İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜMÜŞ OKSİT – ÇİNKO PİL ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Utku Can Varol

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh.

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

AĞUSTOS 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜMÜŞ OKSİT-ÇİNKO PİL ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Utku Can VAROL
(506081216)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Ağustos 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet İ. TİMUR (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN(İTÜ)
Doç. Dr.Gökhan ORHAN (İÜ)

AĞUSTOS 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Ömrümün her anında yanımda olan, beni sonsuz sabır ve özveriyle yetiştirerek bu noktaya gelmemi sağlayan anne ve babama minnettarım.

Yüksek lisans öğrenimimin her noktasında, en yoğun olduğu zamanlarda dahi beni dinleyen, yol gösteren, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, meslek ve bilim hayatımda olduğu kadar hayata bakışımda da bana her daim örnek olacak çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Servet Timur'a şükranlarımı sunarım.

Üniversitenin yalnızca akademik bir yapı olmadığını çalışmalarımdaki destekleri yanında sosyal paylaşımlarıyla da ortaya koyan, birlik ve beraberliğin önemini bir kez daha vurgulayan çalışma arkadaşlarım Dr. Müh. Özgenur Kahvecioğlu, Yük. Müh. Güldem Kartal, Yük. Müh. Barış Daryal, Yük. Müh. İkbal Işık, Yük Müh. Pınar Sümer, Yük. Müh. Efe Çakıroğlu, Yük.Müh. Yasin Kılıç, Yük. Müh. Ayşe Kılıç, Yük. Müh. Kübra Yumakgil, Yük. Müh. Emine Bakan ve Met. Müh. Özkan Bahar'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar imkânlarından faydalanmama onay veren değerli hocalarımız Sayın Prof. Dr. Lütfi Öveçoğlu ve Prof. Dr. Erdem Demirkesen'e, araştırma görevlileri Yük. Müh. Hasan Gökçe ve Yük. Müh. Önder Güney'e ve ayrıca Yük. Müh. Aziz Genç ve Met. Müh. Utku Demirkan'a yardımları ve yol göstericilikleri dolayısıyla teşekkür ederim.

Çalışma sonuçlarının kimyasal analizlerini gerçekleştiren Kimya Müh. İnci Kol'a emekleri için teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimimin bir dönemini geçirmiş olduğum Almanya'nın RWTH Aachen üniversitesindeki günlerimin başından sonuna kadar gerek bilimsel gerekse sosyal alanda beni hiç yalnız bırakmayan Dr. Müh. Aybars Güven ve eşi Dr. Müh. Esra Çapanoğlu Güven'e ve Yük. Müh. Soner Yılmaz'a minnetlerimi sunarım.

Ayrıca İTÜ bünyesinde geçirmiş olduğum 7 yıl süresince bilgi ve tecrübesinden yararlandığım tüm hocalarıma ve İTÜ ailesinin tüm fertlerine saygılarımı sunarım.

Ağustos 2011 Utku Can Varol

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ **5**
2.1 Pilin Tanımı ve Tarihçesi 5
2.2 Pilin Yapısı 6
2.3 Pil Terminolojisi 7
2.4 Pil Elektrokimyası ve Termodinamiği 8
2.4.1 Konsantrasyonun hücre potansiyeli üzerindeki etkisi 10
2.4.2 Sıcaklık ve basıncın hücre potansiyeli üzerindeki etkisi 13
2.4.3 Polarizasyon 13
2.5 Pil Performansını Etkileyen Faktörler 15
2.5.1 Elektrotlar 16
2.5.2 Elektrolit 17
2.5.3 Ayırıcı ve bariyerler 17
2.5.4 Performansı etkileyen diğer faktörler 17
2.6 Pil Standartları ve Pillere UygulananTestler 20
2.7 Geleneksel Pil Çeşitleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları 23
2.7.1 Birincil piller 23
2.7.1.1 Çinko-karbon piller (Leclanché pili) 24
2.7.1.2 Alkali-mangan piller 25
2.7.1.3 Magnezyum ve alüminyum pilleri 26
2.7.1.4 Lityum iyon piller 27
2.7.2 İkincil piller 28
2.7.2.1 Kurşun-asit piller (Aküler) 29
2.7.2.2 Nikel-kadmiyum pilleri 29
2.7.2.3 Nikel-metal hidrür piller 30
2.7.2.4 Lityum-iyon piller 31
2.7.3 Rezerv piller 33
2.7.4 Yakıt hücreleri 34
3. GÜMÜŞ OKSİT-ÇİNKO PİLLERİ **35**
3.1 Gümüş Oksit-Çinko Pilinin Yapısı, Elektrokimyası ve Özellikleri 36
3.1.1 Gümüş oksit-çinko pillerin yapısı 36
3.1.1.1 Gümüş oksit pozitif elektrot 36
3.1.1.2 Çinko negatif elektrot 38
3.1.1.3 Ayırıcılar 40

3.1.1.4 Elektrolit 41
3.1.2 Gümüş oksit-çinko pillerinin elektrokimyası 42
3.1.3 Gümüş oksit-çinko pillerin kullanım alanları 43
3.1.3.1 Torpido pilleri 44
3.1.3.2 Uzay uygulamaları ve diğer askeri uygulamalar 48
4. GÜMÜŞ OKSİT-ÇİNKO PİLLERİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR 51
4.1 Pozitif Elektrotlar Üzerine Yapılan Çalışmalar 51
4.2 Negatif Elektrotlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar 53
4.3 Ayırıcılar Üzerine Yapılan Çalışmalar 54
4.4 Performans Ölçüm Çalışmaları 56
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 59
5.1 Gümüş Oksit Tozları ile Elektrot Üretimi Deneyleri 59
5.1.1 Kimyasal yöntemle gümüş oksit toz çöktürme çalışmaları 59
5.2 Elektrolitik Yöntemlerle Gümüş Oksit Elektrot Üretimi 62
5.2.1 Gümüş elektroliz deneyleri 63
5.2.2 Presleme 66
5.2.3 Anodik oksidasyon 67
5.2.4 Yapışma testleri 68
5.2.5 Pil deşarj testleri 69
6. DENEYSEL SONUÇLAR 71
6.1 Kimyasal Yöntemle Gümüş Oksit Toz Çöktürme Deneyleri Sonuçları 71
6.2 Yıkama ve Elektroliz İşlemlerinin Sonuçları 73
6.3 Presleme İşleminin Sonuçları 77
6.4 Anodik Oksidasyon Deneylerinin Sonuçları 77
6.4.1 Çözelti konsantrasyonunun etkisi 77
6.4.2 Akım miktarının etkisi 78
6.4.3 Oksidasyon süresinin etkisi 81
6.4.4 Preslemenin etkisi 81
6.4.5 Elektroliz akım yoğunluklarının etkisi 82
6.5 Yapışma Testleri 84
6.6 Kapasite ve Pil Performans Testlerinin Sonuçları 84
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91
KAYNAKÇA 93
ÖZGEÇMİŞ 99

KISALTMALAR

PTFE: Politetrafloroetilen

PVA: Polivinil alkol

SHE: Standart hidrojen elektrodu

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1: Birincil ve ikincil pillere ait IEC standart kodları. 21
Çizelge 2.2: Sıvı elektrolitli bazı birincil pillere uygulanan güvenlik testleri. 22
Çizelge 3.1: Birincil rezerv pillerin ortak özellikleri. 47
Çizelge 3.2: Silberkraft şirketine ait torpido bataryaları ve teknik özellikleri. 48
Çizelge 5.1: Kaplama banyosunun bileşimi. 65
Çizelge 6.1: Oksidasyon sonrası parçaların ağırlık değişimi. 78

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Daniell Hücresi. 6
Şekil 2.2: Pilin deşarj mekanizması. 9
Şekil 2.3: Pilin şarj mekanizması. 9
Şekil 2.4: Demir-seryum hücresine ait potansiyel-deşarj yüzdesi grafiği. 12
Şekil 2.5:Cıva oksit-çinko piline ait potansiyel-deşarj yüzdesi grafiği. 12
Şekil 2.6: Hücre polarizasyonunun akıma bağlı değişimi. 15
Şekil 2.7: Art arda deşarj edilen bir pilin deşarj karakteristiği. 18
Şekil 2.8: Bir pilin farklı deşarj koşulları altındaki deşarj karakteristiği. 19
Şekil 2.9: Sıcaklığın deşarj karakteristiği üzerindeki etkisi (T_4 oda sıcaklığıdır). 20
Şekil 2.10: Günümüze dek geliştirilen birincil piller ve enerji yoğunlukları. 24
Şekil 2.11: Yakıt hücrelerinin çalışma mekanizması. 34
Şekil 3.1: Hidrojen-çinko-oksijen üçlü faz denge diyagramı. 38
Şekil 3.2: Divalent gümüş oksidin deşarj grafiği. 43
Şekil 3.3: Düğme pillerin yapısı. 44
Şekil 3.4: Torpido bataryasına ait üniteler. 46
Şekil 3.5: Farklı rezervuar tasarımları. 47
Şekil 3.6: Eagle Picher tarafından geliştirilen bir torpido bataryasının kesit görünüşü. 48
Şekil 5.1: Mekanik karıştırma deney düzeneği. 61
Şekil 5.2: İş akış diyagramı. 62
Şekil 5.3: Ultrasonik yıkama cihazı. 63
Şekil 5.4: Karbon matların yüzey (üst) ve kesit (alt) fotoğrafları. 65
Şekil 5.5: Gümüş elektrolizi deney düzeneği. 66
Şekil 5.6: Gamry galvonometre sistemi. 70
Şekil 5.7: TGA CODA veri toplama sistemi. 70
Şekil 6.1: Yıkanmış ve yıkanmamış numunelerin XRD analizleri. 71
Şekil 6.2: Gümüşe ait potansiyel-pH diyagramı. 72
Şekil 6.3: Daha az bazik çözeltiden elde edilen tozların XRD grafiği. 73
Şekil 6.4: Elektrolitik olarak gümüşle kaplanmış karbon elyaf dokuma parçası. 74
Şekil 6.5: Gümüş kaplanmış bir numuneye ait optik mikroskop fotoğrafı (100x).... 75

Şekil 6.6: Farklı akım yoğunluklarında kaplanan parçaların optik mikroskop fotoğrafları 1,25 $A.dm^{-2}$(solda), 2,5 $A.dm^{-2}$ (ortada), 5 $A.dm^{-2}$ (sağda)..... 75
Şekil 6.7: Gümüş kaplı karbon elyaf mat..... 76
Şekil 6.8: 5 $A.dm^{-2}$ akım yoğunluğuyla kaplanmış parçanın XRD analizi..... 76
Şekil 6.9: Anodik oksidasyon potansiyel-zaman eğrisi. 79
Şekil 6.10: Oksidasyon sırasında parça yüzeyinde gerçekleşen oksijen deşarjı. 80
Şekil 6.11: Oksidasyon sırasında parça yüzeyinde görülen dökülmeler..... 80
Şekil 6.12: Preslenmiş numunelerin oksidasyon sonrası yüzey görüntüleri..... 82
Şekil 6.13: Oksitlenmiş parçaya ait XRD analizi. 83
Şekil 6.14: Oksit kaplı parçanın SEM fotoğrafları. 84
Şekil 6.15: 5 mA'lık deşarj koşullarında hücre potansiyeli-zaman eğrileri..... 85
Şekil 6.16: Çeşitli deşarj koşullarında hücre potansiyeli-zaman eğrileri..... 87
Şekil 6.17: Farklı deşarj koşullarında sistemlerin ürettiği yük miktarları. 87
Şekil 6.18: 5C akım deşarjının hücre potansiyeli-zaman eğrisi..... 88

GÜMÜŞ OKSİT – ÇİNKO PİL ÜRETİMİ

ÖZET

Gümüş oksit-çinko pilleri çok yüksek enerji yoğunlukları ve kararlı deşarj eğrileri sayesinde diğer pillerden ayrılmaktadır. Bu özellikleri 20. yüzyılın ortalarından itibaren araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Geliştirilen piller yüksek maliyetleri nedeniyle ticari uygulamalarda kullanılamasalar da özellikle askeri amaçlarla ve uzay çalışmalarındaki kullanımları oldukça yaygındır.

İlk üretimlerinden bu yana yapısal olarak birçok değişim geçiren gümüş oksit-çinko pilleri dünya çapında belirli şirketler tarafından üretilir ve üretilen bu piller genellikle askeri açıdan güçlü olan ABD, Almanya, Fransa gibi ülkelerin ürettiği torpido ve füzelerde enerji sağlayıcı birimler olarak kullanılır.

Ticari olarak kol saatleri, işitme cihazları, hesap makinaları vb. uygulamalarda kısıtlı kullanımları bulunmasına karşın son yıllarda dizüstü bilgisayarlarda kullanılan pillerde gümüş oksit-çinko pillerin kullanılmasının daha avantajlı olacağı fark edilmiş ve bu alanda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada, gümüş oksit-çinko pillerin gümüş oksit pozitif elektrotunun üretimi, gümüş oksit toz presleme yöntemiyle gerçekleştirilen geleneksel yöntemden farklı bir şekilde yapılmıştır. Gümüş oksit elektrotlar karbon elyaf mat üzerine gümüş elektrolizi ve anodik oksidasyon işlemleri gerçekleştirilerek üretilmiş, daha sonra üretilen bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri kurulan pil hücrelerinde test edilmiştir. Bu çalışmada ülkemizde ilk kez gümüş oksit-çinko pillerinin, geleneksel üretim yöntemlerinden farklı bir yöntemle üretilen kompozit elektrotlar ile laboratuvar ortamında oluşturulması amaçlanmıştır.

SILVER OXIDE – ZINC BATTERY PRODUCTION

SUMMARY

Silver oxide-zinc batteries differ from other batteries by their very high energy densities and stable discharge curves. These features attracted researchers in the middle of 20th century. Although developed batteries haven't been used as commercial batteries because of their cost, they have been preferred in military applications and space programs.

Silver oxide-zinc batteries whose constructions and designs have been changed so many times since their invention have being produced by several companies and those batteries have being integrated to torpidos and missiles which are designed by countries like USA, Germany, France which have strong naval and military forces.

Commercial usage have been restricted to only watches, hearing aids or calculators until new thoughts to use these batteries instead of lithium-ion batteries as energy supplier in laptops and these studies are accelerated nowadays.

In this study, a different procedure to produce positive electrode of silver oxide-zinc batteries other than conventional production method which is achieved by pressing silver oxide powders is attempted. Silver oxide electrodes is produced by electrodeposition of silver on carbon fiber mat substrate and oxidation. Electrochemical properties of these electrodes are examined. It is aimed to build silver oxide-zinc batteries with composite cathodes which are produced by a new method rather than traditional one.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Piller, günlük hayatımızın çoğu anında ihtiyaç duyduğumuz elektrik enerjisini kimyasal tepkimeler yoluyla sağlamak amacıyla tasarlanan elektrokimyasal düzeneklerdir. Malzemelerin elektrokimyasal özellikleri uyarınca davranmaları sonucunda oluşan potansiyel farkın ve buna bağlı olarak ortaya çıkan elektrik akımının insanlığın yararına kullanılmasının öncüsü, İtalyan fizikçi Luigi Galvani'nin çalışmalarından yola çıkan bir başka bilim adamı Alessandro Volta'dır. Volta'nın 1800'de ürettiği ilk pil olan Volta pili ile başlayan serüvenin 211. yılına vardığımız günümüzde piller, bilim adamlarının ve araştırmacıların üzerinde en çok kafa yorduğu konuların başında gelmektedir. İngiliz kimyacı John Daniell'in çinko ve bakır çubukları kendi sülfirik asit çözeltilerine daldırarak oluşturduğu çiftle kurulan büyük pillerden, günümüzde kağıt inceliğinde pillere ulaşılmıştır.

Aslında Volta, modern pilin ilk örneğini ortaya koymuş olsa da, 1938'de Alman arkeolog Dr. Wilhelm König tarafından Bağdat yakınlarında gün yüzüne çıkartılan bir bulgunun sırrı hâlâ çözülememiştir. Bir kil kabın içine daldırılmış bakır silindirin merkezine yerleştirilen demir bir çubukla oluşturulmuş ve asfalt ile mühürlenmiş bu sistemin M.Ö. 250 ile M.S. 225 yılları arasında bölgede hüküm süren Parthian İmparatorluğu'na tarihlendiği iddia edilse de kabın Sasani'lere (M.S. 225-640) ait olduğu ortaya çıkmış ve sistemin, çok şaşırtıcı bir şekilde, tarihte pil olarak kullanılan ilk yapı olabileceği öne sürülmüştür [1].

Yine de bu gizem, Alessandro Volta'nın bir çığır açtığı gerçeğinin üstünü örtemez. O'nun açtığı yolda yürüyen birçok bilim adamı, elektrokimyasal hücrelerin (galvanik veya voltaik hücreler) geliştirilmesini ve insanların hayatlarının geniş bir alanında bu devrimsel buluştan yararlanmalarını sağlamıştır. Günümüze dek geliştirilen çok farklı piller, dolayısıyla da galvanik hücreler olmuştur. Zamanla verimlilik, çevre yasalarındaki sınırlandırmalar gibi bir takım etmenler nedeniyle bu hücrelerden bazılarının kullanımına kısıtlamalar getirilmiş olsa da, her biri, pil teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli ve gerekli basamaklar olmuştur.

Günümüzde yeni teknolojilerin ve yeni ürünlerin geliştirilmesi bazı koşullarla sınırlanmaktadır. Bunların başında pil teknolojilerinin geldiği söylenebilir. Piller üzerinde yapılan bilimsel araştırmalar temelde daha küçük, daha hafif ve daha uzun performans gösterebilen pillerin üretimi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bugün artık elde edilen bilimsel tecrübeler sayesinde karbon nanotüpler ihtiva eden selüloz kağıtların kullanıldığı küçük ve hafif hücreler laboratuvar ortamında kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Üretilen bu hücreler süper kapasitörler, lityum iyon piller gibi uygulamalar için oldukça elverişlidir [2].

Yeni teknolojilerin genel olarak geliştirilecek pillere bağımlı olması doğal olarak teknoloji geliştiren ülkelerin bu alana da yatırım yapması sonucunu doğurmuştur. Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Fransa, Çin ve Japonya menşeili şirketler pil teknolojileri konusunda yapılan yatırımlarda başı çekmektedir.

Ne yazık ki ülkemiz bu ülkelerin dışında kalmakta ve hem teknoloji hem de teknoloji yan ürünleri konusunda dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Üniversiteler ve bilimsel araştırma kurumları bünyesinde yapılan çalışmalarla ülkemizde bu alanda eksik olan bilgi birikiminin giderilmesi ve çağın gerektirdiği teknolojik alt yapının oluşturulması amaçlanmaktadır. Bu çalışmalar özellikle lityum pillerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Günlük hayatımızda (kol saatleri, uzaktan kumandalar, otomotiv, bilgisayarlar, cep telefonları vd.) karşılaştığımız sayısız uygulama alanına sahip oldukları kadar daha özel ve ileri teknoloji uygulamalarında da (uzay çalışmaları, askeri uygulamalar, tıbbi uygulamalar vd.) karşımıza çıkan pillerin her çeşidi, ne yazık ki, enerji potansiyeli, verimlilik, kullanım süresi vb. özellikleri göz önüne alındığında iki alanda da kullanıma uygun yeterlilikte değildir. Bu duruma istisna olan pil çeşitlerinden biri de gümüş oksit-çinko pilleridir. Yüksek enerji yoğunlukları sayesinde diğer pillerden daha küçük boyutlarda aynı enerjiyi verme kabiliyetine sahip olmaları ve kararlı deşarj eğrileri bu pil çeşidinin küçük ve büyük çaplı uygulamalarda tercih edilmesinde önemli özelliklerdir.

Bu çalışmanın amacı ülkemizde ilk kez gümüş oksit-çinko pil hücrelerinin laboratuvar ortamında oluşturulması ve üretilen hücrelerin elektrokimyasal karakterizasyonunun gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla, çalışma kapsamında bu pilleri oluşturan temel bileşenlerden biri olan gümüş oksit katot üretimi üzerinde yoğunlaşılmış ve geleneksel gümüş oksit katot üretim yöntemlerinden farklı bir

yöntem kullanılmıştır. Elde edilen gümüş oksit katotlar çeşitli karakterizasyon işlemlerinden geçirildikten sonra, çinko levha anotlar kullanılarak oluşturulan galvanik hücrelerde elektrokimyasal testlere tâbi tutulmuştur. Elde edilen veriler aynı pillerin piyasadaki muadilleriyle karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1 Pilin Tanımı ve Tarihçesi

Piller, kimyasal tepkimelerde depolanmış enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini sağlayan cihazlardır. İlk resmi tanımı 1800 yılında Alessandro Volta tarafından Kraliyet Topluluğu'na (Royal Society of London, 17. yüzyılın ikinci yarısında Londra'da faaliyet göstermeye başlayan, çağlarının ünlü bilim insanlarının üyelik ve başkanlık yaptığı saygın bilim topluluğu) yazılan mektupta yapılan piller, 1830'larda yaygınlaşan telgraf kullanımından başlayıp günümüze kadar çok farklı boyut ve yapıya kavuşturularak birçok teknolojinin geliştirilmesine hız kazandırmıştır [3].

Piller yapı olarak bir veya birden fazla galvanik (voltaik) hücrenin oluşturduğu yapıya verilen genel isimdir [4]. Galvanik hücreler, ilk olarak 1780'de Luigi Galvani'nin birbirine bağlanmış iki farklı metali bir kurbağa bacağının farklı noktalarına dokundurmak süretiyle yaptığı deneyle ortaya çıkmıştır [5]. Volta'nın büyük keşfinden hemen sonraki yüzyıl içerisinde, sırasıyla John Daniell bakır-çinko pillerini, Gaston Planté kurşun asit pillerini (akümülatörler), Georges Leclanché çinko-karbon pillerini, Thomas Edison ilk şarj edilebilir nikel-demir pillerini ve Waldemar Jungler nikel-kadmiyum pillerini keşfederek pil teknolojisinin hızlı bir şekilde ilerlemesini sağlamışlar ve pillerin dünya çapında yaygın şekilde kullanılmasının önünü açarak günümüzde kullanılmakta olan pil tiplerinin temellerini atmışlardır.

20. yüzyılda da pil teknolojilerinde büyük ilerlemeler gerçekleştirilmiştir. Özellikle bu yüzyıl içerisinde yaşanan büyük savaşlar sırasında karşılaşılan ihtiyaçlar, pil teknolojilerinde de önemli atılımların yapılmasına vesile olmuştur. Bu atılımların sonucu olarak gümüş oksit-çinko, nikel-metal hidrür, lityum-iyon gibi farklı tiplerde ve özelliklerde birçok pil geliştirilmiştir.

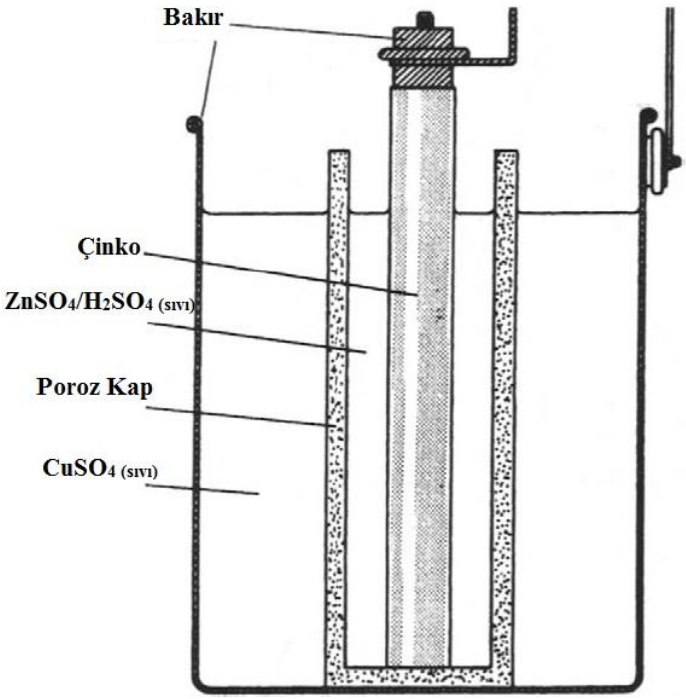
2.2 Pilin Yapısı

Çalışma prensibi iki iletken malzemenin (çoğunlukla metalin) elektrokimyasal davranışları neticesinde aralarında doğan potansiyel farktan elektrik akımı elde edilmesi esasına dayanan piller, 4 temel bileşenden oluşur. Bunlar;

- Anot
- Katot
- Elektrolit
- Poroz kap veya ayırıcı

dır.

Şekil 2.1'de gösterilmiş olan, 1836'da ortaya çıkmasından sonra özellikle Avrupa telgraf sisteminde yaygın şekilde kullanılmış olan Daniell Hücresi'nde, bir pilin örnek yapısı ve temel bileşenleri görülmektedir [6]. John Daniell'in mucidi olduğu bu sistemde amalgamlanmış çinko çubuk çinko sülfat çözeltisine daldırılmış, bakır kap ise bakır sülfat çözeltisiyle doldurulmuştur. Her iki çözeltiyi ayırmak için poroz bir kap kullanılmıştır. Yük toplayıcı olarak ise bakır kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Daniell Hücresi.

Katot ve anotlarda, birincil ve ikincil pillerde farklı olacak şekilde, redüksiyon ve oksidasyon (redoks) tepkimeleri gerçekleşmektedir. Bu tepkimeler uyarınca elektrokimyasal olarak daha kararsız olan ürün elektron vererek oksitlenirken, kararlı ürün ise elektron alarak redüklenir. Bu tepkimelerin gerçekleşmesi için gerekli elektron transferi dış devre üzerinden sağlanırken, iyon transferi ise elektrolit içerisinden sağlanır. Ayrıca Daniell Hücresi'nde elektrolitlerin birbirine karışması engellenirken iyon transferini sağlamak amacıyla kullanılmış poroz kap, modern pillerde ayırıcı elemanlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu ayırıcılar ya bariyer özellikleri sayesinde hücre içi kısa devre oluşumunu engellemek ya da iyon seçicilik özellikleri ile iyonların elektrotlar arasındaki yönlenmelerini düzenlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bir pilin çalışması için, bir direnç sistemine bağlı olması, yani pozitif ve negatif kutupların bir devre tamamlayıcı bağlantı ile birbirine bağlanması gerekir.

2.3 Pil Terminolojisi

Piller temelde aynı elektrokimyasal prensip uyarınca çalışsalar da aynı elektriksel özelliklere sahip değildir. Bu özellikler, farklı uygulamalarda kullanılacak pillerin seçilmesinde önem arz eder. Pillerin performans bilgilerinin değerlendirilmesinde de sıklıkla başvurulan bazı terimler birkaç başlıkta sıralanıp tanımlanabilir.

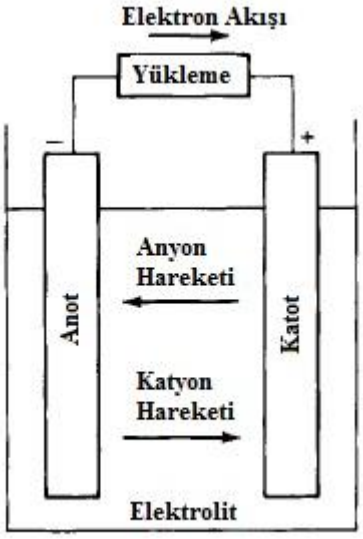
- Açık Devre Potansiyeli: Sistemden herhangi bir akım geçmediği esnada pili oluşturan elektrotlar arasındaki potansiyel farkı değeridir. Bu değer katot ve anot tepkimelerinin standart potansiyellerinin toplamı alınarak bulunur.
- Hücre Kapasitesi: Bir hücrenin, belirli bir gerilim değerinin altına düşmeden sağlayabildiği yük miktarıdır. Amper saat olarak verilen bu değer, tamamen şarj edilmiş bir hücrenin tamamen boşalana kadar üretebileceği yük miktarını ifade eder.
- Deşarj Derinliği: Hücrenin deşarj olmuş kapasitesinin asıl kapasitesine göre yüzde oranını gösterir.
- Raf Ömrü: Bir pilin belirli saklama şartlarında şarjını muhafaza etme kabiliyetini gösterdiği süredir.
- Çevrim Ömrü: İkincil pillerin performans kaybı yaşamadan tolere edebileceği deşarj/şarj çevrim sayısını ifade eder.

- Şarj Kabulü: Bir hücrenin aldığı şarjı, gerilimi belirli bir değerin altına düşmeden geri verebilme kabiliyetini ifade eder.
- Şarj Gerilimi: İkincil bir pilde şarj sırasında artan gerilimi ifade eder. Bu değer şarj oranı ve düşük sıcaklıkla birlikte artış gösterir.
- Uç Nokta Potansiyeli: Bir hücreden akım geçmesi sonucunda hücre içi direnç nedeniyle açık devre potansiyelinde yaşanan düşüş sonrası potansiyel değerini ifade eder.
- Anma Potansiyeli: Bir hücrenin tanımlanmasında kullanılan yaklaşık potansiyel değerini ifade eder [7].

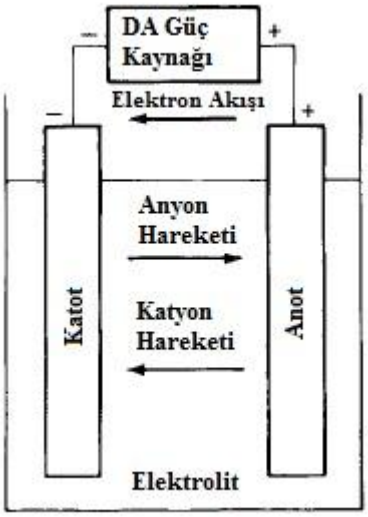
Elektrokimyasal özellik belirten bu terimlerin yanında bir de pilin cinsini ve çalışma özelliklerini ifade eden terimler vardır. Bunlardan en yaygın kullanılanları "birincil ve ikincil tip piller"dir. Çok sık rastlanan bu terim, pilin tek kullanımlık veya şarj edilebilir olması ile alakalıdır. Her iki pil tipinin de çalışma prensiplerine bir sonraki konuda ayrıntılı şekilde değinilecektir.

2.4 Pil Elektrokimyası ve Termodinamiği

Pillerin de çalışma sisteminin dayandığı elektrokimya konusu, karmaşık tepkimelere dayalı olması ve birçok parametrenin bu tepkimeler üzerinde etkili olması nedeniyle günümüzde hâlâ tam olarak aydınlatılabilmiş değildir. Bir pilin yapısında gerçekleşen redoks tepkimeleri de, pilde kullanılan elektrot malzemelerinin elektrokimyasal davranışlarına göre karmaşıklaşabilir. Bu nedenle genel olarak piller, yarı hücre tepkimelerinin (her bir elektrotun elektrolitle etkileşimi sırasında gerçekleşen elektrokimyasal tepkime) beraber yazılması ile oluşturulmuş gösterim şekli ile ifade edilir. Birincil pillerde tek yönlü olarak gerçekleşen bu tepkimeler ikincil pillerde tersinir özellik gösterir. Tersinir tepkimelerin varlığı pillerin şarj edilerek yeniden kullanılmasına olanak tanır. Pillerin tersinir olup olmaması tepkimelerdeki termodinamik sınırların yanında aktif maddelerin de bazı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Deşarj ve şarj mekanizmaları sırasıyla şekil 2.2 ve 2.3'de gösterilmiştir [8].



Şekil 2.2: Pilin deşarj mekanizması.



Şekil 2.3: Pilin şarj mekanizması.

Elektrot tepkimelerine örnek olarak birincil özellikli Daniell Hücresi'ne ait yarı hücre tepkimeleri (**2.1**), (**2.2**) ve redoks denkleminin genel gösterimi (**2.3**) şu şekildedir.

Anodik (oksitlenme) tepkime: $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ **(2.1)**

Katodik (redüklenme) tepkime: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu_{(s)}$ **(2.2)**

$Zn|Zn^{2+}_{(aq)}||Cu^{2+}_{(aq)}|Cu$ **(2.3)**

Burada *e* elektronu, $Zn_{(s)}$ ve $Cu_{(s)}$ katı çinko ve bakırı, $Zn^{2+}{}_{(aq)}$ ve $Cu^{2+}{}_{(aq)}$ ise çözelti içerisinde bulunan çinko ve bakır iyonlarını temsil etmektedir.

