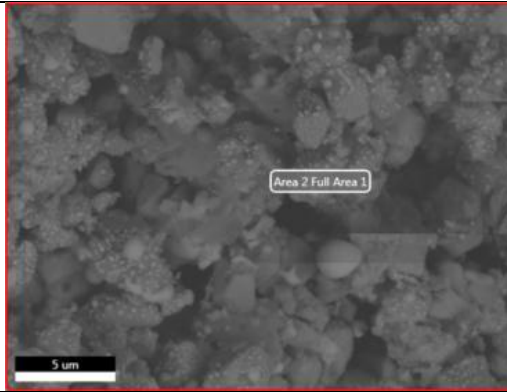


Element	Ağırlık	Atomik	Intensity	Hata
C K	5.8	20.86	42.25	0.04
O K	17.85	48.21	258.94	0.01
S K	13.17	17.75	735.14	0.01
PbM	63.18	13.18	1323.44	0.01

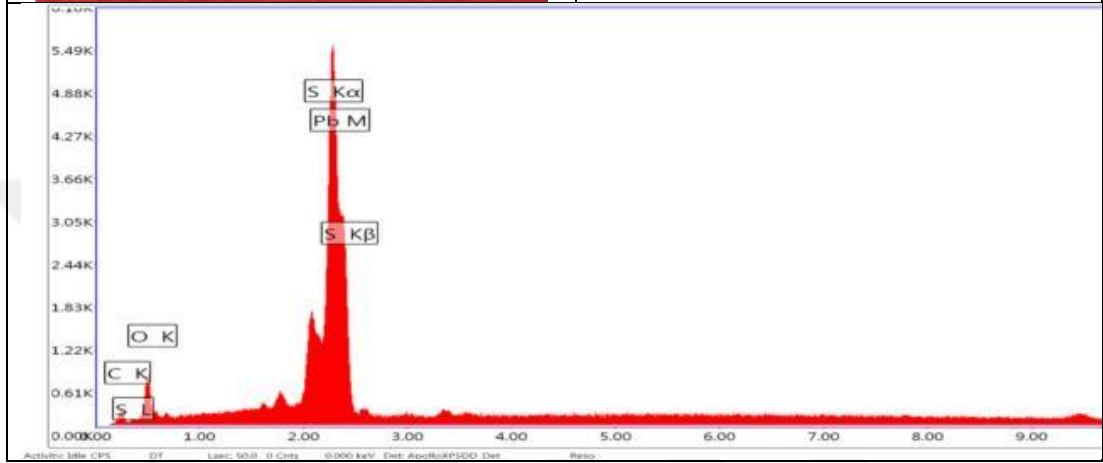


Ek-A.3.9: 2-LG10+TAC0,0 1C Çevrim Sonrası EDX analizi.

3-900-1 Deşarj Hali

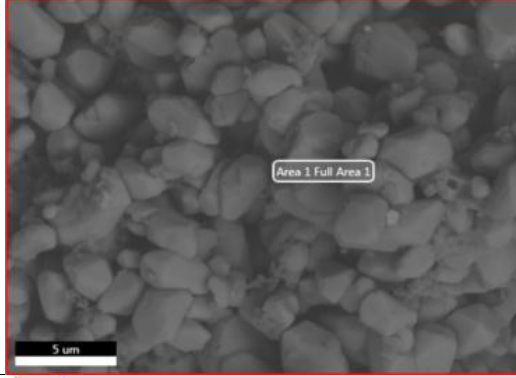


Element	Ağırlık	Atomik	Intencity	Hata
C K	1.81	8.89	6.83	0.13
O K	12.56	46.39	92.88	0.03
S K	13.03	24.01	385.72	0.01
PbM	72.6	20.71	804	0.01

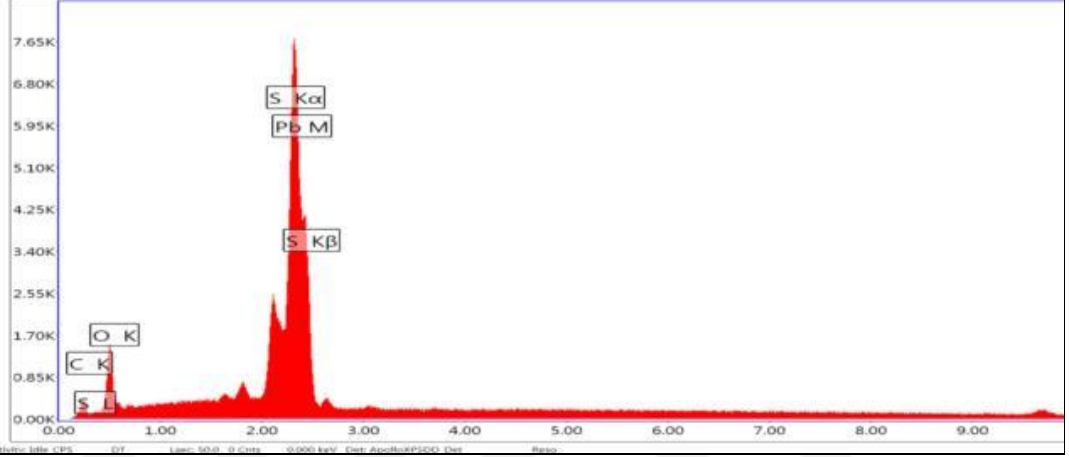


Ek-A.3.10: 3-LG10+900-1 Deşarj Hali EDX analizi.

4-900-1 (1C Çevrim Sonrası)



Element	Ağırlık	Aomik	İntesity	Hata
C K	1.76	7.48	9.39	0.12
O K	16.78	53.67	187.09	0.02
S K	13.9	22.17	594.38	0.01
PbM	67.56	16.68	1082.57	0.01



Ek-A.3.11: 4-LG10+900-1 1C çevrim sonrası EDX analizi.