Her ne kadar yazıldığı gibi tek seferde gerçekleşmeseler de bu tepkimeler yarı hücrelerde gerçekleşen tepkimelerin özetidir ve pilin açık devre potansiyelinin (standart hücre potansiyeli) hesaplanmasında bu elektrokimyasal tepkimelerin standart yarı hücre potansiyelleri kullanılır. Standart potansiyeller metallerin belirlenen bir standart elektroda (hidrojen, kalomel, gümüş klorür vb.) göre potansiyel farkının (elektromotif güç veya emf değeri) ölçülmesi ile bulunuyor olsalar da iki metal arasındaki potansiyel fark aynı şartlar altında her zaman sabittir. Yine de elektrokimyasal tepkimelerin potansiyel değerlerinin gösterilmesinde, genellikle, standart hidrojen elektrotuna (SHE) göre elde edilen değerler kullanılır. Bir redoks tepkimesinin açık devre potansiyeli katodik tepkime ile anodik tepkimenin standart yarı hücre potansiyellerinin toplamı alınarak bulunur **(2.4)**.

$$E^0 = E^0_{katot} + E^0_{anot} \qquad \textbf{(2.4)}$$

(2.1) ve **(2.2)** numaralı yarı hücre tepkimelerinin standart potansiyelleri kullanılarak Daniell Hücresi'nin standart hücre potansiyeli hesaplanabilir **(2.5)**.

$$E^0 = E^0_{Cu^{+2}\rightarrow Cu} + E^0_{Zn\rightarrow Zn^{2+}}$$

$$E^0_{Cu^{+2}\rightarrow Cu} = 0.337\ V(\text{SHE})$$

$$E^0_{Zn\rightarrow Zn^{2+}} = 0.763\ V\ (\text{SHE})$$

$$E^0 = E^0_{Cu^{+2}\rightarrow Cu} + E^0_{Zn\rightarrow Zn^{2+}} = 0.337 + 0.763 = 1.100\ V \qquad \textbf{(2.5)}$$

Bu tepkimede hesaplanan değer, madde miktarına bağlı değildir. Dolayısıyla farklı boyutlarda hazırlanmış aynı hücreler teorik olarak aynı standart hücre potansiyeline sahip olacakdır. Ancak emf değerleri hücre içindeki konsantrasyon, sıcaklık ve basınç gibi bazı fiziksel koşullardan etkilenebilir.

2.4.1 Konsantrasyonun hücre potansiyeli üzerindeki etkisi

Bir elektrokimyasal hücrede reaktanların ve ürünlerin aktivitelerinin hücrenin emf değerine olan etkisi Alman bilim adamı Walther Nernst tarafından ortaya konmuştur **(2.6)**.

$$E_{hücre} = E^0_{hücre} - \frac{RT}{nF}\left[\frac{a_P^{vp}.a_R^{vr}\ldots}{a_A^{va}.a_B^{vb}\ldots}\right] \qquad \textbf{(2.6)}$$

Bu tepkimede $E_{hücre}$ hücre potansiyelini, $E^0_{hücre}$ hücrenin standart potansiyelini, R ideal gaz sabitini (8,314 $J.mol^{-1}K^{-1}$), T sıcaklığı (Kelvin cinsinden), n tepkime

sırasında alışverişi yapılan elektron sayısını, F Faraday sabitini (96487 C), a_P^{vp}, a_R^{vr} ürünlerin, a_A^{va}, a_B^{vb} ise reaktanların aktivitelerinin tepkimede yer alan mol sayıları kuvvetinden değerini ifade eder. Tepkimede aktivitelerin yerine konsantrasyonların yazılmasıyla, standart potansiyel biraz değişecek şekilde, benzer bir tepkime elde edilebilir **(2.7)**.

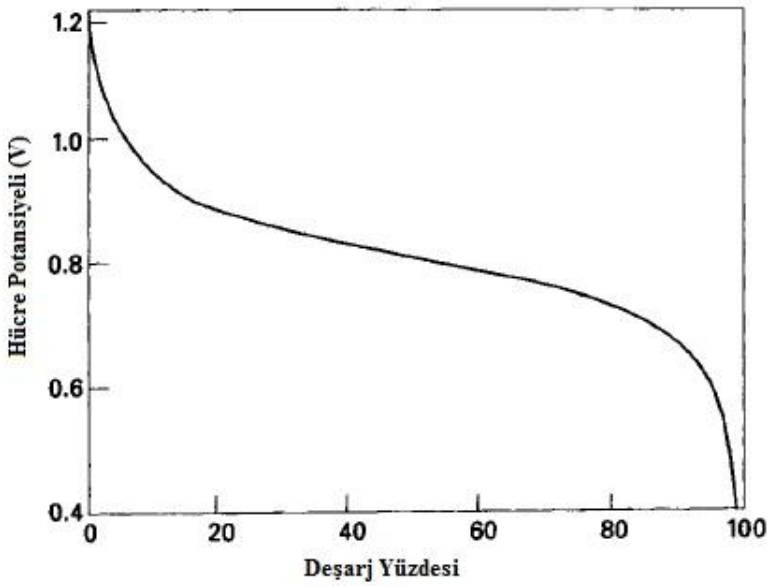
$$E_{hücre} = E^0_{hücre} - \frac{RT}{nF}\left[\frac{[P]^p.[R]^r...}{[A]^a.[B]^b...}\right] \quad \textbf{(2.7)}$$

Burada $[P]^p$ ve $[R]^r$ ürünlerin, $[A]^a$ ve $[B]^b$ ise reaktanların molar konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Denklem **(2.7)** bir pilin tasarımında dikkat edilmesi gereken önemli bir noktaya da vurgu yapmaktadır. Bir A+B→C+D tepkimesinde tüm bileşenlerin çözünmüş bileşenler olduğu varsayılarak Nernst denklemine başvurulduğunda,

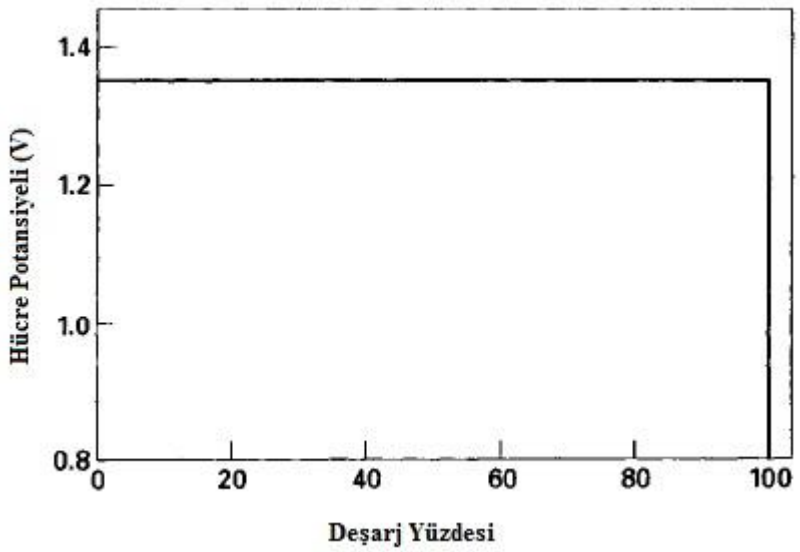
$$E_{hücre} = E^0_{hücre} - \frac{RT}{nF}\left[\frac{a_C.a_D}{a_A.a_B}\right] \quad \textbf{(2.8)}$$

denklemi elde edilir. Buradan da görüldüğü gibi, bir hücrenin deşarjı sırasında, düşük deşarj seviyelerinde reaktanların konsantrasyonları, çözünmüş iyonların aktiviteleri çözelti içerisindeki konsantrasyonlarına bağlı olduğundan, ürünlerin konsantrasyonlarına göre çok daha yüksektir ve hücre potansiyeli neredeyse standart hücre potansiyeli kadardır. Ancak tepkime devam ettiği süre içerisinde ürünlerin konsantrasyonları giderek artacak ve hücre potansiyeli buna bağlı olarak düşecektir. Bu durum, pillerin bazı uygulama alanlarında istenmeyen bir özelliktir. Bunun önüne geçmek için pilin, reaktanlar ve ürünler arasındaki aktivasyon farklarının düşük olacak şekilde tasarlanması gerekmektedir. Şekil 2.4 ve 2.5, bu durumun yaşandığı iki farklı pil sistemine ait potansiyel-deşarj yüzdesi grafiklerini göstermektedir [6].



Şekil 2.4: Demir-seryum hücresine ait potansiyel-deşarj yüzdesi grafiği.

Şekil 2.4 her ne kadar demir-seryum hücresi üzerinden örneklendirilmiş olsa da, yaygın şekilde kullanılan pillerde (Zn-MnO_2, kurşun-asit gibi) sıklıkla karşılaşılan bir deşarj karakteristiğidir.



Şekil 2.5:Cıva oksit-çinko piline ait potansiyel-deşarj yüzdesi grafiği.

Şekil 2.5'de cıva oksit-çinko pilinde deşarj süresi sonlanana kadar herhangi bir potansiyel kaybının yaşanmadığı görülmektedir.

2.4.2 Sıcaklık ve basıncın hücre potansiyeli üzerindeki etkisi

Hücre içi dirençlerin sıcaklığa bağlı düşüşünden kaynaklanan iletkenlik artışları, genel olarak hücre potansiyelinin de artması sonucunu doğurur. Ancak sıcaklık kimyasal tepkimelerin üzerinde de etkindir. Termodinamik yasalar uyarınca elektrokimyasal tepkimelerde potansiyelin sıcaklığa bağlı değişiminin tepkimenin entropi değişimine bağlı olduğu bilinmektedir **(2.9)**.

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \qquad \textbf{(2.9)}$$

Burada E potansiyeli, T sıcaklığı, S entropiyi, n tepkimede kullanılan elektron sayısını ve F'de Faraday sabitini belirtmektedir.

Denklem **(2.9)**'a göre, tepkime potansiyeli, tepkime entropisinin artışı veya azalışına bağlı olarak farklı şekilde değişecektir. Ancak tepkimeye gazlar dâhil olmadığı sürece entropi değişimi oldukça düşüktür. Yine de sıcaklığın potansiyel üzerindeki etkisi genel bir denkleme bağlanabilir (**2.10**).

$$E_T = E_{298} + \frac{(T-298)\Delta S}{nF} \qquad \textbf{(2.10)}$$

Sıcaklık gibi basıncın etkisi de toplam tepkimesinde gaz içeren sistemlerde hissedilir seviyededir. Bu tepkimelerde hücre içerisindeki gaz basıncının potansiyel üzerindeki etkisi denklem **(2.11)**'de vurgulanmıştır.

$$E_P = E_{P^\theta} + \frac{RT}{2nF} lnP \qquad \textbf{(2.11)}$$

Denklem **(2.11)**'de E_P^θ standart basınçtaki potansiyeli ifade etmektedir.

2.4.3 Polarizasyon

Elektrokimyasal bir hücrede gerçekleşen tepkimeler sırasında, hücre potansiyelinde yaşanan düşüşler genel olarak polarizasyon olarak adlandırılır. Bu düşüşler,

- Yük transfer fazla voltajı
- Difüzyon fazla voltajı
- Tepkime fazla voltajı

- Kristalizasyon fazla voltajı
- İç direnç (ohmik kayıplar)

gibi nedenlerden kaynaklanır.

Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen yük alışverişinin yavaşlaması veya durması sonucu ortaya çıkan yük transfer fazla voltajı, genellikle elektrolit durumuna ve elektrot karakteristiğine bağlı bir değişkendir [9]. Literatürde bu durum aktivasyon polarizasyonu olarak da isimlendirilmektedir.

Difüzyon fazla voltajı veya diğer ismi ile konsantrasyon polarizasyonu (bölüm 2.4.1'de etkisi açıklanmıştır) yüksek akım yoğunluklarında elektrolit-elektrot ara yüzeyindeki aktif maddelerin fakirleşmesi sonucunda gerçekleşir. Bu durum genellikle yüksek akım yoğunluklarında çok ciddi bir problem olarak ortaya çıkmaktadır [6]. Bu durumda tepkime kinetiği difüzyon hızına bağlı olarak değişecektir. Difüzyon fazla voltajının belirlenmesi için aşağıdaki denklem geliştirilmiştir **(2.12)** [9].

$$\eta_{dif} = \left|\frac{RT}{nF} ln\left(1 - \frac{i}{i_{limit}}\right)\right| \qquad \textbf{(2.12)}$$

Denklemde η_{dif} difüzyon fazla voltajını, i akım yoğunluğunu ve i_{limit} ise maksimum akım yoğunluğu değerini ifade eder.

Elektrotta gerçekleşen yüzeye tutunma ve yüzeyden salınım adımlarının yavaşlatıcı etkisiyle oluşan tepkime fazla voltajı, çok sıklıkla görülmediğinden yük transfer ve difüzyon fazla voltajlarına göre daha düşük bir öneme sahiptir [9].

Kristalizasyon fazla voltajı özellikle ikincil pillerin şarjı süresinde, anotta madde birikimi sırasında metal iyonlarını latis içerisine yerleşiminde yaşanan kısıtlamalardan doğan bir sorundur [9].

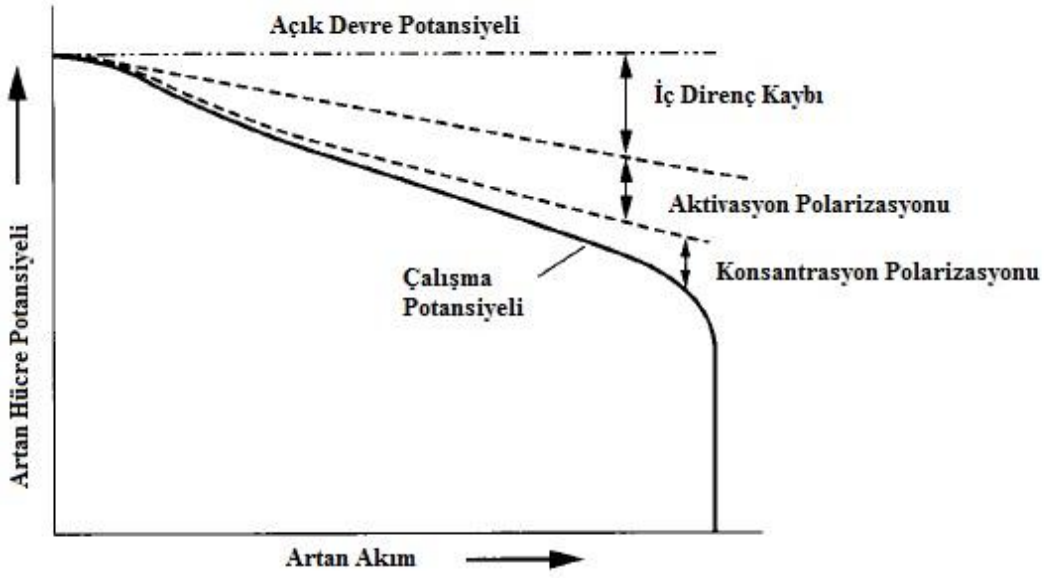
Pillerde yaşanan enerji kayıplarının en önemlilerinden biri de hücre içi dirençten kaynaklanan enerji kayıplarıdır. Bu kayıplar kullanılabilir enerjinin ısı enerjisi şeklinde kaybına neden olur. Hücre içi direnç nedeniyle yaşanan potansiyel düşüşü ohmik kayıplar olarak da adlandırılır ve sistem üzerinden geçen akım ile doğru orantılıdır. Hücre içi direnç, elektrolitin iyonik direncinin, aktif maddelerin elektronik direncinin ve akım toplayıcılar ile aktif maddeler arasındaki temastan doğan direncin toplamıdır [10].

Polarizasyon, fazla voltajların ve ohmik kayıpların toplamı olarak ifade edilir [4]. Polarizasyonun matematiksel ifadesinde genel olarak daha önemli yer tutan aktivasyon fazla voltajı ve difüzyon fazla voltajlarıyla ohmik kayıplar hesaba katılır. Matematiksel ifade şu şekildedir **(2.13)**.

$$E = E_0 - [(\eta_{ak})_a + (\eta_{kon})_a] - [(\eta_{ak})_k + (\eta_{kon})_k] - iR_i \qquad \textbf{(2.13)}$$

E_0 açık devre potansiyelini, $(\eta_{ak})_a$ ve $(\eta_{ak})_k$ anot ve katot aktivasyon polarizasyonunu, $(\eta_{kon})_a$ ve $(\eta_{kon})_k$ anot ve katot konsantrasyon polarizasyonunu, i akımı ve R_i iç direnci ifade etmektedir.

Bir hücrede yaşanan polarizasyonun hücre potansiyeli üzerindeki etkisi şekil 2.6'de gösterilmiştir [10].



Şekil 2.6: Hücre polarizasyonunun akıma bağlı değişimi.

2.5 Pil Performansını Etkileyen Faktörler

Pilin çalışma performansı ve sağladığı elektrik enerjisinin yüksekliği, pilin yapısını oluşturan birimlerin çeşitli özelliklerine bağlı olarak değişir. Ayrıca bileşenlerin etkilerinin yanında pil içerinde çalışma sırasında yaşanan bazı değişimler ve çevre koşullarının etkileri de pil performansı üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenle üretilen pillerde, pilin kullanılacağı uygulama alanına bağlı olarak hedeflenen değerlere ulaşılması açısından dikkat edilmesi gereken noktalar vardır.

2.5.1 Elektrotlar

En iyi elektrot çiftleri hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan elektrotlardır. Ancak bu çiftler, yüksek maliyet, üretim zorluğu vb. nedenlerle her zaman uygulanabilir değildir. Anot malzemesi, iyi bir redüktan olması, iyi iletkenlik, kararlılık gibi özellikler, katot malzemesi ise iyi bir oksidan olması, çalışılabilir bir potansiyel değerine sahip olması gibi özellikler göz önünde bulundurularak seçilmektedir [8].

Bunun yanında deşarj ve ikincil pillerde de şarj sırasında gerçekleşen tepkimelerde kullanılan aktif malzemeler, özellikle ikincil pillerde hacimsel değişim nedeniyle, kritik bir rol üstlenirler. Hacimsel artış hücre içi kısa devreye sebep olurken, hacimdeki düşüş ise bağlantı ve kararlılık problemlerine neden olmaktadır [4].

Bir hücreden bir saat içerisinde çekilebilecek maksimum yük o hücrenin kapasitesi olarak tanımlanır. Hücrenin kapasitesi anot ve katotlarda tepkimeye giren aktif madde miktarına bağlıdır. Teorik olarak elektroaktif malzemelerin bir eş değer gramı 96487 C veya 26,8 Ah yük sağlar ve bu değerin eş değer grama bölünmesi ile elektroaktif malzemenin teorik kapasitesi bulunuş olur. 26,8 Ah değeri, 96487 C içerisindeki saniye biriminin saate çevrilmesi ile elde edilmektedir. Bu hesabın yapılmasında aşağıdaki denklem kullanılır **(2.14)**.

$$C_{teorik} = \frac{nF}{M} / 3600 \qquad \textbf{(2.14)}$$

Burada M aktif malzemenin atom veya molekül ağırlığını ifade etmektedir.

Bir pil hücresinin teorik kapasitesi hesaplanırken her iki elektrottaki aktif malzemelerin teorik kapasiteleri ayrı ayrı hesaplanarak toplanır.

Bir elektrottaki aktif malzeme kapasitesi, tepkimeye giren madde miktarına bağlı bir değerdir. Bu nedenle çoğunlukla tepkimeye giren madde miktarının en yüksek seviyede tutulması hedeflenir. Bunun başarılabilmesi için elektrotların yüzey alanının mümkün olduğunca geniş tutulması gereklidir. Bu da poroz yapıda elektrotların üretilmesi sonucunu doğurmuştur. Bu yüzden elektrot malzemesinin poroz özellik gösterecek malzemeler (genellikle tozlar) veya elektrot taban malzemesinin gözenekli yapılı (genişletilmiş metal, mesh vb.) olmasına dikkat edilir.

Temelde madde miktarına bağlı olsa da kapasiteyi etkileyen çeşitli faktörlerin olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar deşarj akımı, belirlenmiş limit potansiyeli (son, bitiş; kesme voltajı gibi), sıcaklık, pilin depolanma süresi gibi etmenlerdir [4].

2.5.2 Elektrolit

Elektrolitler, özellikle pilin iç direncinde oynadıkları rol nedeniyle pil performansına büyük etkisi bulunan bileşenlerdir. Bir pil sisteminin hedeflenen performansı verebilmesi için elektrolit seçiminin doğru yapılması şarttır.

Bir elektrolitten beklenen en temel özellikler iyi bir iyonik iletken iken elektronik iletkenliğe sahip olmaması, elektrot malzemeleriyle tepkimeye girmemesi, özelliklerinin değişen sıcaklığa karşı kararlı olmasıdır. Pillerde kullanılan elektrolitler genellikle sulu çözeltiler olmasına rağmen ergimiş tuzların veya susuz elektrolitlerin kullanıldığı piller de mevcuttur [4].

2.5.3 Ayırıcı ve bariyerler

Hücre tasarımında kritik öneme sahip olan diğer bileşenler ise ayırıcı ve bariyerlerdir. Ayırıcıların elektrolit pH'ına dayanıklı olması, iyonik geçirgenliklerinin istenilen seviyede olması, bariyerlerin ise elektrotları destekleyecek mukavemette olması ve hücre içi kısa devre oluşumunu engelleyici özellikler göstermesi beklenir.

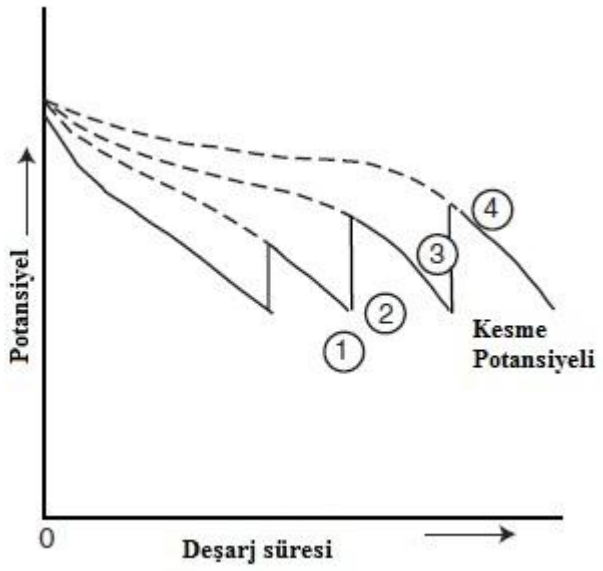
2.5.4 Performansı etkileyen diğer faktörler

Pilin performansı üzerinde etkili olan en önemli iç etmenlerden biri potansiyel düzeyidir. Bölüm 2.4'de belirtildiği gibi, hücre içinde yaşanan polarizasyon kayıpları nedeniyle yaşanan potansiyel düşüşü, hücrenin verimli çalışma süresini kısaltırken, aynı zamanda denklem **(2.15)** uyarınca hücreden elde edilen enerji miktarının da düşmesine neden olur.

$$Spesifik\ Enerji\ \left(\frac{Wh}{g}\right) = Potansiyel\ (V) * Kapasite\ (\frac{Ah}{g}) \qquad \textbf{(2.15)}$$

Polarizasyon ve iç direnç kayıpları, hücre üzerinden geçen akım miktarı ile ilişkilidir. Piller, düşük akım miktarı altında teorik potansiyel değerlerine yakın değerlerde deşarj olurken, yüksek akım miktarlarında kayıpların artması nedeniyle daha düşük potansiyelde deşarj olur ve aynı zamanda servis süreleri de kısalmış olur. Ancak buna rağmen, kesme potansiyeline dek yüksek akım değerinde deşarj edilmiş bir pil,

daha düşük akım değerlerinde bir süre daha belirlenen bu potansiyel değerine ulaşana kadar kullanılabilmektedir. Örneğin fotoğraf makinalarında tükenene dek kullanılan pillerin, uzaktan kumanda gibi daha düşük akım değerleri ile çalışan uygulamalarda bir süre daha kullanılabilmeleri mümkündür. Şekil 2.7'de farklı akım değerleri altında bir pilin çalışmaya devam etmesine ilişkin grafik görülmektedir [11].

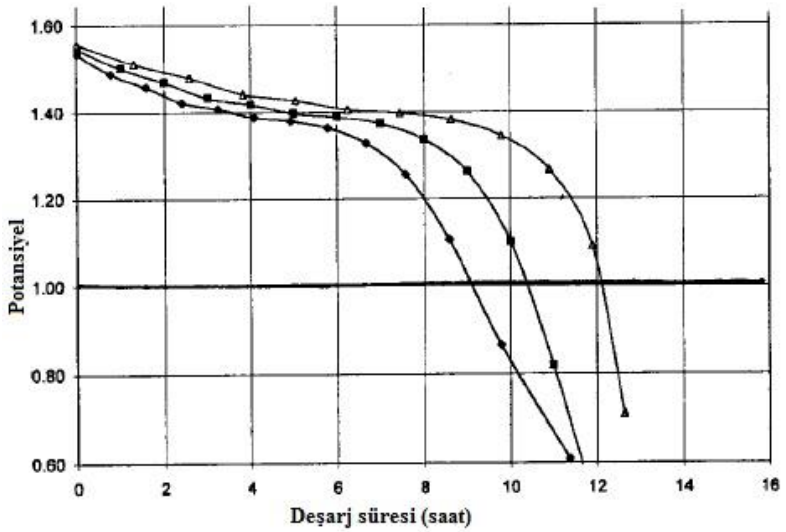


Şekil 2.7: Art arda deşarj edilen bir pilin deşarj karakteristiği.

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, belirli bir kesme potansiyeli olan bir pil, yüksek akım değerinde (1 numaralı eğri) deşarj edildikten sonra, daha düşük akım değerlerinde çalıştırılırken (2-4 numaralı eğriler) potansiyeli her geçişte bir miktar artış gösterir ve pil bu akım değerlerinde de kesme potansiyeline ulaşıncaya kadar çalışmaya devam eder. Benzer bir durum, deşarjın devamlı veya kesintili yapılmasında da görülür. Kesintili deşarj uygulamalarında da pilin potansiyelinde bir miktar yükselme olur ve deşarj tekrarlandığında potansiyel bu seviyeden başlayarak düşüş gösterir. Böylece pilin kullanım ömrü de uzamış olur.

Piller birkaç farklı yöntemle deşarj edilirler. Bu yöntemler de pilin performansına etki eder. Bu yöntemler genellikle sabit direnç, sabit akım ve sabit güçle deşarjdır. Sabit direnç yönteminde pilin çalıştığı direnç sabit bir değerdir, bu nedenle pil çalıştıkça azalan hücre potansiyeli doğrultusunda sisteme sağladığı akım değeri de azalacaktır. Sabit akım deşarjında sistemden geçen akım uygulama süresince sabit kalır. Sabit güç deşarjı sırasında ise hücre potansiyelinin düşüşü nedeniyle hücreden geçen akım deşarj boyunca artış gösterir. Piller bu deşarj koşulları altında farklı

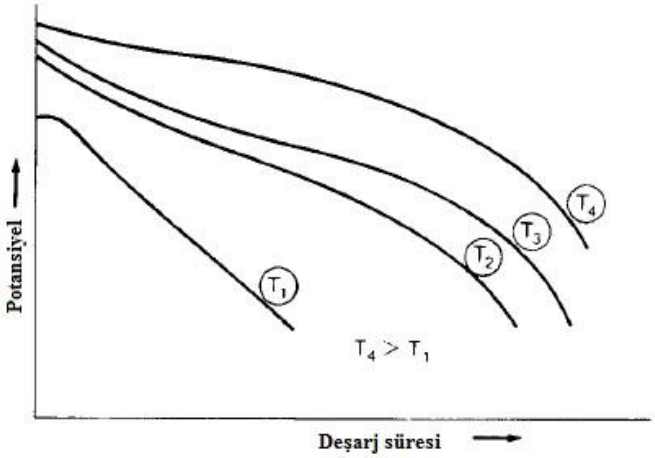
karakteristik özellikler gösterir. Bir pilin farklı deşarj koşulları altında göstermiş olduğu karakteristiğe ilişkin bir örnek şekil 2.8'de gösterilmiştir [11].



Şekil 2.8: Bir pilin farklı deşarj koşulları altındaki deşarj karakteristiği.

Şekil 2.8'de bir pilin 5,9 Ω sabit direnç (●), 200 mA sabit akım (■) ve 235 mW sabit güç (▲) altındaki deşarj karakteristiği görülmektedir. Her ne kadar farklı yöntemlerin deşarj karakteristiği üzerindeki etkisi belirgin şekilde gözükse de, bu davranışlar her pilde aynı şekilde olmayabilir.

Pil performansı, çalışma ortamındaki dış etmenlerden de kolaylıkla etkilenir. Öyle ki, pillerin deşarj karakteristiklerinde oldukça etkili olan sıcaklık, pilin aynı yükleme altındaki deşarj karakteristiğini değiştirmektedir. Her ne kadar pil sistemine ve tasarımına göre değişse de genellikle pillerin en verimli çalıştığı sıcaklık aralığı 20-40 °C arasıdır. Şekil 2.9 sıcaklığın, aynı deşarj akımı ile deşarj edilen pillerin deşarj eğrileri üzerindeki etkisini göstermektedir [11].



Şekil 2.9: Sıcaklığın deşarj karakteristiği üzerindeki etkisi (T_4 oda sıcaklığıdır).

Şekil 2.9'da da görüldüğü gibi, sıcaklık artışı deşarj süresi ve potansiyel üzerinde olumlu etki yapmaktadır. Bunun nedeni artan sıcaklıkla hücre içi direncin ve polarizasyon kayıplarının azalmasıdır. Ancak sıcaklık artışı aynı zamanda kimyasal aktivitenin de artmasına yol açacağından belli sıcaklık değerlerinin üzerinde kimyasal tepkimelerin çok ani gerçekleşmesi nedeniyle kapasite değerlerinde ciddi kayıpların yaşanması da mümkündür.

Bu etmenlerin dışında, saklama şartları, pil tasarımı ve boyutları, şarj voltajı gibi parametreler de pillerin performansında etkili olmaktadır [11].

2.6 Pil Standartları ve Pillere UygulananTestler

Piller boyut, elektrokimyasal özellikler vb. şartlar göz önünde bulundurularak belirli standartlar içine alınmıştır. Böylece aynı uygulama alanında kullanılmak üzere farklı üreticiler tarafından geliştirilmiş ürünlerde kullanılacak pillerin aynı özelliklere sahip olması sağlanmaktadır. Ayrıca pil çeşitliliği sınırlandırılarak gerekli güvenlik özelliklerine sahip pillerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu standardizasyonda ülke standartlarının yanında uluslararası kabul gören standartlar da mevcuttur.

Uluslararası standartlar 1906 senesinde oluşturulan Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (IEC) tarafından hazırlanmaktadır. IEC, birincil ve ikincil piller için farklı standart kodları geliştirmiştir. Bu kodlar, pilin sistemini, şeklini ve boyutlarını belirten harf ve numaralardan oluşmaktadır. Çizelge 2.1 IEC tarafından birincil ve ikincil piller için geliştirilmiş kodları ve anlamlarını göstermektedir [12].

IEC fiziksel ve elektriksel standartların yanında, pil güvenliği ile ilgili de birçok düzenleme yapmış ve güvenlik kıstaslarını çeşitli testler ile sınırlandırmıştır. Birincil pillerle ilgili oluşturulmuş bu testler IEC 60086-5 kodlu standart ile hali hazırda yürürlüktedir. Bu testler;

- Kısmi kullanım sonrası saklama
- Şok dayanımı
- Sarsıntı dayanımı
- İklim-sıcaklık çevrimi
- Yanlış bağlama
- Harici kısa devre
- Aşırı deşarj
- Serbest düşme

testleridir [13]. Çizelge 2.2 farklı birincil pillere uygulanması gereken testleri göstermektedir [13]. Bu testlerin nasıl yapılacağına ait detaylı bilgiler standartlarda anlatılmıştır.

Çizelge 2.1: Birincil ve ikincil pillere ait IEC standart kodları.

Pil Tipi	Pil Sistemi	Sistem Kodu	Şekil	Şekil Kodu
Birincil Pil	Çinko-Amonyum Klorür-Mangan dioksit	-	Dairesel-Silindirik	R
	Çinko-Amonyum Klorür-Oksijen	A	Dairesel Olmayan	P
	Lityum-Organik-Karbon monoflorür	B	Düz (düzlem yapılı)	F
	Lityum-Organik-Mangan dioksit	C	Kare veya Dikdörtgen	S
	Lityum-Sıvı olmayan inorganik-Tionil klorür	E		
	Lityum-Organik-Demir sülfat	F		
	Lityum-Organik-Bakır dioksit	G		
	Çinko-Alkali metalhidroksit-Mangan dioksit	L		
	Çinko-Alkali metalhidroksit-Oksijen	P		
	Çinko-Alkali metalhidroksit-Gümüş oksit	S		

Çizelge 2.1: (devam) Birincil ve ikincil pillere ait IEC standart kodları.

İkincil Pil	Hidrojen absorplayıcı alaşım-Alkali metalhidroksit-Nikel oksit	H		
	Kadmiyum-Alkali metalhidroksit-Nikel oksit	K		
	Kurşun-Sülfirik asit-Kurşun dioksit	PB		
	Karbon-Organik-Lityum kobalt dioksit	IC		
	Karbon-Organik-Lityum nikel oksit	IN		
	Karbon-Organik-Lityum mangan oksit	IM		

Örnek olarak CR2025 olarak kodlanan bir pilde C pilin lityum-mangan dioksit pili olduğunu, R dairesel veya silindirik olduğunu, 20 yapının 20 mm olduğunu, 25 ise yüksekliğinin 2,5 mm olduğunu belirtir. Birden fazla hücre ile oluşturulmuş ise ilk harfin başına hücre sayısı yazılır [12].

Çizelge 2.2: Sıvı elektrolitli bazı birincil pillere uygulanan güvenlik testleri.

Sistem Kodu	Pil Sistemi	Şekil	Uygulanabilir Testler						
			A	B-1, B-2	C	D	E	F	G
-	Çinko-Amonyum klorür-Mangan dioksit	R	x	x	x	X	x	x	x
		B	-						
		Pr	x	x	x	X	x	x	x
		M	x	x	x	-	x	x	x
A	Çinko-Amonyum klorür-Oksijen	R	x	x	x	-	x	x	x
		B	-						
		Pr	x	x	x	X	x	x	x
		M	x	x	x	-	x	x	x
L	Çinko-Alkali metal hidroksit-Mangan dioksit	R	x	x	x	X	x	x	x
		B	x	x	x	-	x	-	x
		Pr	x	x	x	X	x	x	x
		M	x	x	x	-	x	-	x
P	Çinko-Alkali metal hidroksit-Oksijen	R	-						
		B	-	x	x	-	x	-	x
		Pr	x	x	x	X	x	x	x
		M	-						
S	Çinko-Alkali metal hidroksit-Gümüş oksit	R	x	x	x	-	x	-	x
		B	x	x	x	-	x	-	x
		Pr	x	x	x	X	x	x	x
		M	-						

Çizelge 2.2'de R, B, Pr ve M sırasıyla dairesel, düğme, prizmatik tek hücreli ve çok hücreli pilleri temsil eder. Testler kısmındaki harflerde ise A kısmi kullanım sonrası

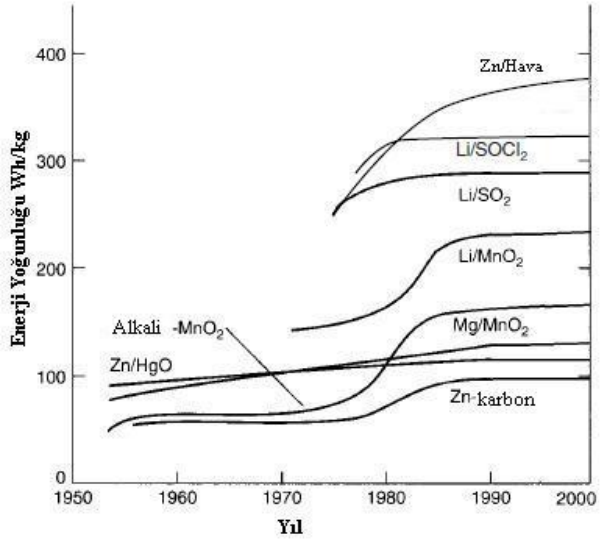
saklama, B-1 şok dayanımı, B-2 sarsıntı dayanımı, C iklim-sıcaklık çevrimi, D ters bağlantı, E harici kısa devre, F aşırı deşarj ve G serbest düşme testlerini temsil eder.

2.7 Geleneksel Pil Çeşitleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Günümüzde pil teknolojileri çok büyük ilerleme kaydetmiştir. Geliştirilen malzemeler yeni pil çeşitlerinin de üretilmesini mümkün kılmıştır. Günümüzde hâlâ kullanılmakta olan sıvı elektrolitli pillerin yanı sıra, katı, polimer ve ergimiş tuz elektrolitli piller geliştirilmiştir. Elektrolitler de bir sınıflandırma parametresi olarak kullanılsalar da piller çoğunlukla birincil ve ikincil tip piller olarak ikiye ayrılarak sınıflandırılır. Çevre kirliliğini azaltma yolunda son yıllarda artan bilinç, pillerin tüketimini sınırlandırmak amacıyla ikincil pillerin kullanımının yaygınlaştırılması yönünde ilerlese de çoğu uygulamada birincil pillerin kullanımına devam edilmektedir. Bu nedenle her iki pil tipinin de tarihsel gelişimini ve ortaya çıkarılan belli başlı ürünlerini inceleyerek, bu pillerin özelliklerini ve kullanım alanlarını değerlendirmek gerekir.

2.7.1 Birincil piller

Birincil piller, çok geniş kullanım alanına sahip, tek kullanımlık pillerdir. Keşifleri Daniell Hücresi'ne dayanır. Ancak birincil pil teknolojisinin geliştirilmesindeki en önemli safha, İkinci Dünya Savaşı ve sonrası dönemdir. Bu dönemde, o zamana kadar yaygın kullanıma sahip tek pil olan çinko-karbon pillerin geliştirilmesinin yanında çok daha farklı piller üretilebilmiştir. Yaşanan gelişmeler sonucunda üretilen yeni piller ile güç yoğunluklarında ve raf ömürlerinde çok ciddi artışlar yakalanmıştır. Elde edilen yüksek enerji yoğunlukları sayesinde birincil piller daha küçük boyutlarda üretilebilmiş ve bu da kullanım alanlarının artmasını sağlamıştır. Şekil 2.10, birincil piller konusunda günümüze dek atılan adımları göstermektedir [14].



Şekil 2.10: Günümüze dek geliştirilen birincil piller ve enerji yoğunlukları.

Çoğunlukla sıvı elektrolitle üretilmiş olsalar da son yıllarda birincil pillerin elektrolit katkılarında da ciddi değişimler gözlenmiştir. Yine de hali hazırda kullanılan pillerin çoğu sıvı elektrolitli pillerdir. Bu piller "kuru piller" olarak da adlandırılır. Bunun nedeni, pilin içindeki elektrolitin polimer katkıları veya mikroporoz ayırıcılarla hareketsiz kılınmasıdır ve bu sayede pil, her yönde aynı verimle ve sızıntı göstermeden çalışabilmektedir [15].

Birincil pillerde yaygın olarak kullanılan anot malzemesi çinkodur. Bunun nedeni çinkonun yüksek elektrokimyasal eşdeğerliği, sıvı elektrolitlerle uyumluluğu, düşük maliyeti ve kolay elde edilebilir olmasıdır. Bunun yanında alüminyum ve magnezyum da yüksek elektrokimyasal özellikleri nedeniyle tercih edilen malzemelerdir [14]. Son yıllarda ise lityum metalinin anot olarak kullanıldığı piller oldukça yaygınlaşmış ve çok sayıda uygulamada tercih edilen ürünler arasına girmiştir.

2.7.1.1 Çinko-karbon piller (Leclanché pili)

Georges Leclanché tarafından geliştirilen çinko-karbon piller dünya çapında yaygın şekilde kullanılan ilk pil olma özelliğini taşır. Öyle ki, 1868 yılında 20 binden fazla çinko-karbon pilin Avrupa telgraf hatlarında kullanıldığı bilinmektedir [15]. Çinko-karbon pillerin bu denli yaygın şekilde kullanılmasının nedenleri ve düşük maliyet, görece iyi performanslarıdır [14]. Orijinal hali bir "ıslak hücre" olan çinko-karbon pillerin "kuru hücreler" haline gelmesi, ilk ürünün ortaya çıkışından 20 yıl sonra Carl Geisser'in çinko anodu bir kap olarak tasarlama fikrini ortaya atması ve bu ürünün

patentini alması sayesinde gerçekleşmiş ve bu sayede çok farklı boyutlarda üretim imkânı kazanan çinko-karbon pillerin üretim kapasitesi yüzyılın başında 2 milyona yaklaşmıştır [15].

Çinko-karbon piller, çinko (Zn) anot ile mangan dioksit (MnO_2) ve karbon (C) karışımı katottan oluşmaktadır. Katot aktif malzemesi MnO_2 olmasına rağmen karışımdaki karbon iletkenliği arttırıcı ve dolayısıyla iç direnci azaltıcı özellik göstermektedir [16]. Üretilen ilk çinko-karbon pillerde elektrolit olarak derişik amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılırken, gelişmeler sonucunda çinko klorür ($ZnCl_2$) ilavesinin hücre performansını arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle elektrolit her iki tuzun farklı oranlarda çözündürülmesiyle elde edilmektedir [15].

Çinko-karbon pillerin potansiyel değeri 1,5 V'dir. Hücre içi elektrokimyasal tepkimeler ise denklem **(2.15)** ve denklem **(2.16)**'da gösterilen şekilde gerçekleşmektedir [16].

Anot tepkimesi: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ **(2.15)**

Katot tepkimesi: $MnO_2 + H_2O + e^{-} \rightarrow MnO.OH + OH^{-}$ **(2.16)**

Tepkimeler her ne kadar bu şekilde basitçe yazılsa da, gerçekte çözelti içerisindeki amonyum iyonlarının da çinko ile tepkimeye girdiği daha karmaşık ara tepkimelerin gerçekleştiği de bilinmektedir [15].

Çinko-karbon pillerin dezavantajları olarak yüksek akım uygulamalarında kullanılmaya elverişli olmamaları, 2 yıl gibi kısa raf ömürleri ve 10-40ºC gibi dar bir sıcaklık aralığında çalışmaya elverişli olmaları gösterilebilir. Çinko-karbon piller daha çok düşük akım uygulamalarında aralıklı çalışmaya uygundur. Saatler, taşınabilir radyolar, duman algılayıcılar vb. uygulamalarda kullanılır [16].

2.7.1.2 Alkali-mangan piller

Alkali pil tanımı, bazik özellik taşıyan elektrolitlerin kullanıldığı pillerin genel adıdır. Alkali-mangan pilleri de temel olarak çinko-karbon pillerin yapısına benzeyen bir sisteme sahiptir ancak elektrolit olarak NH_4Cl ve $ZnCl_2$ çözeltisi yerine bazik bir kimyasalın, genellikle potasyum hidroksit (KOH), çözeltisi kullanılır. Bunun dışında diğer bir önemli fark ise alkali-mangan pillerinde anodun sistemin merkezine yerleştirilmiş olmasıdır. Anot, çinko tozların veya granüllerin sıkıştırılması sonucu

elde edilmiştir. Grafit katkılı mangan dioksit katot ise anodun etrafını çevrelemektedir [16].

Pil elektrokimyası çinko-karbon pillere benzemektedir, ancak sistemde amonyum iyonlarının olmaması sayesinde karmaşık ara tepkimeler gerçekleşmez. Denklem **(2.17)** ve **(2.18)** anot ve katot tepkimelerini göstermektedir [17]. Hücre potansiyeli 1,5 V'dir.

Anot tepkimesi: $Zn + OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$ **(2.17)**

Katot tepkimesi: $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2MnO.OH + 2OH^-$ **(2.18)**

Daha yüksek iletkenliğe sahip elektroliti sayesinde alkali-mangan piller, yüksek akımla çalışan uygulamalarda bile çinko-karbon pillere göre çok daha iyi performans göstermektedir. Aynı zamanda -30 ºC'ye varan sıcaklıklarda bile kabul edilebilir ölçüde performans gösterebilmektedir [16]. Bu özellikleri, alkali-mangan pillerin çinko-karbon pilleri tahtından etmesine yetmiştir. Her türlü taşınabilir eşyada, yüksek güç isteyen uygulamalarda (kamera, fotoğraf makinesi gibi) dâhil, kullanıma uygundur [18].

2.7.1.3 Magnezyum ve alüminyum pilleri

Magnezyum ve alüminyumun birincil pillerde kullanımı, sahip oldukları yüksek standart potansiyelleri, düşük ağırlıklarının yanında çoklu valans geçişine sahip olmaları gibi özellikleri nedeniyle ön plana çıkmıştır. Magnezyum, alkali mangan pillerindeki çinkonun yerini alacak şekilde kullanılmıştır. Özellikle üzerinde oluşturduğu koruyucu film sayesinde uzun süre, yüksek sıcaklıklarda dahi olsa, saklamaya elverişlidir. Çinko-karbon pillere oranla daha yüksek potansiyele ve kapasiteye sahiptir. Ancak yüzeyinde oluşan tabaka nedeniyle geç çalışır ve deşarj sırasında hidrojen ve ısı üretir. Ayrıca kısmi deşarj sonrası saklamaya elverişli değildir. Bu nedenle çeşitli askeri uygulamalarda kullanılıyor olsa da ticari alanda kendine yer edinememiştir [19].

Alüminyum da magnezyuma benzer özellikleri nedeniyle yaygın şekilde tercih edilmemiştir. Ancak buna rağmen alüminyum-hava pillerinde kullanılmaktadır.

2.7.1.4 Lityum iyon piller

Lityum (Li) tüm metaller arasında en düşük ağırlığa, en yüksek potansiyele ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olandır [20]. Özellikle çinkoya karşı olan spesifik kapasite üstünlüğü (Li: 3,86 $Ah.g^{-1}$, Zn: 0,82 $Ah.g^{-1}$) onu bir anot malzemesi olarak çok cazip kılmaktadır [16]. Lityum iyon pillerin kapasiteleri günümüzde 5 mAh'den 10 kAh'e dek uzanır [21].

Lityum çok elektroaktif bir metal olduğundan suyla tepkimeye girmeye çok eğilimlidir. Bu nedenle lityum pillerin neredeyse hiçbirinde sulu elektrolitler kullanılmaz. Bunun yerine lityum iyon pillerde çoğunlukla lityum tuzlarının polar organikler içerisinde çözündürülmesiyle elde edilmiş elektrolitler kullanılır [22]. Bu organik sıvılar, lityum anodun yüzeyindeki ince koruyucu bir tabaka oluşmasını sağlar. Lityum nitrür (Li_3N) ve lityum karbonat (Li_2CO_3) gibi bileşiklerden oluşan bu koruyucu tabaka, anodu korozyondan koruyarak saklama sırasında deşarj olmasını engeller. Organik sıvıların seçiminde, iyonik iletkenlik, viskozite, yoğunluk gibi değişkenler göz önünde bulundurulmaktadır. Asetonitril, propilen karbonat ve dimetoksietan kullanılan organikler arasındadır [21]. Tuz olarak ise lityumun klorürlü, florürlü ve sülfatlı tuzları kullanılmaktadır [22]. Lityum iyon pillerinde kullanılan katot malzemeleri de çok çeşitlidir. Lityum iyon piller, katot malzemesinin özelliklerine göre iki gruba ayrılabilir. Bunlar katı ve çözünebilir (sıvı) olarak isimlendirilir [23].

Katı katot kullanan lityum iyon piller genelde düşük ve orta akım gerektiren uygulamalar için tasarlanmaktadır. Güvenlik sistemleri, taşınabilir kişisel cihazlar, fotoğrafçılık gereçleri, saat gibi cihazlarda kullanılacak şekilde, genellikle düğme, düzlemsel veya silindirik şekillerde üretilir. Polikarbon florürler, vanadyum (V) oksit (V_2O_5), mangan (II) oksit (MnO_2), bakır sülfür (CuS), bakır oksit (CuO) gibi birçok bileşik katı katot malzemesi olarak lityum iyon pillerde kullanılmaktadır. Bu hücreler -40 ila 50 ºC sıcaklık aralığında çalışabilmektedir [21].

Çözünebilir katotlar hücre içinde 2 şekilde bulunabilir. Bunlar çözünmüş elektrot ve inorganik sıvı elektrot olarak isimlendirilebilir [22]. Her iki durumda da katot malzemesi lityum metaliyle doğrudan temas halindedir ve lityum üzerinde oluşan pasif tabaka bu pillerin çalışmasını sağlar. Çözünmüş elektrot sisteminde, asetonitril içerisinde çözündürülmüş lityum bromür (LiBr) elektrolit içerisinde çözünen sülfür dioksit (SO_2) katot görevi görmektedir. Sistemin açık devre potansiyel 3 V'dir.

İnorganik sıvı elektrot sisteminde ise iletkenliği sağlamak için içerisinde çözündürülmüş lityum tetrakloro alüminyum ($LiAlCl_4$) bulunan tionil klorür ($SOCl_2$) veya sülfüril klorür (SO_2Cl_2) aktif katot olarak yer alır. Bu piller hem yüksek hem de düşük akım yüklemelerinde çalışmaya uygun olacak şekilde ve geniş kapasite aralıklarında üretilir. Bu sistemin açık devre potansiyeli ise 3,6 V'dir. Denklem **(2.19)** ve **(2.20)** her iki sistemde gerçekleşen toplam hücre tepkimelerini vermektedir [22].

$$2Li + 2SO_2(\text{çözünmüş}) \rightarrow Li_2S_2O_4 \quad \textbf{(2.19)}$$

$$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + SO_2(\text{çözünmüş}) + S \quad \textbf{(2.20)}$$

Lityum piller ayrıca katı elektrolitler kullanılarak da üretilmektedir. Bu tarz piller özellikle kalp sağlığı uygulamaları gibi mikroamper seviyelerinde ancak çok uzun süreli çalışması gereken pillerin üretimi için geliştirilmiştir [21].

Lityum iyon pillerin en önemli avantajlarından biri hücre potansiyelinin, katot tipine göre 4 V'ye kadar çıkmaktadır, klasik birincil pillere göre oldukça yüksek olmasıdır. Artan hücre potansiyeli sayesinde eşdeğer bir birincil pilin sağladığı potansiyeli karşılamak için gerekli olan hücre sayısı azalmaktadır, bu da pil boyutunun küçülmesi anlamına gelir. Ayrıca lityum iyon pilleri, geleneksel çinko anotlu pillere göre katbekat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bunun yanında, çok geniş bir sıcaklık aralığında çalışma avantajına da sahip olan lityum iyon piller, düz deşarj karakteristiğine ve uzun raf ömrüne sahiptir [21, 23].

2.7.2 İkincil piller

İkincil piller son yıllarda kullanımı oldukça yaygınlaşmış, kullanıldıktan sonra şarj edilerek yeniden kullanılmaya uygun olan pillerin genel ismidir. Özel uygulamaların yanında gündelik kullanımda da tercih edilmeye başlanan ikincil piller iki dalda incelenebilir. Bunlardan ilki, enerji depolamak amacıyla dış bir kaynaktan şarj edilerek, enerji kesintisi halinde veya destek amacıyla kullanılması icap eden hallerde depoladığı enerjiyi sisteme aktarması amacıyla kurulmuş sistemlerdir. Diğeri ise birincil piller gibi deşarj edildikten sonra cihaz içinde veya harici bir şarj cihazında şarj edilerek yeniden kullanıma hazır hale getirilen pilleri kapsar.

20 yıl öncesine kadar, askeri uygulamalar dışında, kullanılmış olan ikincil piller iki tiple sınırlı kalmıştır. Kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillerine, son yıllardaki

teknolojik gelişmelerle birlikte üretilen yeni ikincil piller de eklenmiştir. Bu gelişmeler günlük kullanıma daha iyi uyum sağlamış ve zamanla tüketicilerin tercih ettiği tipte ürünlerden olmuştur.

2.7.2.1 Kurşun-asit piller (Aküler)

1859'da Gaston Planté tarafından temelleri atılan, daha sonraları ise çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen kurşun-asit pilleri, insanlığın ilk yaygın kullanımlı ikincil pilleridir. Kurşun-asit pillerin bu denli geliştirilebilmesindeki en önemli nedenler hammadde sıkıntısının olmayışı ve maliyetin oldukça düşük olmasıdır. Kurşun-asit pilleri günümüzde sünger kurşun negatif elektrot ve kurşun oksit pozitif elektrot kullanılarak üretilmektedir. Sistemin kurşun-asit ismini almış olmasının nedeni elektrolit olarak sülfürik asit kullanılmasıdır. Denklem **(2.21)** kurşun asit pillerde gerçekleşen toplam hücre tepkimesini göstermektedir [24]. Bu tepkime tersinir karakterlidir ve potansiyeli 2,04 V'dir.

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad \textbf{(2.21)}$$

Kurşun-asit piller genellikle otomobillerde çalıştırma-aydınlatma-ateşleme (SLI) amacıyla kullanılmaktadır. SLI pillerden daha büyük üretilen kurşun-asit piller madencilik araçlarında, traktörlerde, golf arabalarında ve enerji depolama sistemleri gibi alanlarda kullanılır [25].

Kurşun asit pillerin avantajları olarak, farklı boyut ve tasarımlarda üretilebilmeleri, düşük maliyetli olmaları, yüksek hızlı deşarj şartlarında iyi performans göstermeleri, düşük ve yüksek sıcaklıklarda ortalama performans sergilemeleri, elektriksel verimlilikleri ve yüksek hücre potansiyelleri gösterilebilir. Dezavantajları olarak ise düşük çevrim ömrüne sahip olmaları, kısıtlı enerji yoğunlukları ve düşük kapasiteli çok küçük boyutlarda üretilememeleri sayılabilir [25].

2.7.2.2 Nikel-kadmiyum pilleri

Nikel-kadmiyum pili, kurşun-asit pillerden sonra geniş çaplı kullanıma sahip olmuş bir diğer ikincil sistemdir. İlk patenti 1899 yılında Waldemar Jungner tarafından, nikel hidroksit pozitif elektrot, kadmiyum ile demir karışımı negatif elektrot ve potasyum hidroksit elektrolit kullanılarak oluşturulan hücre ile alınmıştır [26]. Denklem **(2.22)** nikel-kadmiyum hücrelerinin toplam hücre reaksiyonunu vermektedir. Reaksiyon potansiyeli 1,3 V'dir.

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad \textbf{(2.22)}$$

Nikel-kadmiyum pilleri, uzun çevrim ve raf ömrü, sürekli aşırı yük kabiliyeti, görece yüksek hızlı deşarj ve şarj, neredeyse sabit deşarj potansiyeli ve düşük sıcaklıkta çalışabilme gibi özellikleri ile ön plana çıkar. Ancak kadmiyumun değeri, çinko üretiminin bir yan ürünü olması nedeniyle kurşuna göre oldukça yüksektir. Bunun yanında toplam sistemin kurulması da bir kurşun-asit pilini oluşturmaktan daha maliyetlidir. Ayrıca kadmiyumun sağlık ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri de bu pillere olan bakışın, özellikle günümüzde, değişmesine neden olmuştur [26].

Nikel-kadmiyum piller de birçok pil sisteminde olduğu gibi çeşitli boyutlarda ve çeşitli amaçlarla üretilir. Günlük kullanım ve endüstriyel kullanım için üretilen hücreler farklı tasarımlarda geliştirilir. Günlük kullanım için tasarlanmış nikel-kadmiyum piller genellikle düğme pil veya silindirik pil olarak tasarlanmaktadır. Özellikle silindirik hücreler, daha düşük kapasite ve potansiyele sahip olmalarına karşın, birincil alkali pillerin ikamesi olarak kablosuz cihazlar, oyuncaklar gibi alanlarda kullanılmaktadır. Tüketici kullanımı gibi endüstriyel uygulamalarda da yavaş yavaş yerlerini kaybetseler de nikel-kadmiyum pillerin, elektrikli araçlar, havacılık ve uzay uygulamalarında kullanıma dair örnekler mevcuttur.

2.7.2.3 Nikel-metal hidrür piller

Nikel-metal hidrür pillerin kullanımı son 10 yılda ivme kazanmıştır. Bu piller kadmiyum içeriği nedeniyle çevresel etkisi sorgulanmaya başlayan nikel-kadmiyum pillerin yerini alma görevini üstlenmiştir. Bu açıdan gerekli güveni sağlamasının yanında, metal hidrür elektrotun enerji yoğunluğu kadmiyum elektrota göre daha yüksek olması negatif elektrot boyutunun azalması ve pozitif elektrot boyutunun artması sonucunu doğurmuştur ki, bu da pilin kapasitesinin artması veya servis ömrünün uzaması anlamına gelmektedir [27].

Nikel-metal hidrür pillerde pozitif elektrot olarak nikel hidroksit, negatif elektrot olarak ise hidrojen soğurmuş bir metal alaşımı kullanılmaktadır. Hidrojen soğuran metal alaşımları, ilk olarak 1960'ların başında, manyetik malzeme araştırmaları sırasında keşfedilen, kendi hacimlerinin binlerce katı hidrojen soğurabilen ikili alaşımlardır. Bu iki metalden biri ekzotermik olarak kendi bünyesine hidrojen soğururken, diğeri ise hidrojenin yüzeyde tutunmasını katalize eder. En önemlileri AB_2 (örn. $ZrNi_2$) ve AB_5 (örn. $LaNi_5$) çiftleridir. Nikel-metal hidrür pillerinde

gerçekleşen toplam elektrokimyasal tepkime **(2.23)**'te gösterilmiştir. Hücrede elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır. Pil, tepkimeler nikel hidroksit sınırlı olacak şekilde tasarlanır. Kullanılan metal alaşımına göre hücre potansiyeli 1,32-1,35 V aralığında değişir [26].

$$MH_{(k)} + NiO(OH)_{(k)} \leftrightarrow M_{(k)} + Ni(OH)_{2\,(k)} \qquad \textbf{(2.23)}$$

Nikel-metal hidrür pillerin genel özellikleri nikel-kadmiyum çifti ile neredeyse aynıdır. Farklı olarak, nikel-metal hidrür pillerinin kapasitesi daha yüksektir. Bununla birlikte, yüksek deşarj hızlarındaki performansları daha zayıftır. Ayrıca metal hidrür katotların maliyeti kadmiyuma oranla daha yüksektir [27].

Nikel-metal hidrür pilleri genel olarak nikel-kadmiyum pillerinin kullanıldığı tüm alanlarda kullanılmaktadır. Hem tüketici uygulamaları hem de endüstriyel uygulamalarda çevresel kısıtlamaların sonucu olarak nikel-metal hidrürler kullanılmaya başlanmış olsa da, gelişen teknoloji ile birlikte geliştirilen lityum-iyon ikincil piller, günümüzde nikel-metal hidrür pillerin yerini almaya başlamıştır. Ancak yine de yavaş deşarj hızlı uygulamaların çoğunda ve kamera, fotoğraf makinası gibi yüksek performans uygulamalarının bir kısmında ikincil pil kullanımı nikel-metal hidrür piller ile sağlanmaktadır.

2.7.2.4 Lityum-iyon piller

Elektronik ürün gelişim ve tüketimi ile birlikte artan enerji ihtiyacını karşılayacak yüksek enerji yoğunluğunun klasik alkali ve asidik piller tarafından sağlanamaması ikincil lityum-iyon pillerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Elektriksel özellikleri birincil lityum-iyon pillerin özelliklerinden farklı olmasa da ikincil pillerde kullanılan hücre tasarımı birincil pillere oranla biraz daha farklıdır.

İkincil lityum-iyon pillerin tasarımında birkaç farklı negatif elektrot, pozitif elektrot ve elektrolit malzemesi ile bunların kombinasyonları kullanılır. Bu kombinasyonlar 5 farklı kısma ayrılabilir.

- Pozitif elektrot olarak ara katkı bileşiklerinin kullanıldığı, organik sıvı elektrolitli ve metalik lityum negatif elektrotlu sistemler
- Pozitif elektrot olarak ara katkı bileşiklerinin kullanıldığı, polimer elektrolitli ve metalik lityum negatif elektrotlu sistemler

- Hem pozitif hem de negatif elektrot olarak ara katkı bileşiklerinin kullanıldığı, sıvı veya polimer elektrolitli sistemler
- Elektrolit çözeltisinin veya katı redoks çiftinin pozitif aktif malzeme, lityum metalinin ise negatif elektrot olarak kullanıldığı inorganik elektrolitli sistemler
- Lityum alaşımı negatif elektrotların, organik sıvı veya polimer elektrolitlerin ve polimerler de dâhil olmak üzere çeşitli katot malzemelerinin kullanıldığı sistemler [28].

İkincil lityum-iyon hücrelerde negatif elektrot olarak üç farklı yapı kullanılmaktadır. Bu yapıların içinde teorik spesifik kapasitesi en yüksek olan lityum metali, birçok birincil ve ikincil lityum-iyon pilde negatif elektrot olarak kullanılmaktadır. Ancak ikincil pillerin yeniden şarj edilmesi sırasında, lityum iyonları lityum elektrot üzerinden düzgün şekilde redüklenmez. Bu da sistemin termal kararlılığını ciddi şekilde etkiler. Aynı zamanda bu özellik, her deşarj-şarj çevriminde lityum metali üzerinde yeni bir pasif tabakanın oluşması nedeniyle de, şarj sırasında lityum iyonlarının tam verimle redüklenmesini engeller. Bir diğer negatif elektrot malzemesi karbon bileşiklerdir. Bu bileşikler bünyelerine önemli ölçüde lityum hapsedebilirken, mekanik veya elektriksel özelliklerinde herhangi bozulma yaşanmaz. “Lityumlanmış” karbon bileşiklerinin kimyasal potansiyeli lityum metaline yakın olduğundan sağladıkları açık devre potansiyeli neredeyse aynıdır. Kapasiteleri karbon bileşiğinin yapısına ve bünyesine alabildikleri lityum miktarına bağlıdır. Bu bileşiklerin kullanıldığı piller tamamen deşarj edilmiş şekilde tasarlanır ve kullanım öncesi şarj edilerek karbonun lityumlanması sağlanır. Geçiş metal bileşikleri de tabakalı yapıları sayesinde karbon bileşikleri gibi negatif elektrot olarak kullanılmaya uygundur. Bu bileşikler oksit veya sülfürlü yapıdadır [28].

Pozitif aktif malzeme olarak ara katman bileşikleri, polimerler ve inorganik elektrolitler kullanılır. Ara katman bileşikleri, negatif elektrotlarda olduğu gibi, lityum iyonlarının yapısına dâhil olabileceği bileşiklerdir. Anyon katkılandırılarak iletken hale getirilmiş polimerler de pozitif elektrot olarak kullanılabilmektedir. Ancak yüksek maliyetleri ve düşük spesifik enerjileri nedeniyle çok ilgi görmemiştir. İnorganik elektrolitler, birincil lityum-iyon pillerde olduğu gibi, pozitif aktif malzeme olarak kullanılabilir [28].

Elektrolit olarak dioksolan, propilen karbonat, etilen karbonat gibi protonsuz organik sıvılar yaygın şekilde tercih edilir. Bunlara alternatif olarak, lityum tuzlarının polimer matrisine birleştirilip ince film halinde dökülmesiyle oluşturulan katı polimer elektrotlar kullanılmaktadır. Bu polimerler hem elektrot hem de ayırıcı görevi sergilemektedir. Daha düşük iyonik iletkenliğe sahip olsalar da, polimer elektrolitler hem lityuma karşı daha az reaktif olduklarından pil güvenliğini arttırırlar, hem de küçük pillerin daha farklı tasarımlarda üretilmesine olanak tanır. SO_2 içeren inorganik elektrolitler de tüm elektrolitler içerisinde en iyi iyonik iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle ilgi görmektedir [28].

2.7.3 Rezerv piller

Rezerv pil tanımı, birincil ve ikincil piller gibi elektrokimyasal bir özelliğe dayanmamasına karşın sıklıkla karşılaşılan bir tanımdır. Bu piller çoğunlukla yüksek enerji ve yüksek güç ihtiyacı duyulan uygulamalarda kullanılmak için elektroaktivitesi oldukça yüksek bileşenlerle tasarlanmış pillerdir. Bu tasarımdaki asıl amaç, pilin içerisindeki aktif malzemelerin pilin kullanım anına kadar herhangi bir kimyasal reaksiyona girmemesini ve dolayısıyla pilin belirlenen kapasitesini çok uzun raf ömrü ile muhafaza etmesini sağlamaktır. Özellikle askeri alanlar, havacılık ve uzay uygulamalarında kullanılan ve kısa bir sürede yüksek enerji sağlaması için tasarlanmış pillerde bu tasarıma başvurulur. Prensipte gerçekleştirilen işlem, bir pilin bileşenlerinden birini veya birkaçını sisteme daha sonradan dâhil etmek üzerine kurulmuştur. Bazı durumlarda çevresel bileşenlerle pil aktivasyonu sağlanırken bazı durumlarda ise eksik bileşen pil sistemine ilave edilmiş bir tanktan el ile veya elektronik olarak sisteme beslenir. Rezerv pil tasarımlarına ilişkin 4 ana uygulama vardır [29].

- Su aktivasyonlu piller
- Elektrolit aktivasyonlu piller
- Gaz aktivasyonlu piller
- Sıcaklık aktivasyonlu piller

2.7.4 Yakıt hücreleri

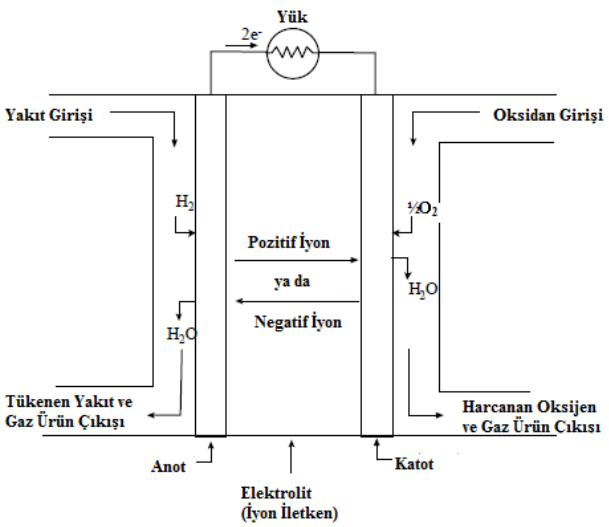
Tepkimeye giren aktif malzemelerin hücreye dışarıdan beslendiği sistemlerdir. Yakıt hücrelerinde bir elektroda oksitleyici, diğer elektroda ise redüklenici bir bileşen gönderilir ve sistemde gerçekleşen elektrot transferi ile enerji sağlanmış olur. Bu sistemler son dönemin en büyük ilgi gören konularındandır. Özellikle otomobillerde yakıt olarak hidrojenin kullanılması fikrinin ortaya atılmasına zemin hazırlamıştır.

Yakıt hücrelerinin geleneksel pillerden en büyük farkı, pillerin sağlayabildikleri enerji miktarının üretimlerinde kullanılan aktif malzeme miktarına bağlı olmasıdır. Yakıt hücrelerinde ise, teoride hücreye yakıt beslendiği sürece enerji eldesi mümkün olmasına rağmen, pratikte bileşenlerin ayrışması, birincil korozyonları ve arızalanmaları yakıt hücrelerinin çalışma ömürlerini etkiler [30].

Yakıt hücrelerinde en yaygın şekilde kullanılan yakıt hidrojen gazıdır. Bunun nedeni uygun katalizörler kullanıldığında hidrojenin yüksek aktiviteye sahip olması ve hidrokarbon bileşiklerinden kolay elde edilebiliyor olmasıdır. Oksitleyici bileşen olarak ise genellikle oksijen kullanılmaktadır [30].

Yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit tipi, hücrelerin sınıflandırılmasında kullanılır. Bunlar polimer elektrolitli, alkali, fosforik asit, ergimiş karbonat ve katı oksit yakıt hücreleridir. Bu hücreler farklı çalışma ortamları için geliştirilmiştir.

Şekil 2.11 yakıt hücrelerinin çalışma mekanizmasını göstermektedir [30].



Şekil 2.11: Yakıt hücrelerinin çalışma mekanizması.

3. GÜMÜŞ OKSİT-ÇİNKO PİLLERİ

Alessandro Volta 1800 yılında modern çağın ilk pilini keşfederken, aslında bir bakıma gümüş oksit-çinko pillerinin (genellikle gümüş-çinko pili olarak kullanılır) de ilk örneğini ortaya koymuştur. Ancak yine de 20. yüzyılın ortalarına kadar bu özel pillere çok da ilgi gösterilmemiştir. Öyle ki, o dönemde pillerle ilgili yazılan kitaplarda bu sistemin bahsi dahi edilmemiştir. Çinko elektrotlar hali hazırda kullanılan, gümüş oksit elektrotlar ise üzerinde çalışmalar yapılmakta olan elektrotlar olmalarına ve bu çift ile yapılmış ön çalışmalar olmasına rağmen bu konudaki en büyük gelişme Henri André tarafından 1941 yılında yayınlanan bir çalışmada ortaya konmuştur. André bu çalışmasında gümüş-çinko pillerinde yaşanan sorunları başarıyla tespit etmiş ve sunduğu çözümlerle dikkatleri üzerine çekmiştir [31].

André ilk olarak, gümüş oksidin bazik elektrolit içindeki çözünürlüğüne ve gümüş iyonlarının çinko elektroda taşındığına ve burada redüklendiğine dikkat çekmiştir. Bu durumun önlenmesi için yarı geçirimli bir membran olan selofan kullanımını önermiştir. Bu devrimsel fikir gümüş oksit-çinko ikincil pillerinin üretimine de zemin hazırlamıştır. André, ayrıca, gümüş-çinko pillerinde maksimum kapasite ve performansa ulaşılabilmesi için elektrolitin ağırlıkça %40-45 potasyum hidroksit içermesi gerektiğini savunmuştur. André'nin bu çalışması yüksek güç ve enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyulan askeri alanlar ve uzay araştırmaları için çok ilgi çekici olmuştur [31].

Gümüş oksit-çinko pilleri, bilinen tüm piller içindeki en yüksek enerji yoğunluğu ve deşarj sırasında sabit kalan potansiyel değerleri gibi çok önemli elektrokimyasal özelliklere sahip pillerdir. Ancak gümüş gibi pahalı bir metal içermeleri nedeniyle ticari uygulamalarda geniş bir kullanıma sahip değildir. Daha çok, maliyetin önem arz etmediği askeri alanlar veya uzay uygulamalarında tercih edilir. Her ne kadar yeni geliştirilen piller nedeniyle günlük kullanımları azalmış olsa da, son yıllarda taşınabilir bilgisayarlarda kullanılmak üzere geliştirilen bataryalarda gümüş-çinko pillerine yer verme fikri ortaya atılmıştır. Bu fikrin temelinde gümüş-çinko ikincil pillerinin kullanımda olan lityum-iyon ikincil pillere oranla daha uzun çalışma

ömrüne sahip olmaları, daha güvenli olmaları ve kolaylıkla geri dönüştürülebilir bileşenlerden oluşmaları vurgulanmaktadır [32, 33]. Bu durum gelecekte gümüş-çinko pillerin üzerinde daha çok yoğunlaşılması adına önemli bir adım olarak algılanabilir.

3.1 Gümüş Oksit-Çinko Pilinin Yapısı, Elektrokimyası ve Özellikleri

3.1.1 Gümüş oksit-çinko pillerin yapısı

Gümüş oksit-çinko pilleri gümüş oksit pozitif elektrot, çinko negatif elektrot, elektrolit, ayırıcı ve bariyerlerden oluşan elektrokimyasal sistemlerdir. Her pil gibi keşfinden bu yana pilin her bileşeni üzerinde çeşitli çalışmalar yürütülmüş ve gelişimler kaydedilmiştir. Bu nedenle üretilen hücredeki bileşenler pilin hizmet vereceği alana göre farklılık gösterebilir.

3.1.1.1 Gümüş oksit pozitif elektrot

Gümüş geçiş grubu metallerinden biridir ve yarı soy karaktere sahiptir. Bu nedenle birçok asidik ve bazik ortama karşı kararlı yapıdadır. Periyodik tabloda 1B grubunda yer alan gümüş +1, +2 ve +3 oksidasyon kademelerine sahiptir. Dolayısıyla 3 farklı oksit bileşiği, monovalent Ag_2O, divalent AgO ve trivalent Ag_2O_3, bulunur. Trivalent oksit kararlı bir yapıda olmadığından pozitif elektrot üretiminde aktif malzeme olarak kullanılmaz. Monovalent oksitler genellikle birincil, divalent oksitler ise ikincil pillerde kullanılmaktadır.

Monovalent oksit alkali çözeltilere karşı diğer oksitlere göre daha kararlı bir yapıya sahiptir. Ancak monovalent oksidin iletkenliği zayıftır. Bu özellik sistemin iç direncinin artmasına ve başlangıçtaki kapalı devre potansiyelinin düşmesine neden olmaktadır. Her ne kadar reaksiyon ilerledikçe yapıda oluşan metalik gümüş potansiyeli arttıracak olsa da başlangıçtaki kapalı devre potansiyelini arttırmak için pozitif elektrot üretimi sırasında oksit tozlarına çoğunlukla grafit katkısı yapılarak iletkenliğin arttırılması yoluna gidilir. Ancak bu ilave, paketlenme yoğunluğunu ve gümüş oksit oranını azalttığından kapasitede düşüşe neden olur [34].

Divalent gümüş oksidin teorik kapasitesi (432 mAh/g) monovalent okside oranla (231 mAh/g) daha yüksektir ancak alkali çözeltilerdeki kararlılığının zayıf olması ve

çift deşarj platosuna sahip olması nedeniyle çoğu pil uygulamasına uygun değildir [34].

Gümüş oksit tozlar, gümüş iyonu ihtiva eden bir çözeltiye potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit ilavesi ile kimyasal olarak çöktürülerek elde edilir. Bu işlem genellikle gümüş nitrat çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilir.

Pillerde kullanılan elektrotlar, yüzey alanının arttırılarak elektrot üzerinde daha çok aktif malzeme bulundurulabilmesi için poroz yapılı olarak üretilir. Bu nedenle elektrot alt malzemesi olarak örülmüş veya genişletilmiş metal ızgara matris kullanılır. Bu metaller zaman zaman bakır veya nikel olsalar da aslen tercih edilen gümüş tellerdir. Poroz gümüş elektrot üretimi, aynı zamanda nikel-demir ve nikel-kadmiyum pillerinin de mucidi olan İsveç'li bilim adamı Waldmar Jungner tarafından 1899'da patentlenmiştir. Bu elektrotlar geleneksel olarak 3 farklı şekilde üretilmektedir [35].

Gümüş oksit tozların sinterlenmesi ile üretim yönteminde ilk olarak, oksit tozları ve saf su karıştırılarak, ağırlıkça %70-80 gümüş oksit toz ihtiva edecek şekilde, bir pasta elde edilir. Bu pasta bir spatula yardımıyla ızgara matris üzerine uygulanır. Uygulama sonrası ağırlık ölçümü yapılarak gümüş oksit miktarı tayin edilebilir. 80 ºC civarında kurutulan pasta daha sonra 400-650 ºC aralığında termal olarak metalik gümüşe parçalanırken bir taraftan da sinterlenir. Sinterleme süresi sıcaklıkla değişmektedir. Sinterleme sonrası yapı preslenerek sıkıştırılır. Preslemenin amacı ızgara matris ile poroz gümüş arasında, elektrot yapısına zarar vermeden, sıkı bir bağ oluşturmaktır. Bu işlem 200 $kg.cm^{-2}$'e varan yüklerde başarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Presleme sonrası elde edilen gümüş elektrot seyreltik potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde çok yavaş hızlarda anodik oksidasyona uğratılır. Başarılı bir oksidasyonun gerçekleştirilebilmesi, yavaş ve uzun süren bir oksidasyona bağlıdır. Oksidasyon işlemi tamamlanan elektrot saf su ile yıkandıktan sonra 70 °C civarında kurutulur [35].

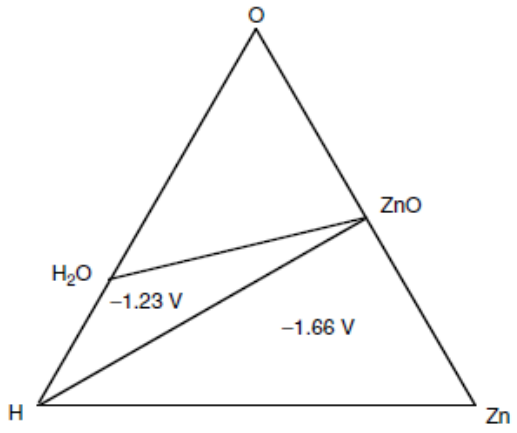
Özellikle kitlesel ve seri üretim için geliştirilen bir başka yöntemde direkt olarak gümüş tozları kullanılır. Bu yöntemde tozlar ve ızgara matrisler kalıplar içerisinde sıkıştırılarak sinterlenir. Alternatif olarak ise bir taşıyıcı bant üzerine gümüş tozları ve ızgara serilerek beraber haddeden geçirilir. Daha sonra bu bant fırın içerisine girer ve gümüşün sinterlenmesi gerçekleşir. İşlem tamamlandığında plakalar istenilen boyutlarda kesilir. Üretilen plakalar çoğu zaman oksitleme işlemi

gerçekleştirilmeden, metalik gümüş olarak ikincil pillerde kullanılır. Bazı uygulamalarda gümüş tozuyla beraber bağlayıcı özellik taşıyan katkılar da kullanılır. Bu katkılar sinterleme sırasında yanarak toz bünyesinden uzaklaşır [35].

3.1.1.2 Çinko negatif elektrot

Çinko yüksek yarı hücre potansiyeli ve düşük polarizasyon özellikleri sayesinde sıvı elektrolitli pillerde en çok tercih edilen anot malzemesidir. Eşdeğer ağırlığının düşük olması çinko aktif malzemenin pil kapasitesine katkısını arttırmaktadır. Çinko sulu sistemlere karşı çok kararsız bir yapıya sahiptir ve su ile reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarma eğilimi gösterir. Hücre içindeki gaz basıncının artışı sızıntıya neden olarak sistemi bozar. Bu nedenle çinkonun korozyon direncinin belirli bir seviyede tutmak için %3-6 cıva kullanılarak amalgam yapılma yoluna gidilebilir [34].

Öte yandan hidrojen-çinko-oksijen sisteminin, çinko-mangan oksit pilleri baz alınarak, termodinamik incelemesi yapıldığında, çinko anot kullanılarak suyun parçalanma potansiyeli olan 1,23 V'den yüksek açık devre potansiyeli sahip pillerin yapılabilmesinin, çinko yüzeyinde oluşan iyonik olarak iletken ancak elektronik olarak yalıtkan olan ince çinko oksit tabakası sayesinde olduğu belirtilmiştir. Şekil 3.1 hidrojen-çinko-oksijen üçlü faz diyagramını göstermektedir [36].



Şekil 3.1: Hidrojen-çinko-oksijen üçlü faz denge diyagramı.

Şekil 3.1'de gösterilmiş üçlü faz diyagramında iki adet alt üçgen oluşturulmuştur. Bunlardan birinin köşelerinde hidrojen, su ve çinko oksit, diğerinin köşelerinde ise hidrojen, çinko ve çinko oksit bulunmaktadır. Bu alt üçgenleri oluşturan tüm bileşenlerin potansiyelleri oksijene göre hesaplandığında, birinci üçgenin potansiyel

toplamı -1,23 V iken ikinci üçgenin potansiyel toplamı -1,66 V'dir. Bu değerler çinko oksidin ve suyun oluşum reaksiyonlarının Gibbs serbest enerji değişimlerinden hesaplanmıştır. Denklem **(3.1)** bir reaksiyonun serbest enerji değişiminden potansiyel değerini veren matematiksel ifadeyi göstermektedir [36].

$$\Delta E = -\left(\frac{\Delta G^0}{nF}\right) \quad \textbf{(3.1)}$$

Çinkonun potansiyelinin, sulu sistemlerde, saf hidrojenin potansiyelinden 0,43 V daha negatif olduğunu görülmektedir. Bu nedenle çinko yüzeyinde oluşan çinko oksit tabakası nedeniyle reaksiyon ara yüzeyinde su bulunmaz ve çinko yüzeyinde hidrojen gazı oluşmaz [36].

Çinko elektrotlar elektrolitik kaplama veya presleme yöntemiyle üretilmektedir. Gümüş oksit elektrotlarda olduğu gibi çinko elektrotlarda da ızgara matris, yüksek iletkenliği nedeniyle tercihen gümüş, kullanılır.

Elektroliz işlemi ağırlıkça %45'lik potasyum hidroksit elektrolit içinde gerçekleştirilir. Elektrolit içerisine litre başına 35 g civarında çinko oksit tozu ilave edilir. Anot olarak nikel plaka kullanılırken, katot olarak ızgara matris bağlanır. Elektrolit sıcaklığı 24-35 °C arasında olmalıdır. Çinko elektrolizi, elektrot üzerinde bulunması istenen çinko miktarı için gereken süre boyunca devam eder. Elde edilen elektrotlar saf suda yıkanarak potasyum hidroksitten arındırılır. Izgara, ıslak presleme aparatına bağlanarak istenen kalınlığa kadar preslenir. Ardından 50-55 °C civarında kurutulan çinko ızgaralar, 15-30 °C arasında ve en fazla %10 nem içeren ortamda saklanmalıdır [37].

Çinko oksit tozlarının preslenmesiyle hazırlanan elektrotların üretiminde ise, istenen miktarda çinko oksit tozuna, çinko oksit ağırlığının %1-2'si kadar cıva oksit ilave edilir ve tozlar en az yarım saat karıştırılır. Daha sonra diğer katkılar veya bağlayıcılar ilave edilir ve tekrar karıştırma yapılır. Karışım ızgara üzerine uygulandıktan sonra elektroda dayanım kazandıracak olan Viscon kağıdın ortasına yerleştirilir ve kağıtla tamamen kapatılır. Ardından çelik bir aparatın içine yerleştirilen yapının üstüne bir blok yerleştirilir. Çelik aparat bir prese yerleştirir ve uygun elektrot kalınlığına ulaşacak kadar sıkıştırılır. Oluşturulan elektrottaki çinko oksitler, %5'lik potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde nikel anotlar ile 1,55 $A.dm^{-2}$ akım yoğunluğu altında çinkoya indirgenir. Elektroliz istenen çinko miktarının

oluşumu için gerekli zaman kadar devam ettirilir (1,2 g çinko için 1 Ah). Elde edilen elektrot saf suyla yıkandıktan sonra, yeniden preslenir ve kurutulur [37].

Çinko elektrotlarda yaşanan iki önemli olumsuzluk vardır. Birincisi, çinko oksidin potasyum hidroksit içerisinde çözünmesi sonucu oluşan zinkat ($Zn(OH)_4^{2-}$) iyonlarının oluşması ve bu iyonların şarj sırasında çinko yüzeyinde çıkıntı, filaman ve dendrit gibi oluşumlara neden olmasıdır. İkincisi ise, çinkonun deşarj sırasında çözündüğü yerlere, şarj sırasında yeniden kaplanmamasından kaynaklanmaktadır. Çözelti içerisindeki zinkat iyonlarının konsantrasyonları yerçekimi etkisiyle alçak bölgelerde artar ve bu bölgelerde elektrolitin iletkenliğini değiştirir. Bu nedenle her deşarj-şarj çevriminde bu bölgelerdeki çinko tabakası kalınlaşır ve orijinal elektrot şeklinde değişime neden olur [36]. Çevrim sırasındaki kayıpları engellemek adına fazla miktarda çinko kullanımı, büyük boyutlu elektrot kullanımı, aktif malzemeyi bir arada tutmak için bağlayıcılar kullanımı (PTFE, potasyum titanat, neopren lateks vb.) ve elektrot katkıları kullanımı gibi yöntemler uygulanmaktadır [38].

3.1.1.3 Ayırıcılar

Ayırıcıların asıl görevi elektrotlar arasındaki elektriksel iletkenliği keserek hücre içi kısa devre oluşumunu engellerken poroz yapısı ile elektrolitin iyonik iletkenlik görevini engellememektir. Ayırıcıların kullanıldıkları elektrolitin özelliklerine ve pil içindeki basınç, sıcaklık gibi etmenlere dayanıklı olması gereklidir. Bu nedenle her pil çeşidi için geliştirilen farklı ayırıcılar mevcuttur.

Ayırıcıların por büyüklükleri iyonik iletkenliği düşürmemek ve hücre iç direnci arttırmamak için mümkün olduğunca geniş olmalıdır. Ancak öte yandan bazı ayırıcıların, pilin verimli çalışabilmesi için iyon seçici özellikte olması istenir. Bu nedenle por büyüklükleri atomik boyutlarda olmak zorundadır. Bu tarz durumlarda ayırıcı kalınlığının en düşük seviyede tutulması yaşanabilecek performans düşüşünün önüne geçmek için alınabilecek bir önlemdir.

Gümüş oksit-çinko piller birincil, ikincil ve rezerv piller olarak farklı alanlarda kullanılmaktadır. Her pil tipi için geliştirilen ve kullanılan farklı ayırıcılar bulunmaktadır. Bu pillerin özellikleri birbirlerine göre farklılıklar göstermekte, ayırıcılar da karşılaşan sorunları bertaraf etmeye yönelik şekilde tasarlanmaktadır.

Gümüş oksit-çinko pillerde en sık yaşanan sorun, gümüş iyonlarının çinko negatif elektroda taşınması ve burada indirgenmesidir. Bu davranış, çinko elektrotun

üzerinde hızlı şekilde korozyona uğramasına ve dolayısıyla kendiliğinden deşarj olarak bozulmasına neden olur. Bu sıkıntının engellenmesi için gümüş engelleyici ayırıcı kullanılır. Bu ayırıcılar gümüş iyonlarını metalik gümüşe indirgeyerek çinko anoda taşınmalarını en az seviyeye indirir. Bu özelliğe sahip en bilinen ayırıcı selofandır. Ancak bu ayırıcılar indirgeme işlemi sırasında bozunduklarından uzun ömürlü değildir [39]. Bu özelliği nedeniyle selofanın alternatifi ürünler aranmış ve metasirilik asit nakledilmiş polietilen ayırıcılar keşfedilmiştir. Bu nakil polietilene ıslanabilme ve elektrolit geçirgenliği özelliklerini kazandırmaktadır [34].

Özellikle ikincil pillerde önem kazanan diğer bir problem ise bir önceki başlık altında da değinilmiş olan çinko elektrotta yaşanan "şekil değişimi" sıkıntısıdır. Çinko elektrot üzerinde büyüyen dendritik yapıların, elektrotların arasının oldukça kısa bir mesafe olduğu düşünülürse, deşarj-şarj çevrimleri sırasında giderek büyüyerek gümüş oksit elektroda temas etmesi ve kısa devre oluşturması söz konusudur. İkincil pillerde genellikle üç tip ayırıcı kullanılır. Pozitif elektrot ayırıcısı, gümüş oksit elektrot için elektrolit deposu görevi yaparken bir yandan da ana ayırıcıyı çok oksidan olan gümüş okside karşı korumaktadır. Bu ayırıcı çoğunlukla naylon veya polipropilenden imal edilir. Benzer bir ayırıcı ise çinko elektrot üzerinde yer alır. Bu ayırıcı ise hem ana ayırıcıya çinko nüfuz etmesini engeller, hem de dendritik çinko büyümesini yavaşlatır. Asbest ve potasyum titanat bu amaçla kullanılan ürünler olmalarına rağmen asbestin sağlık üzerindeki olumsuz etkisi ve potasyum titanatın maliyeti kullanımlarını sınırlamaktadır. Ana ayırıcı olarak ise selofanın da içinde olduğu selüloz içeren ürünler tercih edilmektedir. Selüloz bazlı ürünlerin alkali elektrotlar içerisindeki bozunmasını yavaşlatmak için birçok çalışma yapılmıştır. Selüloz bazlı ürünlerin dışında polivinil alkol, kaplanmış polietilen, mikroporoz polipropilen, inorganik ayırıcılar ve diğer sentetik membranlar kullanılabilir [40].

Rezerv pillerde ise çok kısa süre çalışma ömrüne sahip olmalarından dolayı birkaç kat selüloz esaslı ayırıcı kullanmak, genelde, yeterli olmaktadır [39].

3.1.1.4 Elektrolit

Gümüş oksit-çinko pilleri alkali pillerdir ve elektrolit olarak %20-45'lık potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit çözeltileri kullanılır. Daha yüksek iletkenliğe sahip

olan potasyum hidroksit yüksek deşarj hızı istenen pillerde kullanılırken, sodyum hidroksit daha düşük yüklerle deşarj edilecek uzun ömürlü pillerde tercih edilir.

3.1.2 Gümüş oksit-çinko pillerinin elektrokimyası

Gümüş oksit-çinko pilleri, çok yüksek enerji yoğunlukları ve sabit deşarj potansiyelleri ile öne çıkan pillerdir. Bu pillerin elektrokimyası, pozitif elektrotta kullanılan gümüş oksit aktif maddesinin değerliğine göre değişim göstermektedir. Kullanılan iki oksit tipi, monovalent ve divalent oksitlerin elektrokimyasal özellikleri birbirinden oldukça farklı olduğundan pilin karakteristiği de önemli ölçüde değişim gösterir. Divalent oksidin enerji yoğunluğu ve potansiyel değerleri monovalent okside göre daha yüksek olsa da elektrokimyasal olarak daha kararsız bir yapıda olması deşarj sırasında potansiyel düşüşü sorununu ortaya çıkarmaktadır. Denklem **(3.2)** ve **(3.3)** sırasıyla divalent ve monovalent oksitlerin deşarj sırasında sergiledikleri elektrokimyasal tepkimeleri göstermektedir. Tepkimelerin standart potansiyel değerleri sırasıyla 0,607 V ve 0,342 V'dir.

$$AgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Ag + 2OH^- \quad \textbf{(3.2)}$$

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^- \quad \textbf{(3.3)}$$

Negatif elektrotta çinkonun yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Bu karmaşık tepkimenin hangi denklem uyarınca gerçekleştiği yolunda net bir fikir birliği oluşmamıştır, ancak iki olası denklem genel kabul görmüştür. Denklem **(3.4)** ve **(3.5)** bu iki tepkimeyi göstermektedir. Bu tepkimelerin standart potansiyel değerleri ise sırasıyla 1,249 V ve 1,215 V'dir. Denklem **(3.6)** ve **(3.7)** ise divalent ve monovalent oksitlerle oluşturulmuş hücrelerin toplam hücre tepkimesini göstermektedir. Bu tepkimelerin standart potansiyelleri 1,86 V ve 1,6 V'dir [34].

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^- \quad \textbf{(3.4)}$$

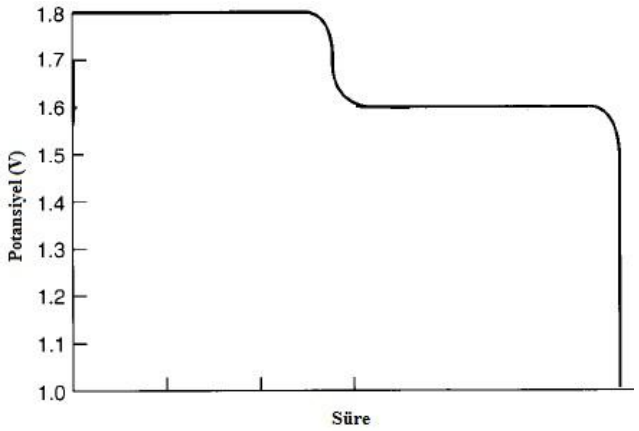
$$Zn + 4OH^- \rightarrow {ZnO_2}^{2-} + 2H_2O + 2e^- \quad \textbf{(3.5)}$$

$$AgO + Zn \rightarrow ZnO + Ag \quad \textbf{(3.6)}$$

$$Ag_2O + Zn \rightarrow ZnO + Ag \quad \textbf{(3.7)}$$

Denklem **(3.2)** divalent oksidin toplam indirgenme tepkimesini göstermektedir. Ancak bu indirgenme kademeli olarak gerçekleşir ve divalent oksit önce monovalent okside indirgendikten sonra gümüşe indirgenir. Bu nedenle divalent oksitle üretilen

pozitif elektrotların kullanıldığı pillerde deşarj sırasında iki kademeli deşarj platosu görülür. Bunun nedeni hücre potansiyelinin, pozitif elektrotta yaşanan iki farklı indirgenme adımına göre 1,86 V'den 1,6 V'ye düşmesidir. İlk plato divalent oksidin monovalent okside indirgenmesi tamamen son bulana kadar devam eder. Monovalent oksidin gümüşe indirgendiği süre ise ikinci platoyu oluşturur. Bu reaksiyon sonlanana kadar hücre sabit potansiyelde çalışmaya devam eder. Reaksiyon sonlandığında potansiyel ani şekilde düşer. Bu noktada pil tükenmiştir. Şekil 3.2 divalent oksitle üretilmiş bir pile ait akım potansiyel-kapasite grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.2: Divalent gümüş oksidin deşarj grafiği.

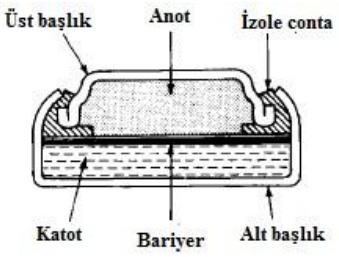
Bu özellik, sabit güce ihtiyaç duyulan torpido, füze uygulamaları gibi alanlarda istenmeyen bir özelliktir.

Gümüş oksit-çinko pillerinin yoğunlukla kullanıldığı hızlı deşarj uygulamalarındaki başarı, pil tasarımının doğru şekilde yapılmasına da bağlıdır. Bir pil sisteminden en yüksek verimi elde etmek iç direnci arttırıcı elemanların mümkün olduğunca azaltılmasına ve aktif malzemelerin arttırılmasına bağlıdır. Elektrot yüzey alanını arttırmak, ayırıcı kalınlığını ve elektrolit direncini düşürmek gibi tasarımsal yaklaşımlar pil performansının arttırılmasına yardımcı olur.

3.1.3 Gümüş oksit-çinko pillerin kullanım alanları

Eşsiz elektrokimyasal özelliklerine karşın gümüşün yüksek maliyeti, gümüş oksit-çinko pillerin diğer piller gibi ticari ürünler olarak gündelik hayatta kullanımına kısıtlamalar getirmektedir. Ayrıca yerine ikame edebilecek pil sistemlerinin fazlalığı da bu pillerin gündelik uygulamalarda kullanımını manasız kılmaktadır. Yine de

düğme piller şeklinde işitme cihazları, kol saatleri gibi düşük hızlı deşarj uygulamalarında az da olsa kendilerine yer edinebilmiştir. Şekil 3.3 bir düğme pilin yapısını göstermektedir [34].



Şekil 3.3: Düğme pillerin yapısı.

Bu piller uzun raf ömrüne sahiptir ve düşük sıcaklıklarda da iyi performans verirler. 1 yılın sonunda kapasitelerinin yalnızca %5'ini kaybederler ve -20 °C'de bile %35 performansla çalışabilir [34].

Gümüş oksit-çinko pillerin birincil, ikincil ve rezerv piller olarak kullanımları mevcuttur. Bu pillerin en temel kullanım alanı maliyetin birinci sırada yer almadığı askeri teçhizatlardır. Bunların başında torpido, mayın, koruyucu cihazlar gibi su altı uygulamaları gelir. Büyük boyutlu üretimleri, su altı kurtarma araçları ve denizaltı batarya sistemleri gibi uygulamalarda kullanılır. Yer uygulamalarında telsiz, kamera, gece görüşü ve radar gibi uygulamalarda kullanılırken, havacılık alanında ise helikopterler, stratosfer balonları, hedefleyici sistemler ve karadan havaya ve havadan havaya füzelerde kullanılmaktadır [41].

Bir diğer kullanım alanı uzay uygulamaları olan gümüş oksit-çinko pilleri Mercury, Gemini, Apollo, Titan IV, Atlas gibi uzay programları ve insansız roketlerde gerek astronotlar için geliştirilen yaşam destek ünitelerinde, gerekse ana güç kaynağı olarak roketlerin farklı bölgelerinde kullanılmıştır [42].

3.1.3.1 Torpido pilleri

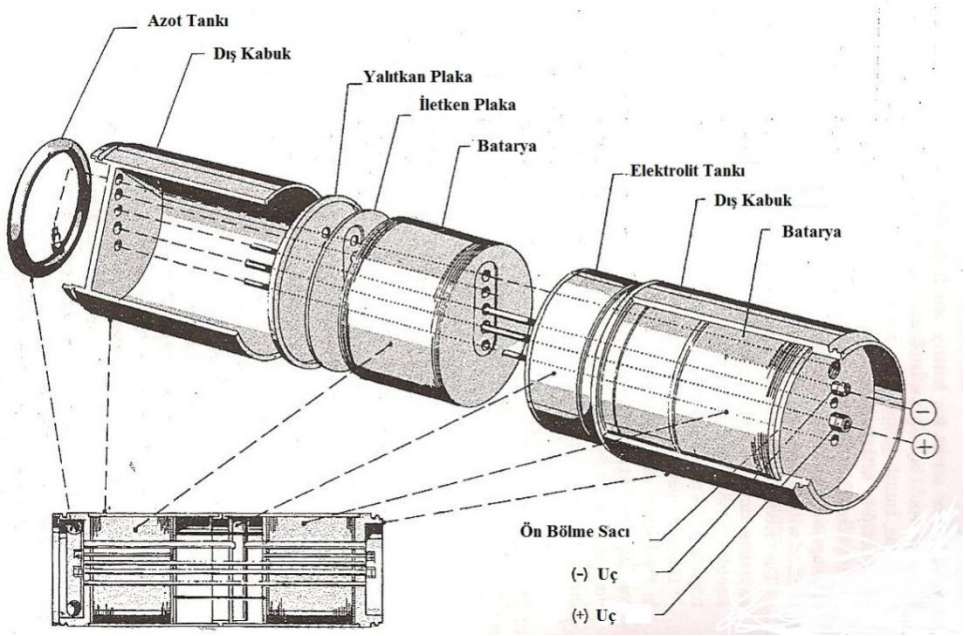
Gümüş oksit-çinko pillerin geliştirilmesinin ardından, 1950'lerde özellikle Amerika Birleşik Devletleri donanmasının ilgisi bu piller üzerine yoğunlaşmıştır. Kullanımda olan kurşun-asit pillerin daha hafif ve daha verimli piller ile değiştirilmesini hedefleyen donanma kuvvetleri, gümüş oksit-çinko pillerin bu yeterliliğe sahip olduğu kanaatine varmışlardır. İlk yıllarda özellikle birincil piller üzerinde,

torpidoların tasarımlarından kaynaklanan nedenlerle, başarılı olmayan çalışmalar zamanla geliştirilmiş ve torpidolarda kullanılan birincil ve ikincil piller üretilmiştir.

İkincil piller çoğunlukla taktik ve tatbikat torpidolarında kullanılmaktadır. Gümüş oksit-çinko ikincil pillerin çevrim ömürlerinin uzun olmaması ve torpidoda gerçekleşen yüksek deşarj hızları nedeniyle ikincil pillerin servis ömrü çok fazla değildir. Ayrıca her ne kadar elektrot ve ayırıcı birimlerinde sağlanan gelişmelerle önüne geçilmeye çalışılsa da ikincil gümüş oksit-çinko pillerinin ıslak saklama özellikleri zayıftır, bu da çalışma performansını etkiler. Birincil piller ise tek atışlık savaş torpidolarında kullanılır.

Torpido bataryaları, savaş veya tatbikat anına dek, gerekirse yıllarca depolarda bekletilir. Bu pillerin çalışma sırasında sergileyecekleri performans çok kritik olduğundan ve depolama sırasında elektrot yüzeyinde gerçekleşen korozyonun pil kapasitesini düşürmesi göz önüne alınarak rezerv sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde pil sistemine ek olarak batarya içerisine yerleştirilen bir çözelti tankı, pilin kullanım anına kadar elektroliti muhafaza eder. Bunun dışında elektrolitin pil içine beslenmesi için ilave bir azot tankı bulunur. Pil çalıştırılacağı zaman bataryaya gönderilen sinyaller ile azot tankı bir bıçak vasıtasıyla delinir ve basınçlı gazın elektroliti pil içerisine doldurması sağlanır. Elektrolit ile dolmaya başlayan pil çalışmaya ve torpidoya enerji vermeye başlar. Elektrolitin pil içerisine mümkün olduğunca hızlı ve eşit oranda dolması gerekir. Bunun nedeni, elektrolitin temas ettiği elektrot yüzeylerinde aniden başlayan elektrokimyasal tepkimelerin sistemi ısıtmasıdır. Elektrolit sisteme yavaş beslenmesi, aynı zamanda, birim zamanda tepkimeye girecek aktif madde miktarını da düşüreceğinden pilden beklenen enerji yoğunluğu değerlerine de ulaşmak mümkün olmaz.

Torpido bataryaları, birçok elektrokimyasal hücreden oluşan pillerin seri şekilde bağlanması ile oluşturulur. Şekil 3.4 bir torpido bataryasına ait üniteleri göstermektedir [43]. Bataryada, elektrolit ve azot tanklarının yanı sıra soğutucu tankı da bulunur. Bunun nedeni, her ne kadar batarya kapsülü ile deniz suyu arasında ısı alışverişi olsa da, pilde hızlı deşarj sırasında yaşanan aşırı sıcaklık yükselişidir.

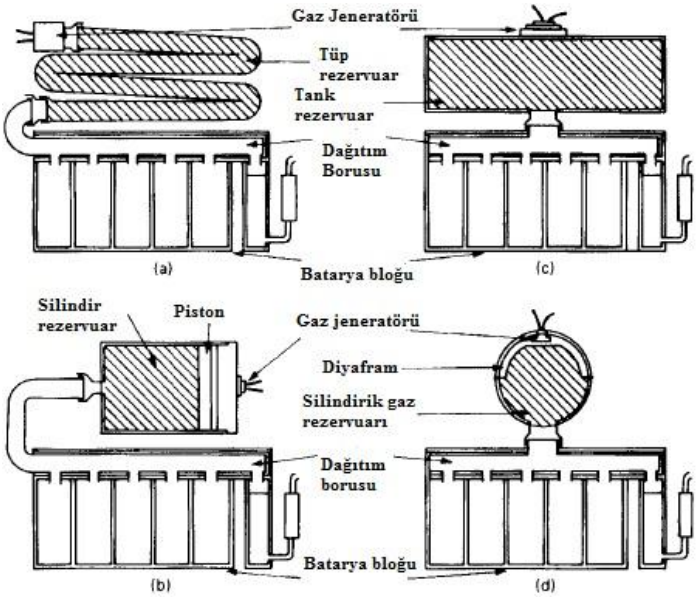


Şekil 3.4: Torpido bataryasına ait üniteler.

Bu piller bir torpidonun hedefe ulaşması için geçen süre zarfında torpido sisteminin yönlendirilmesi ve hedeflenmesinde sisteme elektrik enerjisi vermek için kullanılır. Batarya hem torpidoyu hareket ettiren motora hem de yan birimlere enerji aktarır. Her iki işlem toplam sistemden yapılabildiği gibi, motor ve ek donanım hücreleri ayrı olarak da kurulabilir.

Dünya çapında torpido bataryalarının üretimi birçok farklı firma tarafından gerçekleştirilir. Bu nedenle değişik tasarımlar ortaya çıkmıştır. Bu değişimler kapasite değerlerinde olduğu kadar batarya bileşenlerinde, örneğin rezervuar sistemlerinde, kendini gösterebilir. Bir torpido bataryasının çalışma süresi 2 ila 20 dakika, sağladığı enerji yoğunluğu ise 24 ila 320 $Wh.l^{-1}$ arasında değişkenlik gösterebilir. Deşarj akım yoğunlukları genellikle 150-250 $mA.cm^{-2}$ arasında değişir. Amerika'nın Eagle Picher ve Yardney, Fransa'nın Saft ve Almanya'nın Atlas firmaları torpido bataryaları üreten öncü firmalar arasında yer almaktadır. Bu firmaların ürettiği değişik tipte bataryaların kullanıldığı torpidolar, dünyanın birçok ülkesinde donanma envanterlerinde yer almaktadır. Bunlar arasında Amerikan donanması tarafından kullanılan Mk 32,37,43 Mod 1 ve 2, 44 ve 45 torpidoları, Peru ve Yunanistan donanmalarının kullandığı SST4 torpidoları, Türkiye, Brezilya donanmalarının sahip olduğu Mk 24 Tigerfish torpidoları, yine ülkemizin donanmasında da bulunan ve Norveç ve İsrail donanmalarında kullanılan DM2A3 ve

DM2A4 bataryaları ve Şili, Portekiz, İspanya ve Yunanistan donanmalarındaki Black Shark bataryalarıdır [44]. Şekil 3.5 farklı rezervuar tasarımlarını göstermektedir [45].



Şekil 3.5: Farklı rezervuar tasarımları.

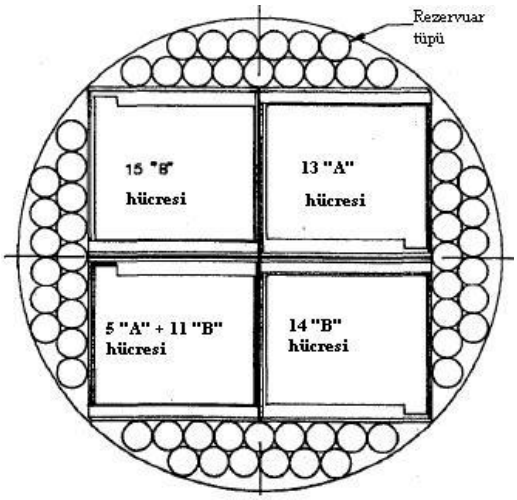
Farklı firmalar tarafından geliştirilen torpido bataryaları farklı karakteristiklere de sahiptir. Ancak yine de belli genel özellikleri bulunmaktadır. Çizelge 3.1'de birincil rezerv pillerin karakteristik özelliklerine değinilmiştir [44].

Çizelge 3.1: Birincil rezerv pillerin ortak özellikleri.

Şarj edilemezler, tek kullanımlıklardır	Yüksek spesifik güç ve güç yoğunluğu
Yarım saniyeden hızlı ani aktivasyon	Yüksek dayanıklılık
Kısa çalışma ömrü	Farklı tasarımlar üretilebilmesi
Uzun raf ömrü	-40 °C'ye varan düşük sıcaklıklarda çalışabilme
Karmaşık yükleme koşullarında çalışma	Her yönde çalışabilme

Eagle Picher tarafından geliştirilen bir torpido bataryası 17.254 Wh'lik güç sağlayabilmektedir. Bu batarya, ikişerli olarak seri bağlanmış 4 hücre bloğundan oluşmaktadır. Her bir seri, 29 adet hücreden oluşmaktadır ve bu hücreler toplam 42 V çalışma potansiyele ve 189 Ah kapasiteye sahiptir. Ayrıca serilerden biri 18 adet

kılavuz hücre içerir (A hücreleri). Bu hücreler yan sistemleri beslemek için fazladan 26 V potansiyel sağlar. Bataryaya ait kesit görüntüsü şekil 3.6'da gösterilmiştir [46].



Şekil 3.6: Eagle Picher tarafından geliştirilen bir torpido bataryasının kesit görünüşü.

Saft tarafından geliştirilen DM2A1 bataryaları ise yüksek deşarj hızlarında 13 dakikayı aşan çalışma performansı sergileyerek, 210 V potansiyel ve 480 A akım sağlayabilirler. Bu bataryaların ağırlığı 402 kg'ı bulmaktadır [47].

Bir başka önemli batarya üreticisi olan Silberkraft şirketine ait çeşitli bataryaların teknik özellikleri çizelge 3.2'de gösterilmiştir [48].

Çizelge 3.2: Silberkraft şirketine ait torpido bataryaları ve teknik özellikleri.

Pil Kodları/Teknik Özellikler	Gerilim (V)	Deşarj akımı (A)	Deşarj süresi (dak)	Ağırlık (kg)	Hacim (cm^3)
150PA/110/	210,0	480	13	400	285,0
20PA/29	28,0	40	45		
116PA/60/	156,0	480	6,5	196	124,3
20PA/7	28,0	40	25		
150PA/120	210,0	480	13	399	265,0

3.1.3.2 Uzay uygulamaları ve diğer askeri uygulamalar

Askeri alandaki gelişmeler Soğuk Savaş döneminde hız kazanan uzay çalışmalarına da yansımış ve Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) insanlı ve insansız uzay çalışmalarının çoğunda gümüş oksit-çinko pilleri kullanmıştır. Delta II,

Atlas V ve Mars Pathfinder gibi insansız uzay araçları, Apollo programında kullanılan astronotlar için geliştirilmiş taşınabilir yaşam destek sistemleri, yüksek güçlü fenerler ve taşınabilir elektronik cihazlar gümüş oksit-çinko pillerinin kullanıldığı temel uzay çalışmalarıdır [44]. Astronotların kullandığı sistemler genellikle otomatik yerine el ile çalıştırılan sistemlerdir ve çoğunlukla ikincil piller olarak tasarlanır.

Torpido bataryalarının yanında, denizaltılarda da gümüş oksit-çinko pilleri kullanılmaktadır. Bu pillerin denizaltılardaki ilk uygulaması 1600 Ah kapasiteli 165 hücreden oluşan bir bataryadır. Bilinen en büyük uygulama ise USS Albacore denizaltısındaki her biri 20.000 Ah'lik 280 hücre barındıran iki bataryalı pildir. Bu pil yaklaşık 100 çevrim ömrüne sahiptir. Her bir bataryada yaklaşık olarak 80 kg gümüş bulunmaktadır.

Donanmada olduğu kadar kara ve hava kuvvetleri de füzelerinde gümüş oksit-çinko pillerini tercih etmektedir. Birincil rezerv pillerin kullanıldığı füze uygulamalarından bazıları Sparrow (P-315), Trident II (D-5), Trident I (C-4), Harpoon (P-435) ve Standart Missile (P-192) füzeleridir. Bu füzeler torpidolara benzer batarya sistemleri kullansalar da bu bataryaların kapasitesi torpido bataryalarından oldukça düşüktür.

4. GÜMÜŞ OKSİT-ÇİNKO PİLLERİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Gümüş oksit-çinko pilleri genellikle özel amaçlar için kullanıldığından, bu piller üzerine yapılan geliştirme çalışmalarına literatürde rastlamak oldukça zordur. Son yıllarda bu konu üzerine yapılan çalışmalara ait yayınlar olsa da bu yayınlarda özellikle elektrot üretim yöntemlerinin gizli tutulduğu görülmektedir. Ancak çinko elektrotların farklı pil tiplerinde de kullanımlarının olması, bu elektrotların özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmaların daha yaygın olması sonucunu doğurmuştur.

4.1 Pozitif Elektrotlar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Gümüş oksit elektrotlar üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla monovalent ve divalent oksitlerin çeşitli koşullar altında performanslarının karşılaştırılması ve tozlara ilave edilen çeşitli katkıların pil performansı ve kullanım ömrü gibi verilerin üzerindeki etkisini incelemek üzerine temellendirilmiştir.

Izgara matris kullanılmadan katot üretiminin hedeflendiği bir çalışmada, kimyasal çöktürme ile elde edilen gümüş oksit tozları 2 mika parçanın arasında 400-700 kPa yüklerle preslendikten sonra 550-600 ºC civarında 5 dakika boyunca sinterlenmiştir. Elde edilen yapı şarj ve deşarj testlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçların literatür verileriyle örtüştüğü görülmüştür [49].

Kimyasal olarak üretilen monovalent ve divalent gümüş oksit tozlarının kullanılmasıyla hazırlanan katotların 7 ve 40 ºC sıcaklıklarda çeşitli akım yoğunlukları uygulanarak deşarj performansları incelenmiştir. Çalışma 6,3 M KOH elektrolit içerisinde karşıt elektrot olarak nikel ve referans elektrot olarak ise kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışma sonucunda anodik oksidasyonla üretilmiş gümüş oksit katotlara göre %42'ye varan oranlarda performans artışı elde edildiği gözlemlenmiştir [50].

Bir başka çalışmada monovalent gümüş oksit nano parçacık ilavesinin katot performansları üzerindeki etkisi irdelenmiştir. Monovalent toz, grafit ve PTFE

karışımı ile preslenerek üretilen katotlar sonrasında divalent okside yükseltgenmiştir. Platin karşıt elektrot ve kalomel referans elektrotunun kullanıldığı çalışmalarda, 6 farklı katot tipi, farklı akım yoğunluklarında testlere tabi tutulmuştur. Testler sonucunda nano parçacık oranının %10-35 arasında değiştiği katotların geleneksel katotlara göre %20-30 daha fazla deşarj kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır [51].

Geleneksel yöntemlerle üretilen gümüş oksit elektrotlara alternatif olarak geliştirilen bir yöntemde, kompozit gümüş elektrotlar üretilmiştir. Kompozit elektrotlar dokunmamış grafit mat ve gümüş nitrat tuzu kullanılarak üretilmiştir. Grafit matlar sıvı gümüş nitrat (ergime sıcaklığı 222 ºC) içerisine bırakılmış ve sistem ısıtılmıştır. 444 ºC'nin üstüne çıkıldığında gümüş nitrat tamamen parçalanarak oldukça saf gümüş kalıntısını grafit mat üzerine bırakmıştır. Bu esnada temas noktalarında sinterlenme de gerçekleşmiştir. Çalışmanın devamında bu yöntemle üretilen parçaların elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Öncesinde elektrotlar 1 mm'ye preslenmiş ve bir tabaka Permion ayırıcı ve bir tabaka naylon dokuma ile sarılmıştır. Test sırasında 5 cm x 7 cm kompozit elektrot ve eşit boyutlarda kadmiyum karşıt elektrot kullanılmıştır. Testler %40'lık potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit elektrotun üzerindeki gümüş miktarının yaklaşık 11,75 g olduğu tespit edilmiştir. Toplam oksidasyon için 3,1 g/Ah (gümüşün bir gramı yaklaşık 0,248 Ah/g kapasiteye sahiptir) bir eşdeğere olduğu tahmin edilmiş ve buradan da elektrot kapasitesinin yaklaşık olarak 3,79 Ah olduğu sonucuna varılmıştır. Elektrotun şarjı 1 A yüklemeyle (C/3) 3 saat süreyle yapılmış, deşarjı ise 1 A yüklemeyle 0,75 V kesme potansiyeline kadar gerçekleştirilmiştir. 15 çevrime kadar gerçekleştirilen çalışmaların daha ileriye taşınmasıyla bu ürünlerin ikincil piller için uygun olup olmayacağının belirleneceği belirtilmiştir [52].

Gümüş oksidin elektriksel direncinin giderilmesi için grafit ve gümüş gibi katkı maddelerinin kullanıldığı bilinmektedir. Bu sorundan yola çıkılarak yapılan bir çalışmada iletkenliği gümüş okside göre çok daha iyi olan gümüş nikel oksit kompozit oksitlerine benzer bir kimyasal ürün geliştirilmiştir. Genel formülü $Ag_xNi_yO_2$ olan ($0,25<X/Y<1$) bu bileşiklerin gümüş tuzları ve nitrat tuzlarının suda karıştırılarak çöktürülmesi sonucunda elde edildiği belirtilmiştir. Gümüş içeriği

düşük olsa da çok yüksek iletkenliğe sahip olan bu ürünlerin gümüş oksit katkısıyla birlikte önemli bir elektrot malzemesi olabileceğine dikkat çekilmiştir [53].

4.2 Negatif Elektrotlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Çinko negatif elektrotlar yalnızca gümüş oksit pillerinde değil, ticari kullanımda da olan birçok pilde tercih edilen ürünlerdir. Bu nedenle gümüş oksit pillerinden bağımsız olarak da bu elektrotların performansının geliştirilmesi yolunda çalışmalar yürütülmüştür.

Bir çalışmada çinkonun korozyon direncinin belli bir seviyede tutulması için kullanılan cıva katkısının yerine az miktarda kurşun ilave edilmiştir. Bu hücrelerin gayet iyi şekilde çalıştığı gözlenmiştir. Ayrıca 90 °C'de 19 saatlik yaşlandırmaya tabi tutulan hücrelerde de verim kaybının yaşanmadığı, yalnızca aktivasyon süresinde bir miktar azalma yaşandığı belirtilmiştir [54].

Bir başka çalışmada, yalnızca gümüş oksit pillerinde kullanılmak için değil, çinkonun negatif elektrot olarak kullanıldığı tüm piller için çinko elektrotların performansının arttırılması amacıyla yapılan çalışmada savurma döküm (spincast) yöntemiyle üretilen çinko fiberler kullanılmıştır. Fiberlerin en önemli avantajı çubuk, plaka gibi farklı formlarda rahatlıkla şekillendirilebilmeleridir. Ayrıca fiberler, tozlara göre daha geniş yüzey alanına sahiptir. Yapılan çalışmalar sonucunda fiberle üretilen negatif elektrotların kullanıldığı hücrelerin geleneksel pillere oranla çok daha iyi kapasite değerlerine sahip olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca fiberlerin artan poroziteye rağmen, sinterlenen tozlara oranla, iletkenliğinde belirgin bir düşüş olmadığı ölçülmüştür. Ticari boyutlarda üretilecek pillerde bu fiberlerin kullanılmasının %20 daha fazla kapasite sağlayabileceği bildirilmiştir [55].

Elektroliz şartlarının elektrolitik olarak üretilen çinko elektrotların performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, farklı potasyum hidroksit ve zinkat oranlarıyla hazırlanan elektrolitlerle, farklı akım yoğunluklarında üretilen çinko tozların cıva oksit ve polivinil alkol ile karıştırılmasıyla elde edilen elektrotların performans analizleri gerçekleştirilmiştir. 8 A yüklemeyle deşarj edilen 36 hücrenin akım-potansiyel eğrileri incelenmiş ve en iyi verimin 11 M potasyum hidroksit, 0,5 M zinkat içeren çözeltiden 2500 Am^{-2} akım yoğunluğu ile üretilen tozlarda elde

edildiği gözlenmiştir. Bu hücrenin deşarj süresi 7,91 dakika olarak hesaplanmıştır [56].

4.3 Ayırıcılar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Gümüş oksit-çinko pillerinin en kritik parçası ayırıcılardır. Pil içerisinde birden fazla görevi bulunan ayırıcılar, birincil pillerde gümüşün çinko elektroda taşınımını engellemek zorundayken, ikincil pillerde bunun yanında çinko dendritlerinin kısa devre oluşturmaması için bariyer görevi de görmelidir. Bunun yanında mümkün olduğunca da ince ve geçirgen olmalı, böylece hücre içi direnci düşürmelidir. Bu özelliklerin tamamını aynı anda yakalamak adına çok farklı ürünler denenmiştir. Günümüzde dokunmamış polimerler ve selüloz esaslı ürünler kullanılmaktadır. Ancak bu ürünlerin de bazı yetersizliklerinin giderilmesi ve özelliklerinin geliştirilmesi gerekmiştir. Bu geliştirmeleri yapabilmek adına farklı konular üzerinde çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Askeri araştırma çalışmaları ve şirket bazlı çalışmalar bu yayınların büyük kısmını oluşturmaktadır.

ABD'nin Donanma Savaş Merkezi (Naval Surface Warfare Center) tarafından selofan ürünlerin çevrim ömrü ve ıslak raf ömrünün geliştirilmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada farklı hammaddelerden ve farklı sağlayıcılar tarafından üretilmiş selofan ürünlerle 8 set oluşturulmuştur. Oluşturulan 3 grupta bu setlerdeki ayırıcı sistemleriyle oluşturulmuş eşit sayıda hücrelerle şarj-deşarj deneyleri, ıslak ömür testi ve çevrim ömrü testleri yapılmıştır. Ancak bu çalışmaların sonuçlarına ilişkin verilere bu yayında değinilmemiştir [57].

Ayırıcıların elektrolit şartlarına dayanımının arttırılması için yapılmış bir çalışmada, 500 ve 700 polarizasyon derecesine sahip viskoz ürünlerinden üretilmiş selülozların ve bunların farklı fiberlerle desteklenmiş yapılarının %40'lık potasyum hidroksit elektrolite karşı dayanıklılıkları incelenmiştir. Bunun için kalınlıkları ölçülen parçalar 90 gün süreyle potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda yeniden kalınlıkları ölçülen parçalar, çekme testine tabi tutulmuştur. Elde edilen mukavemet değerleri, parçanın kalınlık değerine bölünmüştür. Bu çalışmayla selüloz ürünlerin fiber takviyesi ile ortalama %25 çekme mukavemeti kazandığı ortaya konmuştur. En az şişme poliamit üründe gözlenirken, poliamit katkılı selüloz ayırıcının çekme mukavemetinde düşüşe rastlanmadığı vurgulanmıştır [58].

İyonik direnç, pil içerisinde kullanılacak ayırıcılar açısından önemli bir özelliktir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında çalışması istenen pillerde bu direncin mümkün olduğunca düşük tutulması hedeflenir. Gümüş oksit pillerinde kullanılan selofan gibi yeniden üretilen selüloz (regenerated cellulose) ürünler aynı zamanda diyaliz uygulamalarında da kullanılmaktadır. Buradaki görevleri belirli molekül ağırlıklarındaki proteinleri ayrıştırmaktır. Bu özellik molekül ağırlık kesme değeri (molecular weight cut-off, MWCO) ile tanımlanır. Bu por büyüklüğünü tanımlayan bir değerdir. Örneğin 7000 MWCO membranlar, 7000 Dalton'dan düşük ağırlıktaki moleküllerin geçmesine izin verirken bu değerden ağır molekülleri engellemektedir. Bu membranların gümüş oksit-çinko pilleri içerisindeki iyonik iletkenlik davranışlarının benzeşimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı MWCO değerine ve kalınlıklara sahip membranlar %45'lik potasyum hidroksit çözeltisine yerleştirilmiş ve iyonik dirençleri uygun cihazla ölçülmüştür. Ölçümler sonunda daha büyük por genişliğine sahip membranların iyonik direncinin çok daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca por genişliği sabit tutularak kalınlık arttırıldığında iyonik direncin ciddi şekilde yükseldiği tespit edilmiştir. Bu da pillerde kullanılan ayırıcıların kalınlığının iyi şekilde optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir [59].

Bir başka çalışmada, farklı ayırıcı kılıflarla oluşturulmuş hücrelerin ıslak raf ve çevrim ömürleri geleneksel 0,025 mm kalınlıkta selofan kullanılan hücre performansıyla karşılaştırılmıştır. Bu deneyler için dokunmamış polipropilen, suni ipek, güçlendirilmiş selofan gibi ürünlerin farklı kalınlık ve sayılarda kullanılmasıyla oluşturulan kılıflar kullanılmıştır. Aynı deney grubu ile oluşturulan bazı hücreler ıslak raf ömrüne tabi tutulurken, bir kısmına ise çevrim ömrü deneyleri uygulanmıştır. Islak raf ömrü deneylerinde piller 18 ay boyunca 1 aylık periyotlar halinde şarj-deşarj çevrimine uğratılarak deşarj kapasiteleri ölçülmüştür. Çevrim ömrü testlerinde ise deşarj kapasitelerinin yanı sıra gümüş taşınım miktarları da kılıfların her katmanı için ölçülmüştür. Çalışmalar sonucunda bu deney gruplarındaki hiçbir ayırıcı kılıfın deşarj kapasitesi ve hücre içi kısa devreyi önleme verimliliği açısından tek başına 0,025 mm selofan kadar verimli olmadığı görülmüştür. Ancak 0,05 cm dokunmamış polipropilen, 0,025 PVA film, 0,115 cm Viskase kılıf ve 0,105 cm suni ipek kullanılarak oluşturulan kılıfların kullanıldığı hücrelerin, 55 çevrimden sonra ortalama deşarj kapasiteleri %50'nin altına düşse de, yaklaşık 200 çevrime

kadar herhangi bir hata vermeden çalıştıkları ve bunun yanında ıslak raf ömrü testlerinde 18 ay sonunda kapasite değerlerinde düşüş olmadığı gözlenmiştir [60].

4.4 Performans Ölçüm Çalışmaları

Gümüş oksit-çinko pillerinin performanslarının galvanostatik yöntemle hasarsız şekilde yapıldığı çalışmada, 6 farklı boyutta ve farklı özellikte gümüş oksit-çinko pili şarj ve deşarj çevrimlerine tabi tutulduktan sonra istenen yük durumuna (state-of-charge, pilin var olan kapasitesinin sahip olabileceği en yüksek kapasite değerine oranı) gelinceye denk C/450 yükle deşarj edilmiştir. Daha sonra yapılan analizlerde pillerin yük transfer dirençleri, elektriksel çift tabaka kapasitansları ve iç dirençleri incelenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda test edilen ve kapasite değerleri 1,7 ile 58,5 Ah arası değişen pillerden yalnızca dördünün (kapasitesi 10,6 Ah'den yüksek olanlar) yüksek akım yoğunluklarında çalışmaya uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar iç direncin pil boyutuyla ters orantılı olduğu sonucunu vermiştir [61].

Birincil gümüş oksit-çinko pillerinin incelendiği bir matematiksel modelleme çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada elektrolit konsantrasyonunun, tepkime hızının ve akım yoğunluğu profillerinin, porozite değişimlerinin ve deşarj sırasında hücrede gerçekleşmesi beklenen sıcaklık artışının deşarj karakteristiği üzerindeki etkileri irdelenmiştir. Deşarj çalışmaları 0,36 A (0,02 $A.cm^{-2}$, 1C) ve 0,72 A'de (0,04 $A.cm^{-2}$, 2C) gerçekleştirilmiştir. Modelleme çalışması sonrasında yüksek hızlarda gerçekleştirilen deşarjın kütle taşınım kısıtlamaları nedeniyle beklenmedik şekilde sonlanabileceği, pozitif elektrotta aynı anda gerçekleşen reaksiyonların hücrenin deşarj eğrisi üzerinde etkili olduğu, porozite değişimlerinin önemli etkiler yapmadığı ve öngörülen sıcaklık değerlerinin deneysel çalışmalarda belirtilen değerlere uyduğu açıklanmıştır [62].

Görüldüğü gibi, yapılan çalışmaların temelinde hücre performanslarının arttırılması yatmaktadır. Bu performans artışları elektrotların katkılandırılmasıyla, farklı yöntemlerle üretilmiş aktif malzemelerin kullanılmasıyla ve ayırıcıların özelliklerinin geliştirilmesiyle elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak çinko elektrotlar ve ayırıcılar üzerine yapılan yayınların yanında gümüş oksit elektrotlar üzerine yapılan çalışmaların azlığı dikkat çekmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarda ise üretim yöntemlerinin geliştirilmesi yönünden ciddi adımlar atılmadığı görülmüştür. Bu

çalışmaların çoğunluğunda geleneksel üretim yöntemi olan gümüş ızgara matris üzerine toz presleme ve sinterleme yöntemiyle üretilen gümüş oksit elektrotların performansları analiz edilmiştir. Ancak son yıllarda gerek çinko-hava pillerinde kullanılan gümüş-polimer-karbon kompozit elektrotları gerekse lityum-iyon pillerinde kullanılan karbon nanotüp katkıları ile karbon esaslı malzemelerin elektrot malzemesi olarak kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Bu ürünlerin hafif ve esnek olması, elektrotların istenilen boyutlarda ve geleneksel ürünlerden daha hafif olarak üretilmelerine olanak verir. Bu ürünler, ayrıca, kullanılan fiberler sayesinde çok geniş yüzey alanına sahip poroz yapılar olduklarından, daha fazla aktif malzeme taşıyabilir. İletken olan bu ürünler klasik elektroliz yöntemleriyle de kolay şekilde kaplanabilmektedir.

Bu yöntemin uygulandığı bir çalışmada, lityum-iyon piller için geliştirilen anotların üretiminde kalay kaplı karbon elyaf matlar kullanılmıştır. Çok ince taneli kalay kaplanan elektrotların lityum karşıt elektrotuna göre performans analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda üretilen kalay-karbon anotlarının kalay kaplı bakır folyo anotlara göre kapasitelerini daha iyi muhafaza ettikleri belirlenmiştir [63].

Benzer bir çalışma azot oksit gazlarının parçalanmasında kullanılan aktif karbonların gümüş ile kaplanması ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma dâhilinde aktif karbon elyaflar %10 nitrik asit çözeltisi içerisinde 5 dakika bekletilmiş ve saf suyla yıkanmıştır. Gümüş elektrolizi siyanür banyosunda oda sıcaklığında 50 A m^{-2} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar 1, 3 ve 7 dakika olarak sürdürülmüştür. Gümüş parçacık boyutunun 50-150 nm arasında değiştiğine değinilen çalışmada, gaz kromatografı ile yapılan azot oksit giderim ölçümleri sonucunda tüm kaplanmış elyafların kaplanmamış elyaflara oranla daha iyi gaz giderim özelliklerine sahip oldukları, ancak en iyi verimin 3 dakika kaplama yapılan ürünlerde elde edildiği belirtilmiştir [64].

Gümüş oksit-çinko pilleri için üretilecek pozitif elektrotlarda karbon esaslı malzemelerin kullanılmasının özellikle pilin ağırlık değerlerinde oldukça büyük bir azalmaya katkı sağlayacağı açıktır. Elektrolitik kaplama yöntemiyle gümüşle kaplanacak bu parçaların yüzey alanları da oldukça geniş olacağından aynı miktarda aktif madde taşıyan ızgara matrisle arasında kalınlık değerleri açısından da farklar olacaktır. Bu iki özellik hem hücrelerin hafiflemesine hem de aynı hacimde daha çok

hücre yerleştirilerek pil kapasitesinin arttırılmasına veya aynı hücre sayısıyla daha küçük piller tasarlanmasına olanak tanıyacaktır. Bu verilerin iyileştirilmesi gümüş oksit-çinko pillerinin hali hazırda kullanımının etkin olduğu ve kullanımının yaygınlaşmasının beklendiği dizüstü bilgisayar pilleri gibi uygulamalarda ciddi performans artışlarını beraberinde getirecektir. Bunun yanında şu ana kadar irdelenmemiş olan elektrolitik kaplanmış ve anodik oksidasyon yöntemiyle oksitlenmiş gümüş oksit elektrotların performanslarına dair veriler elde edilmemesi literatürde önemli bir boşluk arz etmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Gümüş Oksit Tozları ile Elektrot Üretimi Deneyleri

Bu tez çalışmasının başlangıcında gümüş oksit elektrotların geleneksel üretim yöntemi olan toz presleme yöntemi ile üretilmesi planlanmıştır. Bu amaçla gümüş oksit toz üretimi yapılmış ve bu tozların karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan çalışmalar sırasında yaşanan bazı aksaklıklar bu yöntemin yerine farklı bir üretim planlaması yapılmasına vesile olmuştur. Bu aksaklıklardan en önemlileri, gümüş oksit tozlarının uzun süre istenilen saflıkta üretilememiş olması ve tozların presleneceği gümüş ızgara matrisin temininin çok zor olmasıdır.

5.1.1 Kimyasal yöntemle gümüş oksit toz çöktürme çalışmaları

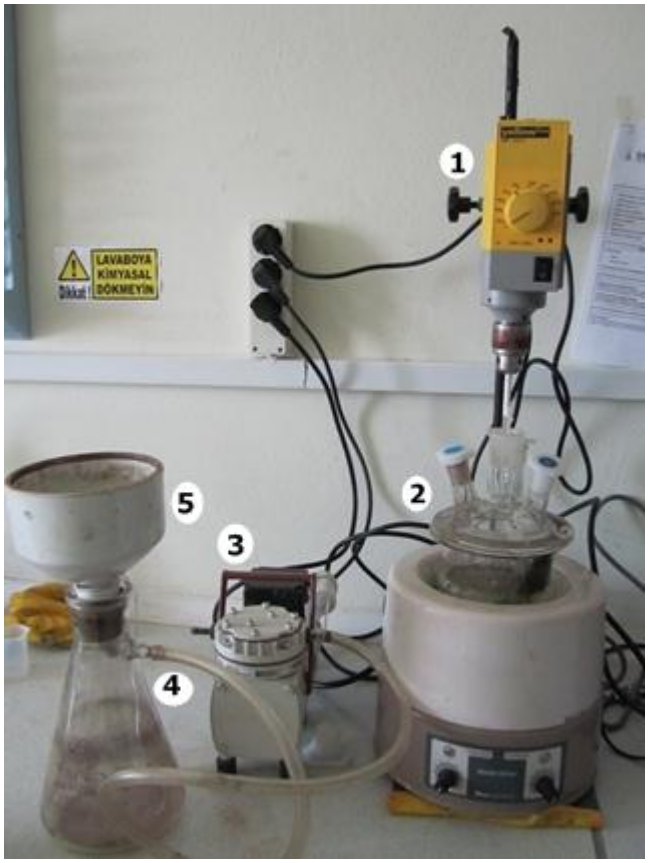
Gümüş oksit tozlarının en yaygın üretim yöntemi serbest gümüş iyonu barındıran bir çözeltiye sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilmesi yöntemidir. Gümüş yarı soy bir metal olduğundan birçok asit ve baza karşı dayanıklıdır. Ancak nitrik asit (HNO_3) gümüşü çözebilmektedir, bu da gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltilerinin elde edilmesini sağlar. Gümüş oksit tozlarının üretiminde $AgNO_3$ çözeltileri en yaygın kullanılan çözeltilerdir. Denklem **(5.1)** çöktürme sırasında gerçekleşen kimyasal tepkimeyi göstermektedir.

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O + H_2O \qquad \textbf{(5.1)}$$

Kimyasal çöktürme çalışması öncesi 112 g gümüş 132 ml HNO_3 içerisinde çözülmüş ve saf su ilavesiyle bu çözelti 10 litreye tamamlanarak teorik gümüş içeriği 10 $g.l^{-1}$ olan $AgNO_3$ çözeltisi elde edilmiş ve çöktürme işlemi bu çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal çöktürme işlemi sırasında kullanılan kimyasalların oranları bir patente ait verilerin daha düşük boyutlu bir sisteme oransal olarak uyarlanması ile belirlenmiştir [65].

Kimyasal çöktürme deneyleri iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çöktürmenin mekanik karıştırma yöntemiyle gerçekleştirildiği çalışmalarda

öncelikle 475-480 ml $AgNO_3$ çözeltisi (teorik gümüş miktarı 4,8 g) dereceli silindirde ölçülerek balon reaktöre doldurulmuştur. Bir beherde hazırlanan 10 ml oleik asit ve aseton çözeltisi $AgNO_3$ çözeltisi içerisine ilave edilmiş ve çözelti bir uskur yardımıyla mekanik olarak üstten 300 devir/dakika hızla 15 dakika süresince karıştırılmıştır. Oleik asit ilavesi tozların çökme sırasında aglomerasyonunu önlemek amacıyla yapılmıştır. Karıştırma sırasında tepkimeye giren gümüşün tamamını oksitlemek için gerekli stokiyometrik NaOH miktarının (1,78 g) 2 katı kadar NaOH 15 ml saf suda çözülmüştür. 15 dakikalık karıştırmanın ardından bu çözelti balon reaktöre eklenmiştir. Kimyasal reaksiyon NaOH ilave ile aniden başlamıştır. Çöktürme işlemi sırasında herhangi bir sıcaklık kontrolü yapılmamıştır. Elde edilen bu karışım 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra tozların çökmesi için karıştırma sonlandırılmıştır. Elde edilen tozların tamamen çökmesi için geçen süre zaman zaman farklılıklar göstermiştir. Tamamen çöken tozlar ince delikli filtre ve 1 litre hacimli nuçe erleni kullanılarak, FILTRAK marka 391 kodlu filtre kâğıdı üzerinde filtre edilmiştir. Filtrasyon sırasında erlen içerisinde vakum oluşturmak için peristaltik pompa kullanılmıştır. Filtre kâğıdı üzerinde kalan tozlar, filtre kâğıdı kurumayacak şekilde önce 50-55 ºC sıcaklığa ısıtılmış 250 ml saf su, daha sonra da 200 ml aseton ile yıkanmıştır. Bu yıkamanın amacı sıcak suyun toz üzerindeki sodyumlu bileşikleri çözmesi, asetonun ise muhtemel oleik asit kalıntılarını ve kalıntı suyu tozların üzerinden tamamen uzaklaştırmasıdır. Yıkanan tozlar bir süre oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış, daha sonra 80 ºC'ye ısıtılmış etüvde kurumaya bırakılmıştır. Şekil 5.1 mekanik karıştırmayla çöktürmenin gerçekleştirildiği deney düzeneğini göstermektedir. Şekilde mekanik karıştırıcı (1), balon reaktör (2), peristaltik pompa (3), nuçe erleni (4) ve filtre (5) görülmektedir.



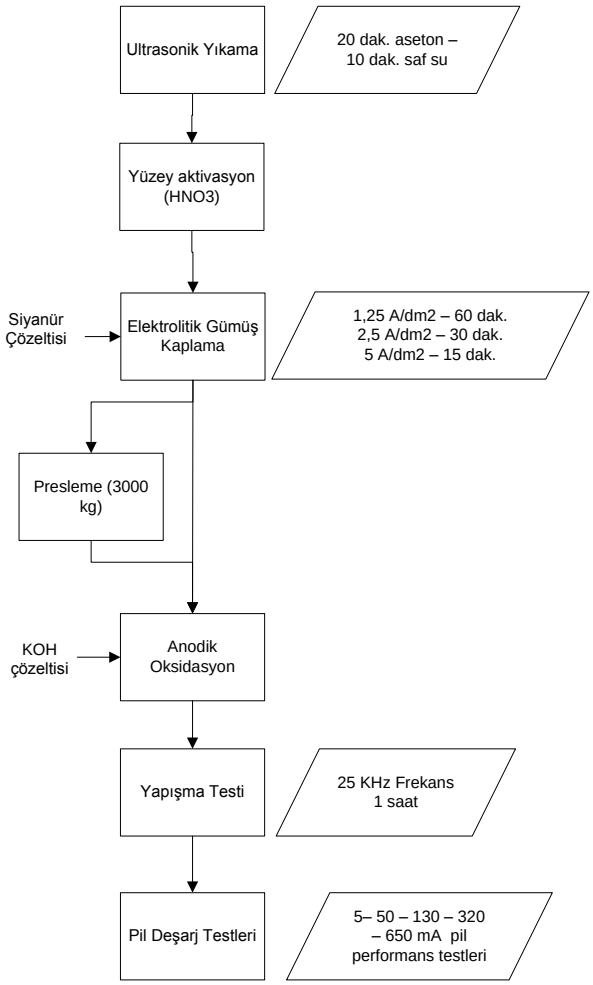
Şekil 5.1: Mekanik karıştırma deney düzeneği.

İkinci yöntemde ise santrifüj ile karıştırma yapılmıştır. Buradaki amaç elde edilen tozların kısa bir süre içerisinde çöktürmek ve toz yüzeyine zamana bağlı olarak tutunabilecek diğer kimyasalların oluşumunu engellemektir. Santrifüjle karıştırma yönteminde deney tüplerine 10 ml $AgNO_3$ çözeltisi ve 1 ml NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Bu deneylerde oleik asit kullanılmamıştır. İşlem Xiang Yi Centrifuge Instruments firmasına ait TD3 model santrifüj cihazında 2500 devir/dakika hızla 5 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Santrifüj sonunda her tüpte askıda kalan sıvı bir behere aktarılmış ve tüp çeperine yapışan tozlar etil alkol ile toplanarak başka bir beherde toplanmışlardır. Tozlar ve askıda kalan sıvılar ayrı ayrı aynı yöntemle filtre edilmiştir.

Elde edilen tozların X ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemi ile faz analizleri BRUKER AXS marka D8 Advance model spektrometre kullanılarak yapılmıştır.

5.2 Elektrolitik Yöntemlerle Gümüş Oksit Elektrot Üretimi

Gümüş oksit tozlarının preslenmesi ile elektrot üretimi prosesinde yaşanan sıkıntılar, geleneksel yöntemlerden uzaklaşarak daha farklı bir prosesle bu elektrotların üretilmesi fikrine zemin hazırlamıştır. Bir pil elektrotunun mümkün olduğunca hafif, ince ve poroz olması beklenir. Son yıllarda piller üzerine çalışan araştırmacılar, aktif maddeleri ince altlıklar üzerine yapıştırarak daha küçük hücrelerle daha iyi performans yakalama arayışındadır. Bu çalışma da benzer bir yaklaşım sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Çalışmada metale oranla oldukça hafif, ince ve poroz yapıya sahip olan karbon elyaflar altlık olarak kullanılmıştır. Şekil 5.2 çalışmaya ait akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 5.2: İş akış diyagramı.

5.2.1 Gümüş elektroliz deneyleri

Toz üretiminde yaşanan sıkıntıların ardından klasik katot üretim yönteminden farklı olarak katotların, son yıllarda yapılan çalışmalarla literatürde önemli yer kazanan metal kaplama/karbon kompozitler ile üretilmesi yöntemine başvurulmuştur.

Karbon elyaflar iletken ürünler olsalar da geleneksel üretim yöntemleri nedeniyle yüzeylerinde bulunan organik maddeler onların elektroliz işlemine uygun olmasını engellemektedir. Bu nedenle elektroliz öncesinde yüzeylerinin aktifleştirilmesi gerekir. Bu işlem için literatürde farklı ön işlem uygulamalarına rastlamak mümkündür [66, 67]. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen yıkama işleminde karbon parçalar aseton içerisinde 20 dakika ve saf su içerisinde de 10 dakika boyunca ultrasonik olarak yıkanmıştır. Böylece yüzeydeki organik yapıların uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Ultrasonik yıkama işlemi için INTERSONIK marka 25 KHz dalga frekansına sahip ultrasonik banyo kullanılmıştır. Şekil 5.3 ultrasonik yıkama işlemi sırasında çekilen bir fotoğrafı göstermektedir. Aktifleştirme işleminde ise parçalar 1 saat boyunca pH 1-1.5 aralığındaki HNO_3 çözeltisinde bekletilmiş ve ardından saf su ile bolca yıkanmıştır.

Şekil 5.3: Ultrasonik yıkama cihazı.

Çalışmalar sırasında 2x2 twill karbon elyaf dokuma kumaşlar ve karbon elyaf mat ürünler kullanılmıştır. Matlar kırpılmış elyafların çeşitli organiklerle düzensiz şekilde birbirine bağlanmış olduğu, dokumalara göre daha az elyaf barındıran, daha ince ve daha hafif ürünlerdir.

Kullanılan karbon matların kalınlıkları yaklaşık 10 µm civarındadır. Bu matların düzlemsel yoğunluğu 20 $g.m^{-2}$ kadardır ve yaklaşık 7 µm çaplı fiberler ile üretilmiştir. Kaplama sırasında kullanılan karbon matlar 3 cm x 2 cm boyutlarında kesilmiş parçalardır. Her bir parça yaklaşık olarak 13 mg'dır. Bu parçanın 8 cm^2'lik geometrik aktif kaplama bölgesi olarak kullanılmıştır. Karbon elyafların yoğunluklarının yaklaşık 1,78 $g.cm^{-3}$ olmasından yola çıkılarak yapılan hesapla, 2 cm x 2 cm geometrik alana sahip bir parçanın gerçek yüzey alanı teorik olarak bulunabilir **(5.2)**.

$$20\ g\ m^{-2} = 0{,}002\ g\ cm^{-2} \qquad \textbf{(5.2a)}$$

$$4\ cm^2 * 0{,}002\ g\ cm^{-2} = 0{,}008\ g \qquad \textbf{(5.2b)}$$

$$\frac{0{,}008\ g}{1{,}78\ g\ cm^{-3}} = 0{,}0045\ cm^3 = 4{,}5\ mm^3 \qquad \textbf{(5.2c)}$$

$$V = \pi r^2 h \quad h = \frac{V}{A} = \frac{4{,}5\ mm^3}{(3{,}5*10^{-3} mm)^2 * 3{,}14} = 0{,}117 * 10^{-6} mm = 117\ m \qquad \textbf{(5.2ç)}$$

$$A = 2\pi r h = 2 * 3{,}14 * (3{,}5 * 10^{-4} cm) * 11700\ cm = 25{,}72\ cm^2 \qquad \textbf{(5.2d)}$$

Bu hesapta düzlemsel yoğunluk değerinden yola çıkılara 4 cm^2 geometrik alana sahip karbon parçanın ağırlığı **(5.2b)** ve ardından bu ağırlıktaki elyafların hacmi hesaplanmıştır **(5.2c)**. Silindirin hacim formülü kullanılarak bu hacimdeki elyafların toplam boyu hesaplandıktan sonra **(5.2ç)**, silindirik elyafların yanal alanları hesaplanmış ve bu teorik yüzey alanı olarak belirlenmiştir **(5.2d)**. Bu hesaba göre aynı boyutlarda ve incelikteki gümüş bir plakanın yüzey alanı, elyaflarla oluşturulan yüzey alanının üçte biri kadar olacaktır.

Şekil 5.4: Karbon matların yüzey (üst) ve kesit (alt) fotoğrafları.

Dokumaların kullanıldığı deneylerde yapının bozulmaması için parça çevresi kalın bantlarla çevrelenmiştir. Daha ince yapılı matlar ise, hem elektriksel alan hem de elektrolit dolaşımının etkisi ile anoda yönelim göstererek anot-katot arası mesafeyi azaltmalarının önüne geçmek için plastik çerçeveler içine yerleştirilmiştir.

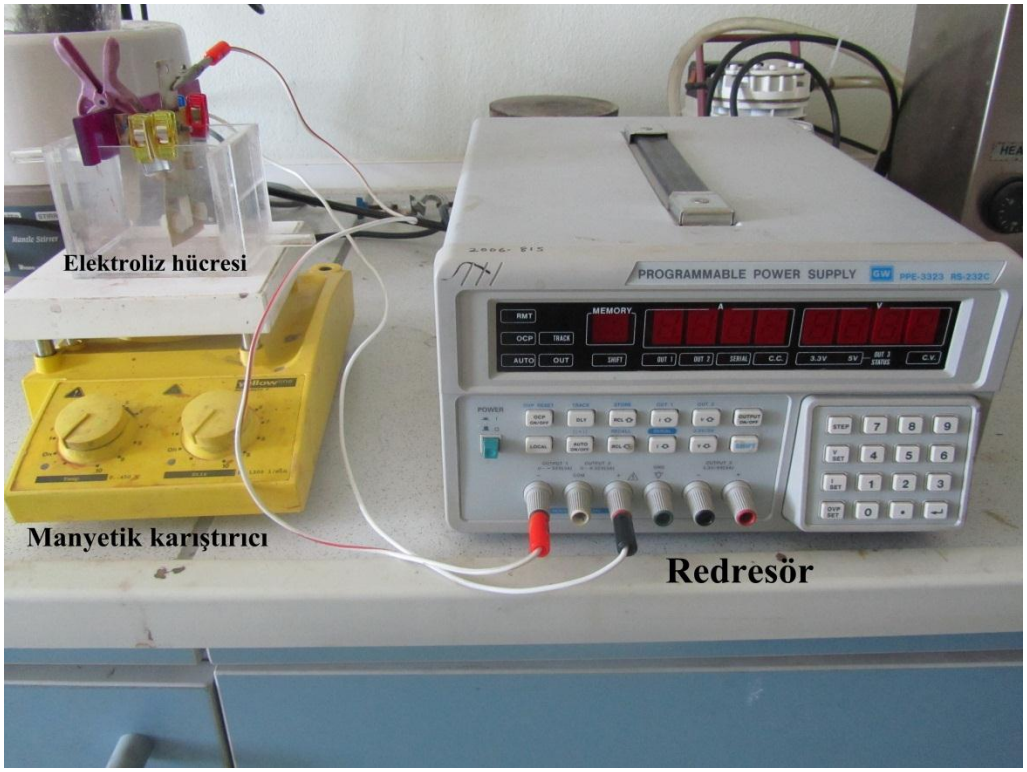
Elektrolitik kaplama işlemleri boyutları 14 cm x 7 cm x 8 cm olan pleksiglas hücrede bileşimi çizelge 5.1'de verilen siyanür banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti bileşimi yine çalışma grubumuzca yürütülen bir başka yüksek lisans tezinden edinilmiştir [68]. Kaplama sırasında anot olarak bir adet gümüş elektrot kullanılmıştır. Katot olarak kullanılan karbon fiber parçaların aktif yüzey alanı ise çerçevelerde açılan 2 cm x 2 cm'lik boşluklar ile belirlenmiştir. Anot ve katot parçaları, aralarındaki mesafe 4 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kaplamalar oda sıcaklığında ve elektrolitte anafor oluşturmayacak düzeydeki bir karıştırma hızında (yaklaşık 60 devir/dakika) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1: Kaplama banyosunun bileşimi.

Potasyum Gümüş Siyanür ($KAg(CN)_2$)	80 gl^{-1}
Potasyum Siyanür (KCN)	60 gl^{-1}
Potasyum Hidroksit (KOH)	5 gl^{-1}

Elektroliz işlemi INSTEK marka PPE-3323 model programlanabilir güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işlemi Faraday kanunu uyarınca katot yüzeyinde 400 mg'lık gümüş birikiminin sağlanacağı akım ve süre değerleriyle

gerçekleştirilmiştir. Bu miktar, parçanın teorik kapasitesinin 100 mAh civarında olacak şekilde hesaplanmıştır. Uygulanan akım yoğunlukları 1,25, 2,5 ve 5 $A.dm^{-2}$ olarak belirlenmişken elektroliz işlemi sırasıyla 60, 30 ve 15 dakika süresince gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5: Gümüş elektrolizi deney düzeneği.

Elektroliz işlemi sonrasında parçalar alkol ve su ile yıkanarak parça yüzeyinde kalacak tuzların giderilmesi sağlanmıştır. Üretilmiş parçalar 80 ºC sıcaklıktaki etüvde 30 dakika süreyle kurutulmuş ve tartılarak kaplanan gümüş miktarı belirlenmiştir.

Üretilen parçalarla ilgili XRD analizi BRUKER AXS D8 Advance spektroskopu ve optik mikroskop görüntüleri NIKON ECLIPSE L150 metal optik mikroskobu ile alınmıştır.

5.2.2 Presleme

Gümüş, elektroliz sırasında dendritik büyüme eğilimi gösteren bir metaldir. Bu durumun parçaların oksidasyon performansı üzerinde etki edeceği düşünüldüğünden bazı parçaların oksidasyon öncesi preslenmesi yoluna gidilmiş ve preslemenin oksidasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Presleme çalışmaları hidrolik pres cihazında 500 kg ila 4000 kg yük aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca presleme

sıcak ve soğuk plakalarla gerçekleştirilerek sıcaklığın presleme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıcak preslemede, çelik plakalar öncelikle 400 °C'ye ısıtılmış ve ardından presleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.2.3 Anodik oksidasyon

Elde edilen gümüş kaplı karbon matlar gümüş oksit elektrot elde edilmesi için anodik oksidasyona tabi tutulmuştur. Deney verilerinin sağlıklı toplanabilmesi amacıyla ilk olarak bilgisayara bağlı Gamry marka galvanometre vasıtasıyla gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları, ilerleyen zamanda elektroliz aşamasında kullanılan redresörde de gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Deneyler elektroliz kademesine benzer banyolarda, platin karşıt elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Literatürde gümüşün anodik oksidasyonuna ilişkin birçok çalışma mevcuttur [69, 70, 71]. Literatürde, ayrıca, anodik oksidasyon sırasında gümüşün büyük bölümünün, kısmen Ag ve Ag_2O ihtiva etse de, AgO'ya oksitlendiği belirtilmiştir [72]. Her ne kadar divalent oksitler torpido pillerinde çok tercih edilmeseler de, parçaların üzerindeki gümüşün tamamının oksitlenmesi hedeflendiğinden bu oluşumun önüne geçmek mümkün değildir. Çalışmamıza ışık tutan bu çalışmalarda, özellikle çözelti konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi parametrelerin farklılık göstermesi, verimli bir oksidasyonun gerçekleştirilmesi için hangi verilerin kullanılması gerektiğinin tespit edilmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

Literatürde çözelti konsantrasyonunun değişiminin oksidasyon verimi üzerindeki etkisini inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Öte yandan bu çalışmalarda kullanılan şartların farklılığı nedeniyle iki çalışma arasında bir karşılaştırma yapılması da mümkün olmamıştır. Bu nedenle belirli akım yoğunluğu ve süre değerleriyle, tek değişkenin çözelti konsantrasyonu olduğu, deneyler gerçekleştirilmiş ve kesin sonuç elde edebilmek adına bu deneyler birer kez daha tekrar edilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen deneylerde öncelikle çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında 0,1 M ve 1 M'lık KOH çözeltileri kullanılmıştır.

Literatürde gümüşün anodik oksidasyonu sırasında akım yoğunluğu parametresi kullanılıyor olsa da, çalışmamızda üretilecek parçalar pil elektrotu olarak kullanılacağından oksidasyon işleminde parçaların teorik yük kapasiteleri hesaba katılarak akım yoğunluğu yerine akım miktarı değeri ele alınmıştır. Gümüş

elektrolizi sonucunda üretilen parçaların teorik kapasiteleri (C değerleri) yaklaşık olarak 100 mAh'dir. Literatürden elde edilen bilgilere göre gümüşün verimli şekilde oksitlenebilmesi için işlemin C/8 veya altında bir akım değerinde ve 16-22 saat süreyle gerçekleştirilmesi gerektiği belirtilmiştir [35]. Bu bilgi ışığında çalışmamızın ilk aşamasında 12.5 mA akım değeriyle 22 saatlik oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda parçaların ağırlık değişimleri ölçülmüştür.

Belirlenen akım miktarı ve süre parametrelerine rağmen, çalışmamızda, akım miktarının oksidasyon üzerindeki etkisinin incelenmesi için 2 ve 6 mA'lik akımlarla, parça üzerinden geçen toplam yükün 12,5 mA x 22 saat deneyleriyle aynı olması için, 138 ve 46 saatlik deneyler yapılırken, deney süresinin etkisinin incelenmesi için ise 12,5 mA'lık akımla 15 ve 18 saat süren deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca gümüş elektrolizinde uygulanan farklı akım yoğunluklarının ve bazı parçalara uygulanan presleme işleminin anodik oksidasyon aşamasına olan etkileri de incelenmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Oksidasyon öncesinde parçalar alkol ve saf su ile ıslatılmış ve 10 dakika süreyle KOH çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Bu sayede parça yüzeyinin tamamen ıslatılması ve iletkenlik kaybı yaşanmadan tüm bölgelerde oksidasyonun gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

Oksidasyon sonrası ise parçalar saf su ve alkol ile yıkanarak yüzeyleri temizlenmiştir. 80 °C'de 30 dakika kurutulan parçaların ağırlıkları SARTORIUS marka 1/10000 hassasiyetteki tartıda ölçülmüştür.

Üretim işlemlerinin sonrasında parçaların karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada sırasıyla XRD analizi ve atomik absorpsiyon yöntemiyle parçanın yüzeyinde oluşan gümüş oksit miktarının tayini yapılmıştır. Atomik absorpsiyon analizi için parçaların üzerindeki gümüş oksitler seçici olarak 1 M'lık amonyum asetat çözeltisinde çözülmüş ve çözelti içerindeki gümüş miktarı tayin edilmiştir.

5.2.4 Yapışma testleri

Parça yüzeyinde gerçekleştirilen gümüş oksitlerin çalışma anında maruz kalacakları şartlar altında gösterecekleri mekanik dayanımın belirlenmesi için parçalara yapışma testi uygulanmıştır. Yapışma testleri mevcut olan bir yöntem yerine çalışma sırasında tarafımızca belirlenen bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. Özellikle pillerin

kullanılacakları şartlar altında maruz kalabilecekleri darbe, sarsıntı gibi dış mekanik etkileri örneklemek adına parçalar üzerinde ultrasonik dalgalar kullanılarak yaratılan darbelerle oksit tabakasının ne denli kararlı kaldığı gözlenmiştir. Bu amaçla karbon elyafların yıkanmasında kullanılan ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Parçalar etil alkol içerisinde 1 saat süre ile ultrasonik karıştırmaya maruz bırakılmıştır.

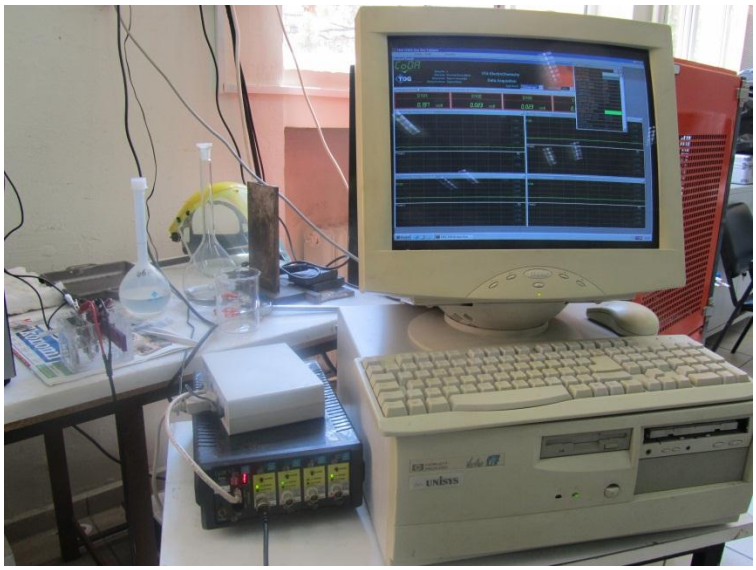
5.2.5 Pil deşarj testleri

Üretilen katotların kapasitelerinin belirlenmesi ve performanslarının ölçülmesi için pil deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler bilgisayara bağlı galvanometre ile gerçekleştirilmiştir. Bu sayede elde edilen potansiyel değerleri ve süre doğru şekilde kayıt altına alınabilmiştir.

Gümüş oksit kaplı parçalar elektroliz sırasında kullanılanlarla aynı çerçeveler içine yerleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak kullanılan çinko parçalar, yüzeydeki çinko oksidin giderilmesi için 240 numaralı zımpara kağıdıyla zımparalanmış ve ardından yüzeyin aktifleştirilmesi için %5'lik H_2SO_4 çözeltisi içinde 5 s bekletilmiştir. Çinko parça katottan 2 cm uzağa yerleştirilmiştir. Hücredeki çinko miktarı stokiyometrik olarak gerekli çinko miktarından oldukça fazladır, yani sistem katot kısıtlamalı olarak tasarlanmıştır. Her deneyde çinko parça üzerine LinYi Gelon New Battery Materials Co. Ltd. şirketinden temin edilen CN-2000 kodlu polietilen ayırıcı sarılmıştır. Hücre, içerisindeki gümüş oksit aktif maddesi tükeninceye kadar çalışmaya devam etmiştir.

Pil devresi bağlandıktan sonra testler başlamadan önce hücre içerisine 6 M'lık KOH çözeltisi ilave edilmiş ve ölçüm başlatılmıştır. Kesme voltajı olarak 0,75 V belirleniştir. Pil testlerinde öncelikle düşük akım yüklemeleri ile üretilen parçaların teorik kapasitesi hesaplanmıştır. Belirlenen kapasite değeri sonrasında bu kapasite temel veri kabul edilerek (C değeri) C/2,5, C, 2,5C ve 5C performans testleri gerçekleştirilmiştir. 5C deneyleri, akım değerleri kullanılan Gamry galvanometresinin sınır akım değerlerinin üstünde olması nedeniyle redresör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve veriler TGA CODA marka veri toplayıcı ile kaydedilmiştir.

Şekil 5.6: Gamry galvonometre sistemi.

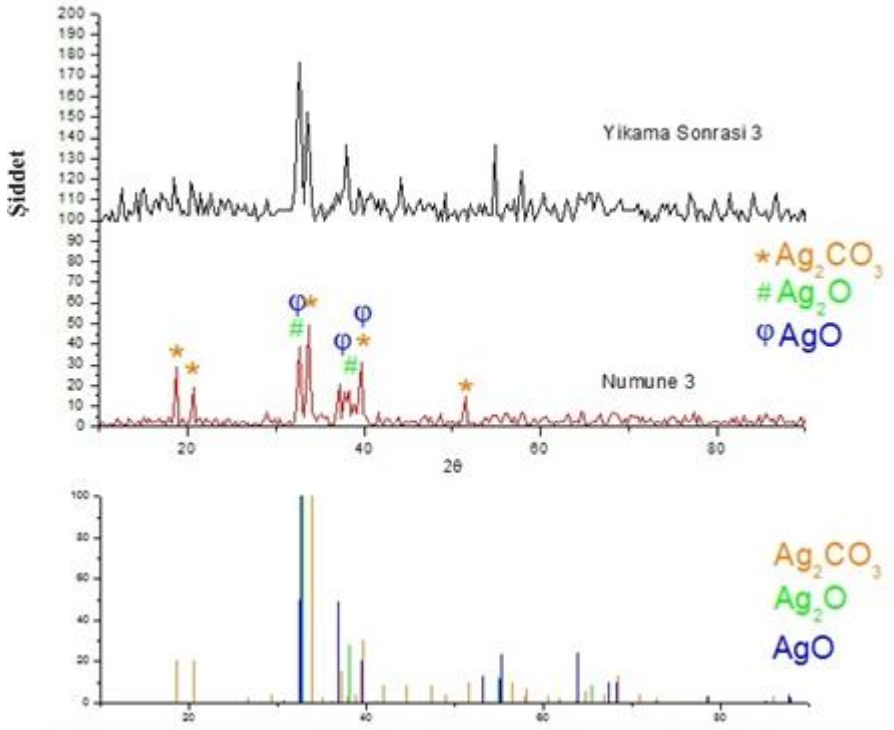


Şekil 5.7: TGA CODA veri toplama sistemi.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

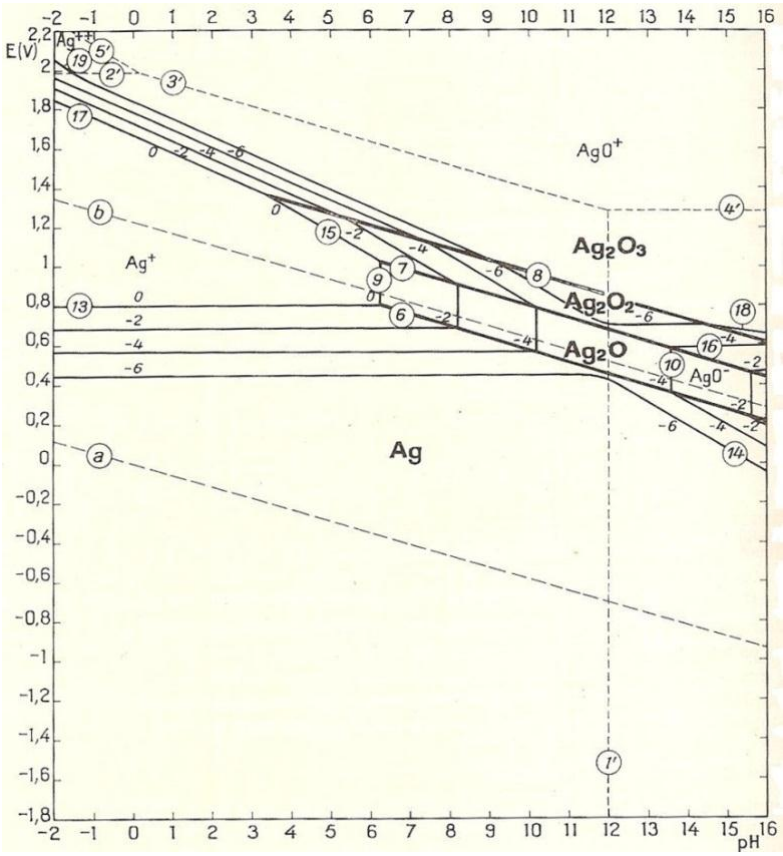
6.1 Kimyasal Yöntemle Gümüş Oksit Toz Çöktürme Deneyleri Sonuçları

Gümüş oksit elektrotların üretimi için ilk olarak geleneksel yöntemin uygulanması düşüncesiyle gümüş oksit toz çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. 10 g/l'lik 480 ml $AgNO_3$ çözeltisi içerisine 15 ml'lik NaOH çözeltisi ve 10 ml'lik oleik asit ilavesinin ardından çözelti 15 dakika boyunca 300 devir/dakika karıştırma hızıyla karıştırılmıştır. Bu deneylerde elde edilen tozların XRD analizleri sonucunda toz karışımında gümüş oksit fazı dışında farklı fazların da piklerine rastlanmıştır. Bu piklerin, yıkama yetersizliğinden nedeniyle tozun içerinde kalmış azotlu bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmüş ancak iyileştirilen yıkama kademesi sonrasında yapılan analizlerde de aynı piklerin varlığı tespit edilmiştir. Şekil 6.1 bu tozların XRD analizine aittir.



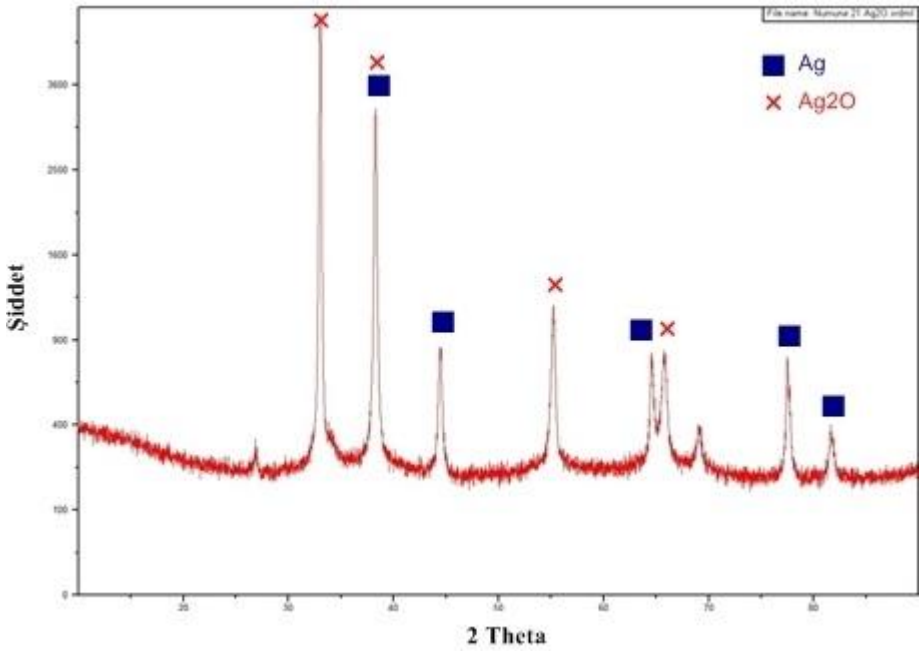
Şekil 6.1: Yıkanmış ve yıkanmamış numunelerin XRD analizleri.

Daha sonra yapılan incelemelerde bu piklerin gümüş karbonata (Ag_2CO_3) ait pikler olduğu görülmüş ve bunun nedeninin kimyasal çöktürme sırasında kullanılan aşırı NaOH'ın çözeltiyi çok bazikleştirmesi sonucu çözelti içerisinde gümüş oksit anyonlarının oluşması olduğu tespit edilmiştir. Bu anyonlar tozlar filtre edilene dek geçen süre zarfında havadaki karbondioksitle birleşerek gümüş karbonat formunda çökerek tozları kirletmiştir. Şekil 6.2'te gümüşe ait potansiyel-pH diyagramı görülmektedir [73].



Şekil 6.2: Gümüşe ait potansiyel-pH diyagramı.

Şekil 6.2'de (1') ile numaralandırılmış kesik çizgi gümüş iyonlarının gümüş oksit anyonlarına dönüşümünü temsil etmektedir ve bu dönüşüm pH 12,02 değerinde gerçekleşmektedir [73]. Bu tespitin ardından gerçekleştirilen deneylerde daha az miktarda NaOH kullanımına gidilmiştir. Şekil 6.3'de daha az NaOH kullanılarak hazırlanan gümüş oksit tozlarına ait XRD grafiği görülmektedir.



Şekil 6.3: Daha az bazik çözeltiden elde edilen tozların XRD grafiği.

Şekil 6.3'de görülen grafikte 20° civarında saptanan Ag_2CO_3'e ait piklerin tamamen yok olduğu açıkça görülmektedir. Tozların üretiminde yaşanan sıkıntı aşılmasına rağmen elektrot üretiminde kullanılacak gümüş oksit ızgara matrislerin temini konusundaki yaşanan imkânsızlıklar nedeniyle bu çalışma neticelendirilememiştir.

6.2 Yıkama ve Elektroliz İşlemlerinin Sonuçları

Gümüş ızgara matris teminindeki sıkıntılar nedeniyle geleneksel üretim yönteminden vazgeçilmesinin ardından, başvurulan yeni yöntemde gümüş oksit elektrotların, karbon elyaflar üzerine elektroliz yöntemiyle kaplanmış gümüşün doğrudan oksidasyonu ile üretilmesi planlanmıştır. Bu amaçla karbon elyaf dokumalar ve karbon elyaf matlar olmak üzere iki tip ürün sırasıyla yıkama, elektrolitik kaplama, oksidasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

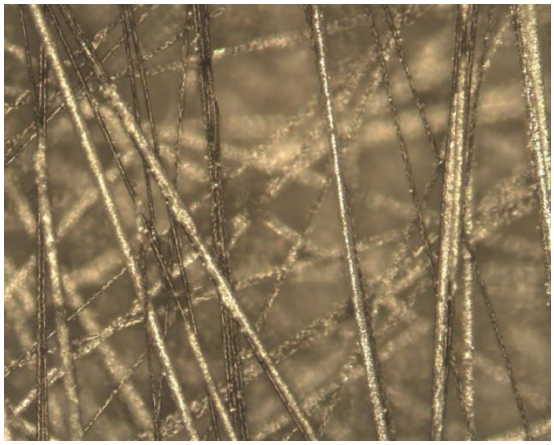
Aseton içerisinde 20 dakika ve ardından saf su içerisinde 10 dakika süreyle ultrasonik karıştırıcıda gerçekleştirilen yıkama işlemi sırasında elektrot üretiminde kullanılan ilk ürün olan karbon elyaf dokumaların bir arada kalmasını sağlayan bağların asetonla yıkama kademesinde zayıfladığı ve bu nedenle elyaflarda şekilsel bozulmaların gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yaşanan bu bozulmanın elektrolitik kaplama sırasında en aza indirilmesi için parça yıkama işlemi sonrasında kalın bir bantla çevrelenmiştir. Ayrıca bu şekilde istenen ölçülerde bir aktif elektrot alanı da

yaratılmıştır. Ancak bu şekilde gerçekleştirilen elektroliz sırasında dokumayı oluşturan ince elyaflarda yüzeysel saçaklanmalar oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 6.4'te gösterilen kaplanmış karbon elyaf dokumasında bu bozulmalar görülebilmektedir.

Şekil 6.4: Elektrolitik olarak gümüşle kaplanmış karbon elyaf dokuma parçası.

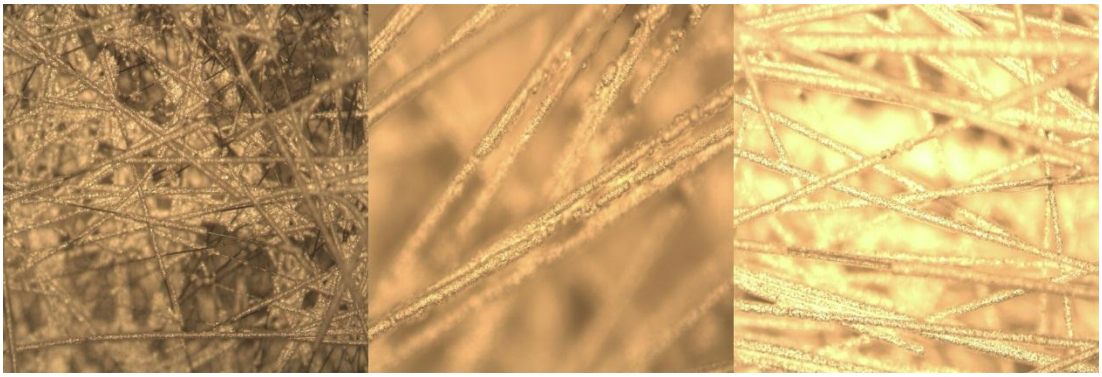
Bu saçaklanmaların yüzeydeki homojenliği bozması ve parçanın ilerleyen aşamalarda kullanımının yaşanan şekil bozuklukları sebebiyle oldukça zor olması göz önünde bulundurulmuş ve bu ürünlerin yerine karbon elyaflardan üretilen matların kullanılmasına karar verilmiştir.

Karbon matlar organik bağlayıcılar sayesinde geometrik şekillerini muhafaza edebilir. Bu açıdan yıkama ve kaplama işlemleri sırasında şekilsel bir hata oluşumuyla karşılaşılmamıştır. Ancak karbon matların yüzeyleri ultrasonik yıkama sonucunda kısmen temizlense de, elektroliz sırasında kaplanmayan bölgelerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum çekilen optik mikroskop görüntülerinde de açıkça görülmektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: Gümüş kaplanmış bir numuneye ait optik mikroskop fotoğrafı (100x).

Bu bölgesel kaplanma hatalarının en aza indirilmesi amacıyla farklı akım yoğunluğu ile kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

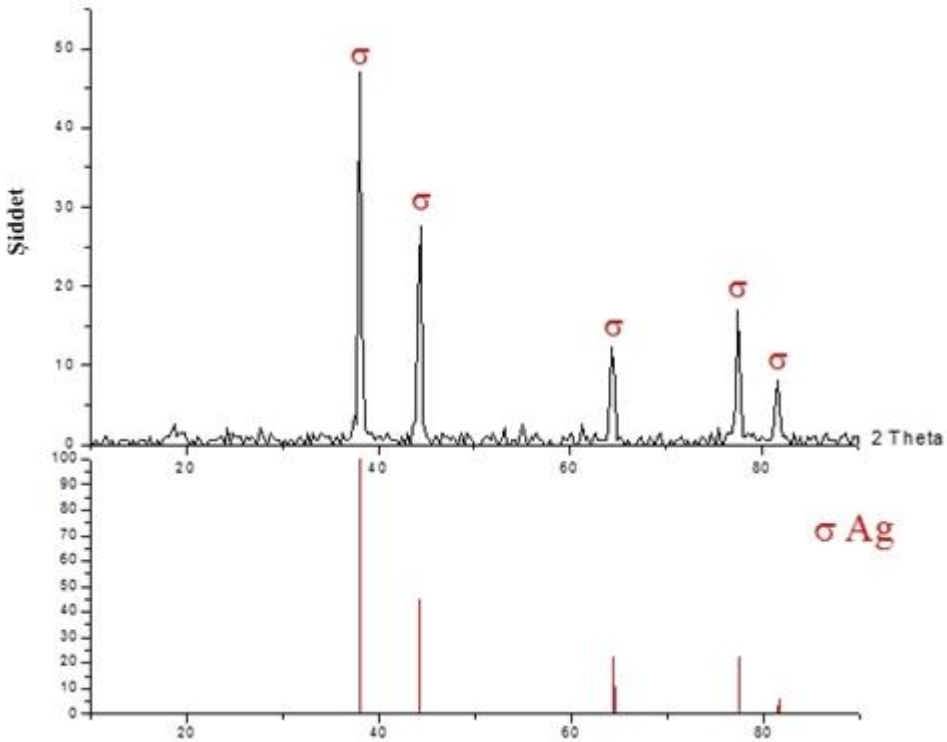


Şekil 6.6: Farklı akım yoğunluklarında kaplanan parçaların optik mikroskop fotoğrafları 1,25 $A.dm^{-2}$(solda), 2,5 $A.dm^{-2}$ (ortada), 5 $A.dm^{-2}$ (sağda).

Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi en iyi ve boşluksuz kaplama 5 $A.dm^{-2}$ akım yoğunluğunda kaplanan parçalarda elde edilmiştir. Bu nedenle ilerleyen süreçte de bu akım yoğunluğunun kullanılmasına devam edilmiştir.

Şekil 6.7: Gümüş kaplı karbon elyaf mat.

Kaplama işlemi sırasında parça üzerinde oluşacak gümüşten farklı yapıların oksidasyon aşamasında sıkıntı yaratabileceği öngörülerek, kaplama işleminde parça üzerinde beklenenin dışında yapıların oluşmadığından emin olmak için kaplamanın XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.8: 5 A.dm^{-2} akım yoğunluğuyla kaplanmış parçanın XRD analizi.

Şekil 6.8'de de açıkça görüldüğü gibi parça üzerindeki kaplama bileşiminde gümüş metalinden farklı olarak herhangi bir bileşiğe rastlanmamıştır.

Elektroliz sonrasında karbon matlar üzerinde toplanacak gümüş miktarı Faraday yasası kullanılarak 400 mg olarak hesaplanmış olsa da, deneyler sonunda parçalar üzerinde biriken madde miktarları 380 ila 402 mg aralığında değişim göstermiştir. Bunun nedeni, parçaların sıkıştırıldığı çerçevelerin çok iyi kapanmaması nedeniyle elektrolitin çerçeve içine sızması ve bu nedenle belirlenen aktif yüzey alanının beklenmedik şekilde değişiklik göstermesidir.

6.3 Presleme İşleminin Sonuçları

Presleme işlemi yalnızca bazı parçalar üzerinde denenmiştir. Bu parçaların oksidasyon performansları incelenmiştir. Presleme işleminde 500 ila 4000 kg aralığında farklı yükler kullanılmış ve en iyi yüzey görüntüsü 3000 kg yükte elde edilmiştir. Bu yükte preslenen parçaların yüzeyleri oldukça parlak bir görüntüye kavuşurken parça bir folyo inceliğine ulaşmıştır. Parça üzerine daha fazla yük uygulanması karbon elyafların kırılması ve parçanın bozulması sonucunu doğurmuştur.

Presleme işleminde yük miktarı belirlendikten sonra presleme öncesi 400 °C'lik fırında yarım saat bekletilen çelik plakalar sıcak presleme de denenmiştir. Buradaki amaç presleme işlemi sırasında metal ile karbon elyaflar arasındaki bağın kuvvetlendirilmesidir. Ancak sıcak presleme sırasında karbon elyaflar yandığı için şekilsel bozulmalar meydana gelmiştir. Bu nedenle parçalar yalnızca soğuk preslemeye tabi tutulmuştur.

6.4 Anodik Oksidasyon Deneylerinin Sonuçları

6.4.1 Çözelti konsantrasyonunun etkisi

Gümüşün elektrokimyasal oksidasyonuna ilişkin incelenen çalışmalarda, çoğunluğu KOH olmak üzere, bazik çözeltilerin kullanıldığı görülmüştür. Bu çözeltiler genellikle 0,1 N ve 1 N olarak kullanılmıştır. Normalite değerleri, KOH iyonlaşma özelliği yüksek bazik bir bileşik olduğundan, molarite değerleri olarak da kabul edilir. Bu nedenle çalışmamızda KOH çözeltisinin molaritesinin gümüşün oksidasyon verimi üzerinde olan etkisinin gözlenebilmesi için sabit oksidasyon parametreleri kullanılarak 0,1 ve 1 M'lık KOH çözeltileriyle anodik oksidasyon

deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon verimi, parçaların ağırlık değişimleri ölçülerek değerlendirilmiştir.

Çizelge 6.1: Oksidasyon sonrası parçaların ağırlık değişimi.

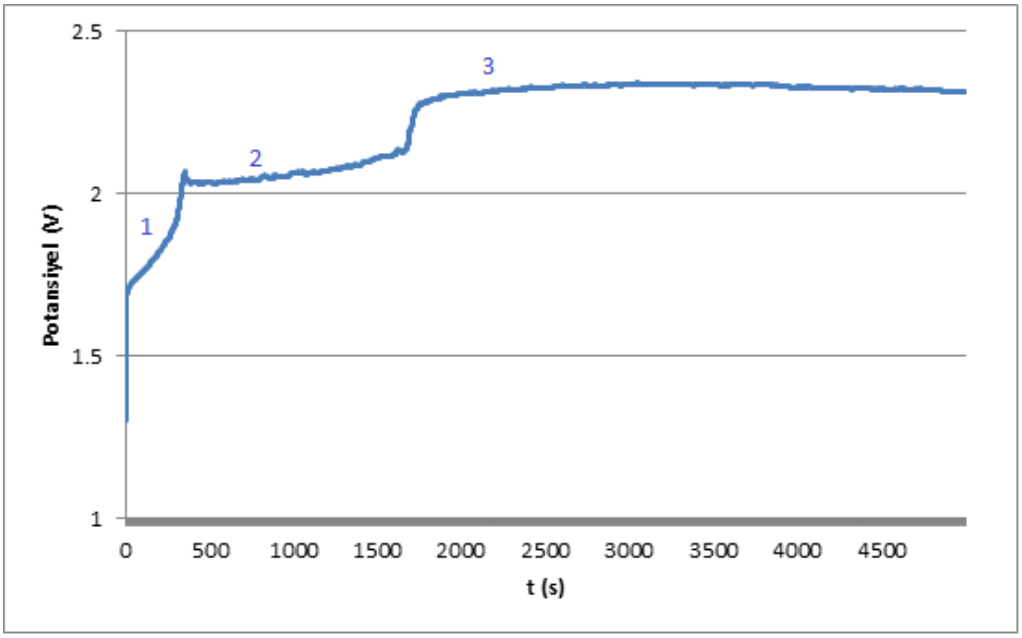
Deney No / Çözelti Kon.	1	2
0,1 M	47 mg	44 mg
1 M	4 mg	4 mg

Çizelge 6.1'den de görüldüğü gibi elde edilen sonuçlar ışığında, aynı akım yoğunluğu ve süre değerlerinde 0,1 M KOH konsantrasyonuna sahip çözeltide gerçekleştirilen deneylerin daha verimli olduğu ve yüzeydeki oksit miktarının 1 M'lik çözeltide elde edilene oranla daha fazla olduğu, parçaların ağırlık ölçümleri ile belirlenmiştir.

6.4.2 Akım miktarının etkisi

Oksidasyon çalışmaları ilk olarak bilgisayara bağlı Gamry galvanometresi ile gerçekleştirilmiş ve oksidasyon sırasında hücrenin potansiyel değerlerindeki değişim kaydedilmiştir. Literatürde belirtilen C/8'lik akım miktarının esas alındığı anodik oksidasyon deneylerinde ayrıca çok daha düşük akım miktarlarının da oksit tabakası üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Oksidasyon deneyleri sırasında ölçülen potansiyel değerleriyle çizilen hücre potansiyeli-zaman grafiği, şekil 6.9, literatürden elde edilen grafiklerle birebir örtüşmektedir [72]. Şekil 6.9'de görülen grafikte 1 numaralı bölge Ag_2O oluşumuna, 2 numaralı bölge AgO oluşumuna ve 3 numaralı bölge ise oksijen deşarjına aittir.

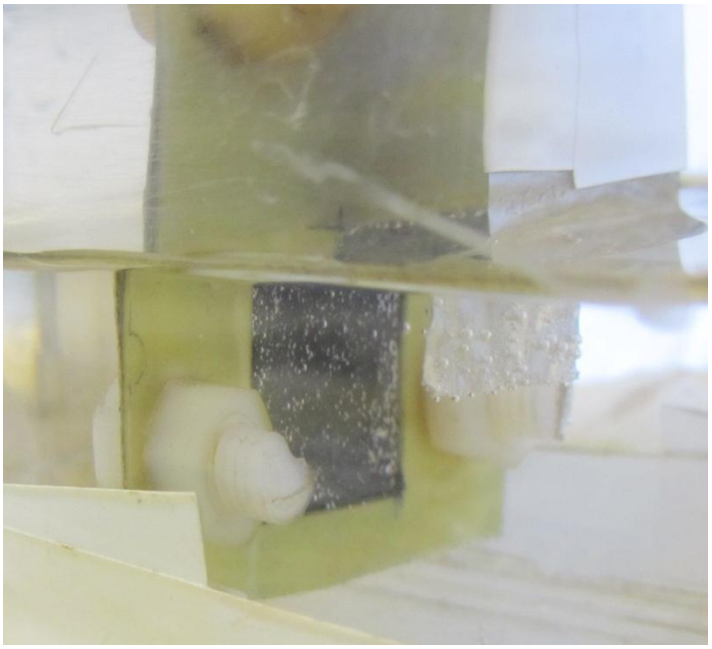


Şekil 6.9: Anodik oksidasyon potansiyel-zaman eğrisi.

Parçaların yük kapasitelerinin sekizde birine denk gelen 12,5 mA akımla 22 saat süreyle gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ağırlık artışları teorik hesaba oldukça yakındır. Parçaların üzerinde biriken madde miktarı her parçada farklılık gösterse de, her parçanın ortalama 390 mg gümüş ihtiva ettiği kabul edilerek basit bir hesap yapıldığında parça üzerindeki tüm Ag'nin AgO'ya dönüşmesi halinde gerçekleşecek ağırlık artışının denklem **(6.1)**'deki gibi olması beklenir.

$$\frac{0{,}390\ g\ Ag * 16\ g\ O_2}{108\ g\ Ag} = 0{,}058\ g\ O_2 \qquad \textbf{(6.1)}$$

Ancak elde edilen ağırlık değişimleri beklenen bu değerden bir miktar farklıdır. Bu farkın nedeninin, parça yüzeyinde, çözelti üzerinde ve hücre dibinde açıkça gözlenebilen miktar gerçekleşen, şekil 6.11, oksit tabakaların dökülmeleri olduğu saptanmıştır. Bu dökülmelerin özellikle oksijen deşarj platosuna geçildikten sonra yaşandığı, bu süreçte parça yüzeyinden çıkış yapan oksijen gazı habbeciklerinin parçanın bazı bölgelerinde oksit tabakalarına zarar verdiği gözlenmiştir.



Şekil 6.10: Oksidasyon sırasında parça yüzeyinde gerçekleşen oksijen deşarjı.

Şekil 6.11: Oksidasyon sırasında parça yüzeyinde görülen dökülmeler.

Parça yüzeyinden gerçekleşen oksit dökülmeleri aynı zamanda pil için gerekli olan aktif maddenin azalması anlamına geldiğinden çalışmanın bu kademesinin iyileştirilmesi için değişik yöntemlerin arayışına girilmiştir.

Bunlardan ilki oksidasyon işleminin daha yavaş bir şekilde gerçekleştirilmesinin yaşanan dökülmeleri ne yönde etkileyeceği incelenmiştir. Bu amaçla, parça üzerinden geçecek toplam yük miktarı sabit kalacak şekilde, 2 mA ve 6 mA'lık akım ve 138 ve 46 saat süreyle ikişer kez gerçekleştirilen deneylerin sonuçları değerlendirildiğinde, her iki deney setinin de parça yüzeyinde oluşan oksit

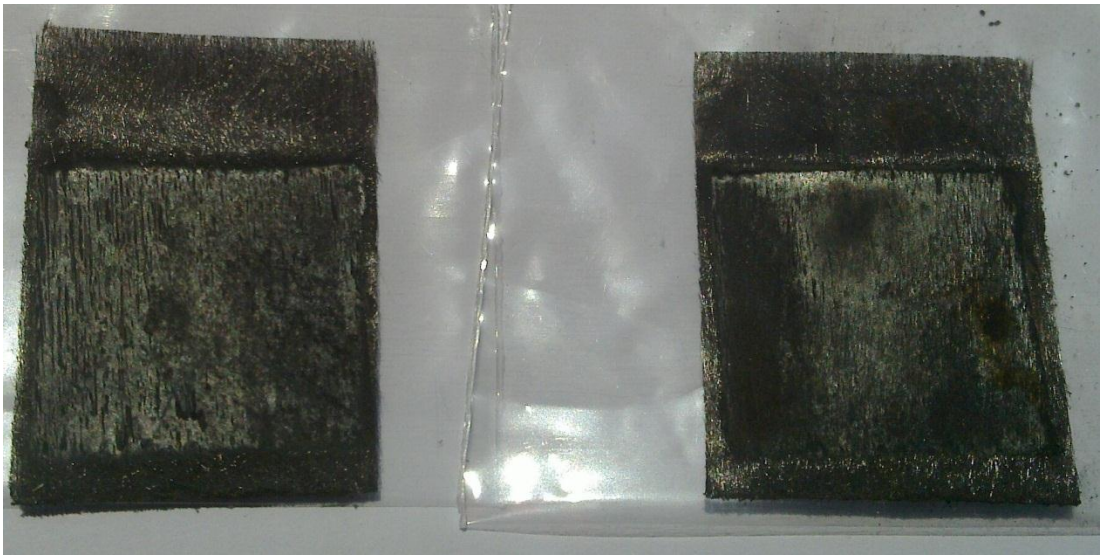
miktarında artış sağlamadığı tespit edilmiştir. Bunun yanında dökülmelerin devam ettiği ve özellikle 2 mA ile çalışılan deney setinde, parçanın gümüş kaplı olmayan fiber bölgelerinde daha önce gözlenmeyen farklı yapıların oluşmuş olduğu görülmüştür. Bu yapılan parçanın ağırlığını arttırdığından alınan verilerden sağlıklı bir sonuç çıkarılamayacağına kanaat getirilmiştir.

6.4.3 Oksidasyon süresinin etkisi

Yaşanan dökülmeleri en aza indirmek amacıyla dökülmelere neden olan oksidasyon deşarj bölgesinin mümkün olduğunda kısa tutulması planlanmış ve bu amaçla, belirlenen iyi sonuç veren 12,5 mA akım değeriyle gerçekleştirilen deneyler daha kısa sürelerle tekrarlanarak sürenin oksidasyon verimine doğrudan etkisinin belirlenmesi planlanmıştır. Ancak 15 ve 18 saat süren 12,5 mA'lık oksidasyonlar sonucu her iki deneyde de elde edilen ağırlık artışı bu hedefi gerçekleştirir nitelikte olmamış, beklenen artış yerine oksit miktarının azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeninin parça üzerindeki gümüşün oksitlenmesi için gerekli sürenin ve dolayısıyla parça üzerinden geçen yük miktarının azalması olduğu açıktır.

6.4.4 Preslemenin etkisi

Oksidasyon parametreleri dışında kalan ve oksidasyon verimini etkilemesi beklenen ilk etmen parçaların preslenmesidir. Şekil 6.11'de de görüldüğü gibi dökülen tabakalar toz formundadır. Kaplama sonrası presleme yapılarak gümüş kaplamanın daha dayanıklı hale getirilerek oksidasyon aşamasında tozlaşmanın olmaması amaçlanmıştır. Üretim basamaklarına ek olarak 3000 kg'lik presleme ara kademesine tabi tutulan parçalar belirlenen en verimli koşullar olan 12,5 mA x 22 saat oksidasyonuna uğratılmıştır. Ancak yapılan bu çalışmalar sonucunda hem görsel olarak istenilen sonuçlara ulaşılamamış, hem de ağırlık artışı beklenen düzeyin biraz daha altında kalmıştır. Numunelerin ağırlık artışları 39 ve 42 mg olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.12: Preslenmiş numunelerin oksidasyon sonrası yüzey görüntüleri.

Preslenmiş numunelerde istenilen sonucun elde edilememesinin sebebinin, oksidasyona uğrayan bölgelerin toz yerine tabaka şeklinde dökülmesi olabileceği öngörülmüştür.

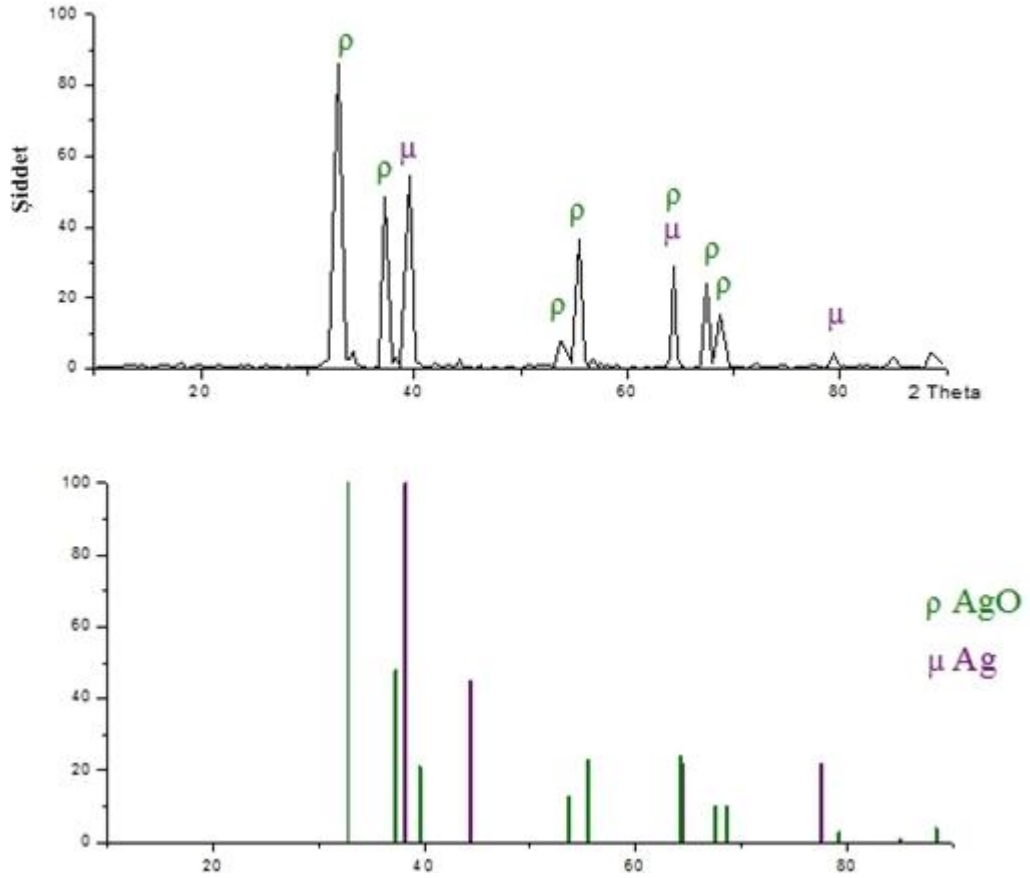
6.4.5 Elektroliz akım yoğunluklarının etkisi

Oksidasyon üzerindeki etkisi incelenen son etmen ise elektroliz esnasında kullanılan akım yoğunluğunun etkisidir. Bu noktada daha düşük bir akım yoğunluğunda kaplanan parçalarda kaplama içerisindeki bağların daha kuvvetli olması ve bu bağ kuvvetinin oksidasyondaki dökülmelerin önüne geçmesi öngörülmüştür. Ancak 1,25 $A.dm^{-2}$ akım yoğunluğuyla kaplanmış parçaların oksidasyonu sonucunda, 5 $A.dm^{-2}$ ile kaplanmış parçalara oranla belirgin bir gelişme kaydedilemediği görülmüştür.

Tüm bu etmenlerin incelenmesinin ardından oksidasyon aşamasında elde edilen en iyi sonucun 12,5 mA akım ve 22 saat süre ile 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen deneylerde elde edildiği görülmüştür. Bu parçaların ağırlık ölçümleri sonucunda elde edilen değerler, aynı zamanda atomik absorpsiyon analizleri sonuçlarıyla da desteklenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları uyarınca kaplanmış parçaların yüzeylerindeki gümüşün yaklaşık %80'inin başarıyla oksitlendiği ortaya konmuştur. Ayrıca oksidasyon sırasında dökülen oksit tabakaları da hesaba katıldığında bu miktarın daha da yüksek olduğu söylenebilir. Amaç her ne kadar mümkün olan en yüksek oksitleme verimine ulaşmak olsa da, zayıf iletkenliğe sahip gümüş oksitlerin içerisinde gümüş metallerinin de bulunması parçanın iletkenliğini

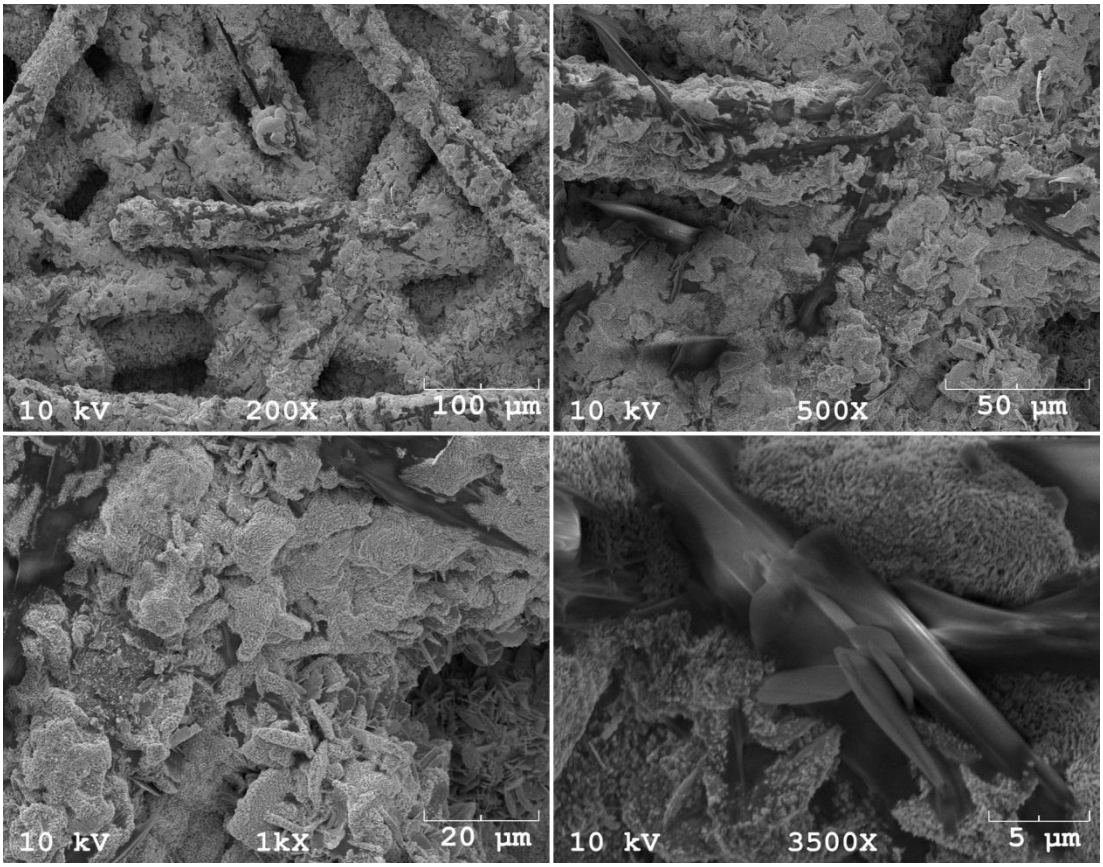
arttırarak pilin iç direncinin düşük olmasını sağlaması açısından faydalı olmaktadır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar verimli bir çalışma olarak kabul edilmiştir.

Üretilen parçaların aynı zamanda XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve SEM fotoğrafları alınmıştır.



Şekil 6.13: Oksitlenmiş parçaya ait XRD analizi.

XRD analizlerinde de yapının, kısmen Ag kalıntısı bulunmasına rağmen, tamamen AgO bileşiğinden oluştuğu görülebilmektedir. Ayrıca parçaların SEM görüntüleri de çekilerek yüzeydeki kaplamaların karakteristiğinin belirlenmesi ve dökülme bölgelerinin gözlenerek bu bölgelerde yaşanan parçaların kaynağının tayin edilmesi hedeflenmiştir. Ancak parça üzerindeki renk değişimleri gözle görülebilir olsalar da, bu renk değişimi elektron mikroskobu altında tespit edilememiştir. Oksit tabakasıyla dökülen bölge arasındaki ince geçiş bölgesinde de kaplamada görsel bir değişim olmaması hedeflenen noktaya odaklaşmayı imkansız kılmış ve bu nedenle hedeflenen sonuçlar elde edilememiştir. Şekil 6.14'de görülen SEM fotoğraflarından yüzeydeki oksit tabakasının plakalar halinde oluştuğu ve fiberlerin belli kısımlarında boşluklar oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 6.14: Oksit kaplı parçanın SEM fotoğrafları.

6.5 Yapışma Testleri

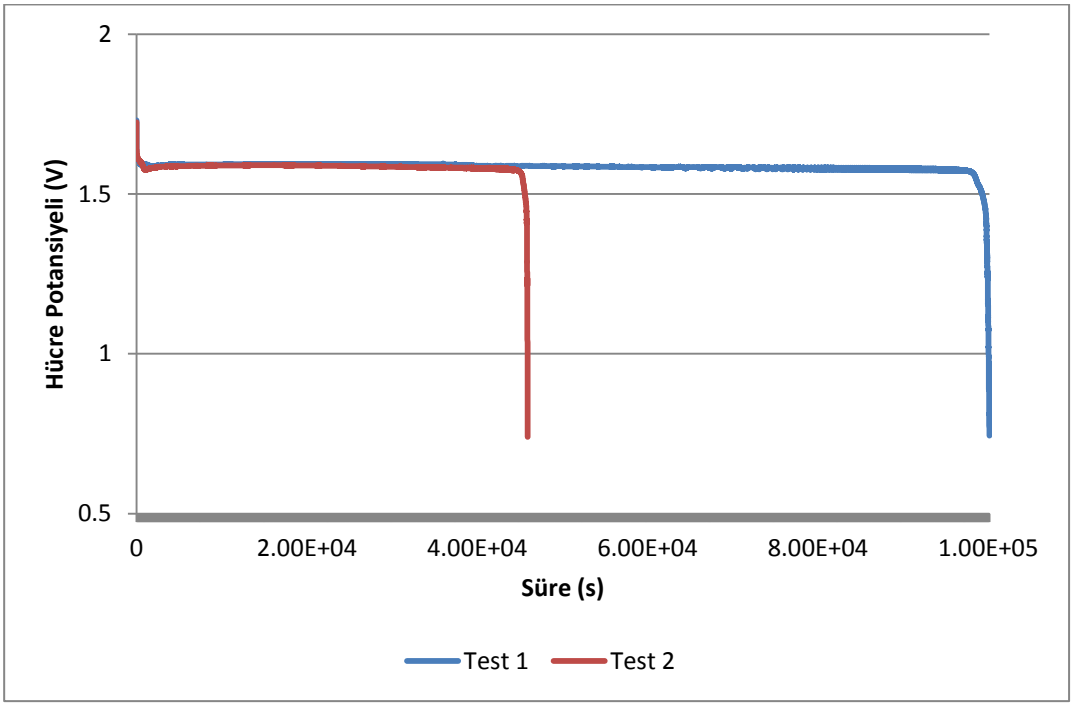
Üretilen gümüş oksit parçalar, pillerin çalışma ortamlarında karşılaşabilecekleri sarsıntılarda yüzeydeki oksit tabakasının göstereceği kararlılığın gözlenebilmesi için yapışma testlerine tabi tutulmuştur. Yapılan yapışma testlerinde etil alkol dolu bir beher içerisinde 1 saat süreyle 25 KHz'lik ultrasonik banyoda bekletilen parçada yalnızca %3'lük bir oksit kaybı yaşandığı hesaplanmıştır. Bu da elektrotların, çalışma şartlarında karşılaşabilecekleri sarsıntı etkilerine karşı dayanım gösterebildikleri şeklinde yorumlanmıştır.

6.6 Kapasite ve Pil Performans Testlerinin Sonuçları

Çalışmanın sonunda üretilen parçaların performanslarının belirlenmesi için kapasite hesabı ve pil performans testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 6 M'lık KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak kullanılan üretilen kompozit elektrotlardan biraz daha büyük Zn plakalar kullanılmış ve bu plakalara testler öncesinde zımparalama ve yüzey aktifleştirme ön işlemleri uygulanmıştır.

Düşük akımlı testlerde elde edilen veriler Gamry galvanometresi, yüksek akımlı çalışmalarda ise TGA CODA veri toplayıcı cihazlarıyla kayıt altına alınmıştır.

İlk olarak oluşturulan hücrelerin yük kapasiteleri belirlenmiştir. Bu amaçla 5 mA deşarj akımı ile gerçekleştirilen deneylerde oluşturulan pilin kesme potansiyeli olarak belirlenen 0,75 V'ye düşene dek çalıştığı toplam süre gözlenmiştir. Kapasite değeri, pile uygulanan deşarj akımı ile toplam deşarj sürenin çarpımı ile belirlenmiştir.



Şekil 6.15: 5 mA'lık deşarj koşullarında hücre potansiyeli-zaman eğrileri.

Şekil 6.15'de de görüldüğü gibi 5 mA'lık akım ile gerçekleştirilen deşarjlar 25-27 saat arasında sürmüştür ve elde edilen grafik klasik bir gümüş oksit - çinko pili deşarj grafiğidir. Pilin çalışma süresinde elbette ki parça üzerindeki gümüş oksit miktarının etkisi büyüktür. Her parçada aynı kapasite değerinin elde edilememesi parçalar üzerindeki oksit miktarının çeşitlilik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Ancak yine de ortalama olarak üretilen pil kapasitesi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır **(6.2)**.

$$5\ mA * 26\ saat = 130\ mAh \qquad \textbf{(6.2)}$$

130 mAh'lik kapasitenin hücreyi oluşturan her iki elektrottan reaksiyona giren aktif maddelerin kapasitelerinin toplamı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle üretilen parçaların bu kapasite değeri üzerindeki etkisinin ortaya konulması için matematiksel bir hesaba başvurulmuştur.

Anodik oksidasyon aşamasında parça üzerinde gümüşün divalent oksit şeklinde oksitlendiği analizler sonucunda ortaya konmuş olsa da, Şekil 6.15'den de görülebildiği gibi deşarj sırasında elde edilen potansiyel değeri 1,59 V civarındadır. Bu da deşarjın ilk anlarında daha kararsız bir yapı olan divalent oksidin monovalent okside dönüştüğünü ve deşarjın büyük kısmının monovalent oksit üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle gümüş oksitle kaplı parçanın kapasite değeri hesaplanırken denklem **(6.3)** dikkate alınmıştır.

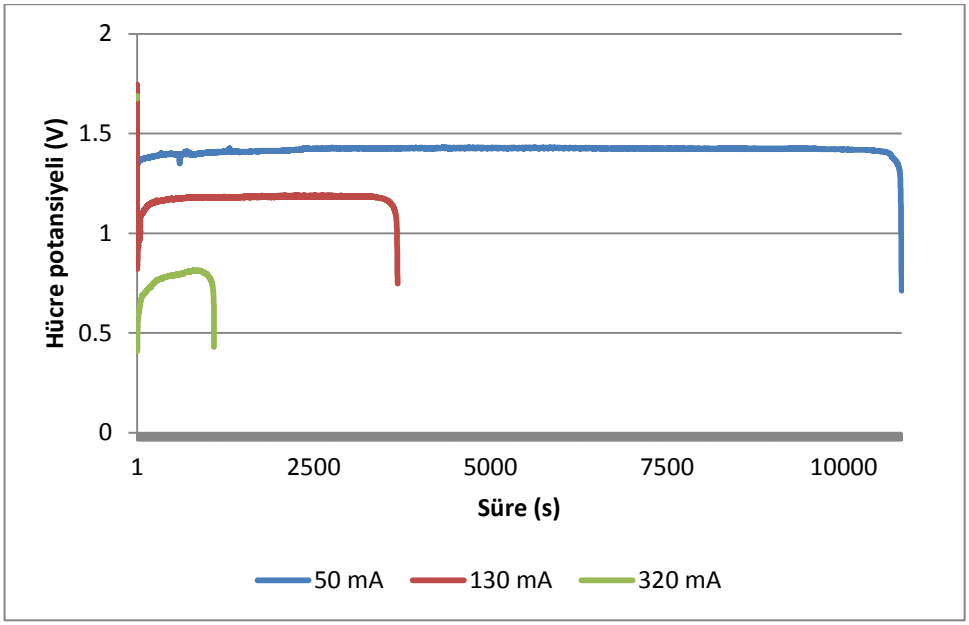
$$Ag_2O + Zn \rightarrow ZnO + 2Ag \qquad \textbf{(6.3)}$$

Yukarıdaki denklem 232 g Ag_2O ile 65,4 g Zn'nin reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ag_2O'nun 1 eşdeğer gramının 0,231 Ah, Zn'nin ise 0,82 Ah yük kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla birer mol aktif madde ile gerçekleşecek reaksiyon sonucunda oluşacak pilin teorik kapasitesi

$$(0{,}231 * 232) + (0{,}82 * 65{,}4) = 107{,}22\ Ah$$

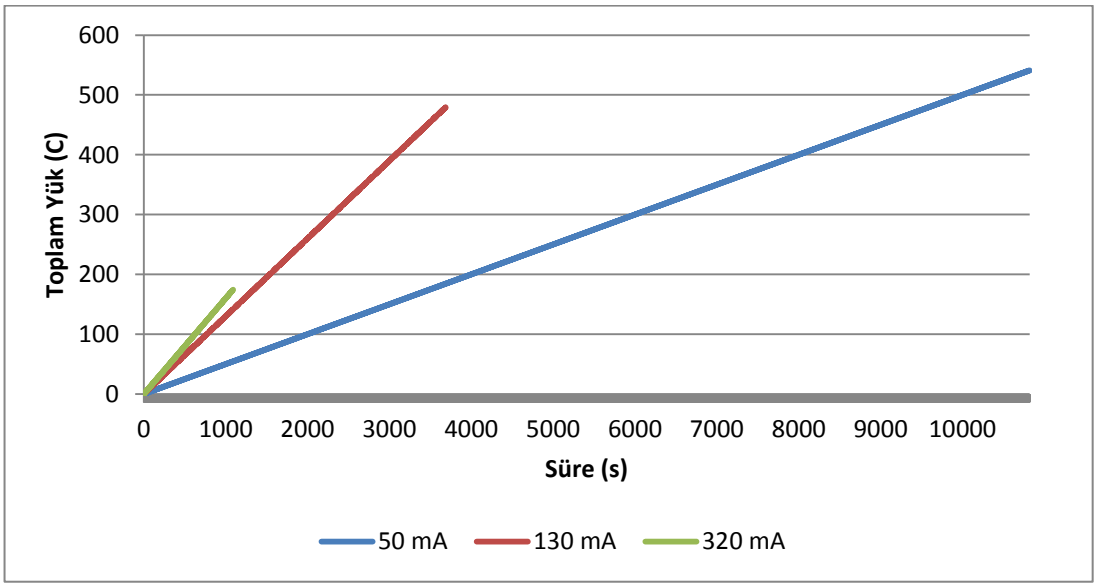
şeklinde hesaplanır. Buradan da görüldüğü gibi gümüş oksit aktif maddenin hücre kapasitesi üzerindeki etkisi neredeyse yarı yarıyadır. Bu nedenle çalışmamızda üretilen 130 mAh'lik pillerdeki 65 mAh'lik kapasitenin ürettiğimiz gümüş oksit/karbon kompozitlerine ait olduğu söylenebilir.

Kapasitesi hesaplanan parçaların çeşitli akım yüklemelerinde gösterecekleri yeterliliğin belirlenmesi açısından performans testleri uygulanmıştır. Düşük akım yüklemelerinin yanında, özellikle askeri alanlar ve uzay uygulamalarında çalışması beklenen bu pillerin çok yüksek akım yüklemelerindeki (5C) gösterdikleri performanslar irdelenmiştir. Bu deneyler sonucunda bazı deşarj akımlarında pillerin gösterdiği performans şekil 6.16'da gösterilmiştir.



Şekil 6.16: Çeşitli deşarj koşullarında hücre potansiyeli-zaman eğrileri.

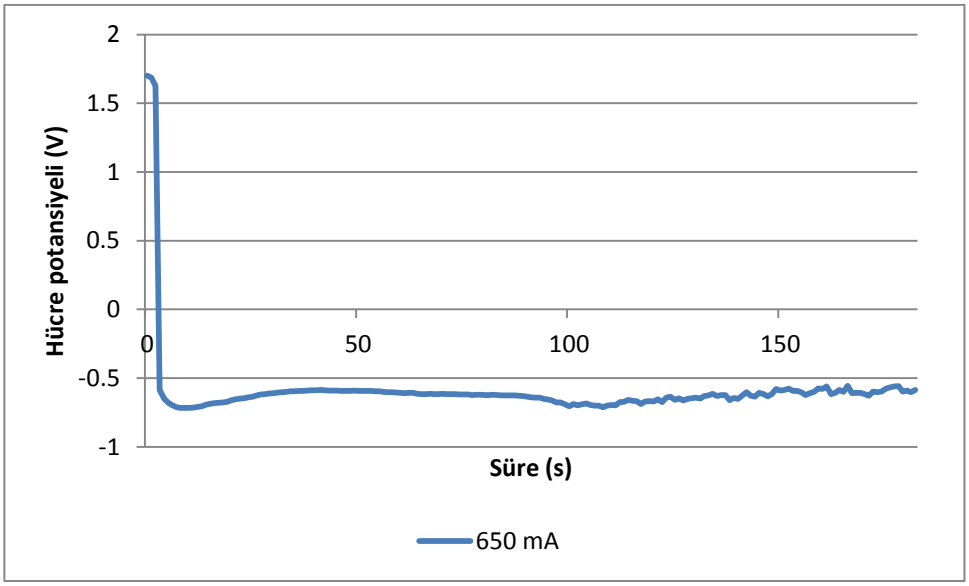
Şekil 6.16'da hücre potansiyelinin artan deşarj akımıyla birlikte düşüş gösterdiği görülebilmektedir. Bu beklenen durum, artan akıma bağlı olarak polarizasyon değerlerinin de artması sonucunda oluşur. Ancak görülmektedir ki kurulan sistem her iki akım değerinde de öngörülen süre zarfında çalışmaya devam etmiştir. Test süresince sistemlerin ürettikleri toplam yük miktarları şekil 6.17'de gösterilmiştir.



Şekil 6.17: Farklı deşarj koşullarında sistemlerin ürettiği yük miktarları.

Şekil 6.17'de görüldüğü gibi sistemlerin ürettikleri yük yoğunlukları çalışma sürelerine bağlı olarak akım miktarı arttıkça düşüş göstermektedir.

Farklı bir deney sisteminde gerçekleştirilmek durumunda kalınan 5C'lik deşarj rejimlerinde ise beklenilen sonuçlara erişilememiştir. Deneyler tekrarlı olarak gerçekleştirilse de bu denli yüksek akım koşullarında parçaların gerekli verimle çalışmadığı gözlenmiştir (şekil 6.18). Bunun nedeninin, bu denli yüksek akım yoğunluklarında karbon elyafların elektriksel iletim özelliklerinde bir değişim yaşanmış ve sistemin bu nedenle kilitlenmiş olabileceği düşünülmüştür. Öngörülen çalışma karakteristiğinin somut olarak sergilendiği uç deneyler 2,5C (320 mA) akım miktarlarında gerçekleştirilebilmiştir.



Şekil 6.18: 5C akım deşarjının hücre potansiyeli-zaman eğrisi.

Ortaya çıkan sonuçlar çalışmamızda üretilen gümüş oksit elektrotlar ile kurulan pillerin kapasitelerinin düğme pillerin kapasitesine yakın olduğunu göstermektedir. Üretilen gümüş oksit/karbon kompozit elektrotlarınınsa kapasiteleri yaklaşık 0,16 $Ah.g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak bu elektrotların kullanımı amaçlanan sahalar için uygulanabilir kabul edilmeleri için bu değer, ne yazık ki, yeterli değildir. Günümüzde kullanılan torpido pilleri, torpido modeline göre farklılık gösterseler de, 150-160 arası hücre ile kurulurlar ve bu hücrelerde 35-45 cm arasındaki çaplarla üretilmiş elektrotlar kullanılmaktadır ve toplam pil kapasitesi 120-130 Ah aralığındadır. Yapılan hesaplamalarda ürettiğimiz elektrotların bu düzeyde performans sağlayabilmeleri için karbon elyaf parça üzerinde biriktirilen gümüş miktarının 3 katına çıkarılması ve bu gümüşün tamamının oksitlenmesi gerektiği belirlenmiştir. Bu yönde iki deney gerçekleştirilmiştir. Ancak deneyler sonucunda istenen sonuçlara ulaşılamamıştır. Bundaki en önemli neden gümüş elektrolizi

sırasında gerçekleşen aşırı dendritik büyümelerin laboratuvar ortamında engellenememesi nedeniyle oluşan aşırı kırılgan kaplama yapısıdır. Bir diğer etmen ise oksidasyon veriminin düşüklüğü olmuştur. Çalışmada elde edilen sonuçlar baz alınarak bu parçaların oksidasyonunda, artan madde miktarıyla doğru orantılı olarak, 37 mA'lık akım kullanılmış ve süre 22 saat olarak belirlenmiştir. Ancak parçaların ağırlık ölçümleri yapıldığında ağırlık artışının önceki çalışmalardan daha öteye gidemediği görülmüştür. Ancak kısıtlı şartlar altında yapılan bu deneylerin daha geniş kapsamlı çalışmalar ile olumlu sonuçlanabileceği öngörülmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Çalışmamızda gümüş oksit – çinko pillerinde kullanılan gümüş oksit elektrotların geleneksel yöntemlerden farklı olarak metal kaplı karbon elyaf kompozit üretimi yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. Karbon elyafların gümüşle kaplanması aşamasında hedeflenen gümüş miktarının elde edilmesi için en uygun elektroliz parametrelerinin 5 $A.dm^{-2}$ akım yoğunluğu ve 15 dakika süre olduğu belirlenmiştir.

3. Gümüş kaplı elyaf parçaların anodik oksidasyonu sırasında literatürde verilen C/8 akım ve 22 saat oksidasyon süresi verileriyle gerçekleştirilen deneylerdeki oksidasyon veriminin, parçaların ağırlık ölçümleri ve oksitlenen tabakadaki gümüş miktarının atomik absorpsiyon yöntemiyle analizi sonucu, %80 civarında olduğu ortaya konmuştur.

4. Oksidasyon kademesinde yaşanan tabaka dökülmelerini bertaraf etmek amacıyla, oksidasyon parametrelerinde ve oksidasyon öncesi üretim kademelerinde yapılan değişiklerin oksidasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiş ancak ne oksidasyon akımında ve süresinde ve gümüş elektrolizi akım yoğunluğunda yapılan değişikliklerin, ne de parçaların preslenmesi ek işleminin oksidasyon verimini arttıracak etkiler göstermedikleri gözlenmiştir.

5. Parçalara uygulanan yapışma testleri ile elyaf mat parçaların üzerinde oluşturulan oksit tabakalarının çalışma ortamlarında karşılabilecekleri sarsıntı etkilerine karşı dayanıklı oldukları, 1 saat süreyle üzerlerine etki eden ultrasonik dalgalara rağmen yalnızca %3'lük ağırlık kaybı yaşamaları ile gösterilmiştir.

6. Üretilen parçaların katot olarak kullanıldıkları pil hücreleri oluşturularak, oluşturulan hücrelerin yük kapasitelerinin ortalama 130 mAh (0,16 $Ah.g^{-1}$) olduğu yapılan kapasite ölçümleri ile belirlenmiştir. Böylece ülkemizde ilk olarak gümüş oksit – çinko pillerinin laboratuvar ortamında üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapasite değeri, çalışma sonunda oluşturulan pillerin düğme pillere yakın kapasite değerine sahip olduğunu göstermektedir.

7. Kurulan pil hücrelerinin farklı akım miktarlarıyla deşarj performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerin sonunda pillerin 2,5C yüklemeye dek beklenen şekilde çalıştığı, ancak 5C ve 10C'lik aşırı yüklemelerde sistemin performans kaydetmekte başarısız olduğu gözlenmiştir. Bu netice, bu çalışma sonucunda üretilmiş gümüş oksit parçaların aşırı yükleme şartları olan torpido ve füze gibi uygulamalar için uygun olmadığı gerçeğini göstermektedir.

8. Üretilen kompozit katotların piyasada kullanılan torpido pillerinde çalışabilecek alternatif ürünler haline getirilmeleri için yüzeylerinde biriktirilen madde miktarının 3 katına çıkarılması gerektiği hesaplanmış, ancak ne yazık ki bu yönde yapılan çalışmalarda karşılan sıkıntılar nedeniyle öngörülen sonuçlara ulaşmak mümkün olmamıştır.

9. Katot üretiminde kullanılan altlık malzemesi olan karbon elyaflar, geleneksel üretimde kullanılan gümüş metal matrislerden daha hafif olmaları, büyük boyutlu pillerin ağırlıklarında oldukça önemli düşüşler sağlayabilir. Ayrıca elyaf yüzey alanın oldukça yüksek oluşu, eşit madde miktarının daha ince bir yapıda biriktirilmesini sağlayacağından aynı hacimde daha fazla hücre oluşturulması mümkün olmaktadır.

10. Gelecekte, laboratuvar şartlarında kısıtlı zaman içerisinde gerçekleştirilen bu çalışmanın üzerine eğilerek, özellikle yapışma verimliliğinin, parçaların aşırı yüklemelerdeki performanslarının ve parça yüzeyinde madde miktarının arttırılmasına yönelik çalışmalar yapmak mümkündür.

KAYNAKÇA

[1] BBC News. 27 Şubat 2003. [Alıntı Tarihi: 27 Şubat 2011.] http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/2804257.stm.

[2] **Pushparaj, Victor L. ve diğer.,** 2007. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *PNAS.*, Cilt 104, s. 13574–13577.

[3] **Vincent, C. A.,** 1997. Introduction. C. A. Vincent ve B. Scrosati [yazan]. *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources.* 2. sürüm. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1, s. 1-17.

[4] **Berndt, D.,** 2003. Electrochemical Energy Storage. H. A. Kiehne [dü.]. *Battery Technology Handbook.* 2. New York : Marcel Dekker Inc., s. 1-101.

[5] **Keithley, J. F.,** 1999. A Carefully Prepared Leg of a Dead Frog Twitches When Stimulated Electrically. *The Story of Electrical and Magnetic Measurements: From 500 BC to the 1940s.* New York : Wiley-IEEE Press, s. 49-51.

[6] **Vincent, C. A.,** 1997. Theoretical background. C. A. Vincent ve B. Scrosati [yazan]. *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources.* 2. sürüm. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2, s. 18-64.

[7] **Laughton, M. A., Barak, M., ve Inman, D.,** 2003. Batteries. M. A. Laughton ve D. F. Warne [dü.]. *Electrical Engineer's Reference Book.* 16. Oxford : Newnes, 29.

[8] **Linden, D.** 2001. Basic Concepts. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 1.

[9] **Hambitzer, G. ve diğer.** 1999. Thermodynamics and Mechanistics. J. O. Besenhard [dü.]. *Handbook of Battery Materials.* Weinheim : Wiley-VCH, s. 1-19.

[10] **Broadhead, J., ve Kuo, H. C.,** 2001. Electrochemical Principles and Reactions. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 2.

[11] **Linden, D.,** 2001. Factors Affecting Battery Performance. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 3.

[12] **Ciliberti, F., ve Wicelinski, S.,** 2001. Battery Standardization. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 4.

[13] **International Electrotechnical Commision.,** 2011. International Standard IEC 60086-5. 3. sürüm *Primary Batteries - Part 5: Safety of batteries with aqueous electrolyte* . [Uluslararası Standart].

[14] **Linden, D.,** 2001. Primary Batteries-Introduction. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 7.

[15] **Lazzari, M. ve Vincent, C. A.,** 1997. Primary aqueous electrolyte cells. C. A. Vincent ve B. Scrosati [yazan]. *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources.* 2. sürüm. Oxford : Butterworth-Heinemann, s. 65-105.

[16] **Dell, R. M. ve Rand, D. A. J.,** 2001. Zinc Primary Batteries. *Understanding Batteries.* Cornwall : The Royal Society of Chemistry, 5, s. 53-67.

[17] **Nishio, K. ve Furukawa, N.,** 1999. Practical Batteries. J. O. Besenhard [dü.]. *Handbook of Battery Materials.* Weinheim : Wiley-VCH, s. 19-58.

[18] **Scarr, R. F., Hunter, J. C., ve Slezak, P. J.,** 2001. Alkaline-Manganese Dioxide Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 10.

[19] **Spellman, P. J. ve diğer.,** 2001. Magnesium and Aluminum Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 9.

[20] **Sacrosati, B. ve van Schalkwijk, W. A.,** 2002. Introduction. *Advances in Lithium-Ion Batteries.* New York : Kluwer Academic Publishers.

[21] **Linden, D. ve Reddy, T. B.,** 2001. Lithium Batteries. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 14.

[22] Lithium Primary Batteries. 2001. R. M. Dell ve D. A.J. Rand [yazan]. *Understanding Batteries.* Cornwall : The Royal Society of Chemistry, 6.

[23] **Vincent, C. A.,** 1997. Primary lithium cells. C. A. Vincent ve B. Scrosati [dü.]. *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources.* 2. sürüm. Oxford : Butterworth-Heinemann, s. 106-117.

[24] **Technical Marketting Staff of Gates Energy Products, Inc.,** 1998. Sealed Lead-Acid Batteries. *Rechargable Batteries Application Handbook.* s.l. : Newnes, 2.5.

[25] **Salkind, A. J., Cannone, A. G. ve Trumbure, F. A.,** 2001. Lead-Acid Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 23.

[26] **Bonino, F. ve Vincent, C. A.,** 1997. Secondary alkaline cells. C. A. Vincent ve B. Scrosati [dü.]. *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources.* 2. sürüm. Oxford : Butterworth-Heinemann, 6.

[27] **Linden, D. ve Magnusen, D.,** 2001. Portable Sealed Nickel-Metal Hydride Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 29.

[28] **Reddy, T. B. ve Hossain, Sohrab.,** 2001. Rechargable Lithium Batteries (Ambient Temperature). D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 34.

[29] **Linden, D.,** 2001. Reserve Batteries-Introduction. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 16.

[30] **EG&G Technical Services, Inc.,** 2002. *Fuel Cell Handbook.* 6. sürüm. s.l. : U.S. Department of Energy.

[31] **Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968.,** 1971. Milestones in the Electrochemistry of Zinc-Silver Oxide Batteries. Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968 [yazan]. A. Fleischer ve J. J. Lander [dü.]. *Zinc-Silver Oxide Batteries.* s.l. Krieger Pub. Co., 1.

[32] **Taylor, J.,** 2008. News: Silver-zinc - the Battery of Past and Future. *Alternate Power.* [Alıntı Tarihi: 19 Nisan 2011.] http://alternate-power.org/silver-zinc-the-battery-of-the-past-and-future/.

[33] **Dueber, R.,** 2007, Temmuz. *ZPower Battery Web Sitesi.* [Alıntı Tarihi: 19 Nisan 2011.] http://www.zmp.com/pdf/ZP_WhitePaper_082207.pdf.

[34] **Megahed, S. A., Passaniti, J. ve Springstead, J. C.,** 2001. Silver Oxide Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Hadbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 12.

[35] **Falk, S. U. ve Fleischer, A.,** 1971. Sintered Silver Electrodes. Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968 [yazan]. A. Fleischer ve J. J. Lander [dü.]. *Zinc-Silver Oxide Batteries.* s.l. : Krieger Pub. Co., 14.

[36] **Huggins, R. A.,** 2009. Negative Electrodes in Aqueous Systems. *Advanced Batteries: Materials Science Aspects.* New York : Springer Science+Business Media, 10.

[37] **Keralla, J. A.,** 1971. Zinc Electrode Manufacture. Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968 [yazan]. A. Fleischer ve J. J. Lander [dü.]. *Zinc-Silver Oxide Batteries.* s.l. : Krieger Pub. Co., 13.

[38] **Karpinski, A. P., Schiffer, S. F. ve Karpinski, P. A.,** 2001. Silver Oxide Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 33.

[39] **Böhnstedt, W.,** 1999. Separators. J. O. Besenhard [dü.]. *Handbook of Battery Materials.* Weinheim : Wiley-VCH, 1999, 9, s. 286-287.

[40] **Arora, P. ve Zhang, Z. J.,** 2004. M. S. Whittingham, R. F. Saviell ve T. Zawodzinski [dü.]. *Battery Separators.* 10, s.l. : American Chemical Society Publications, Chemical Reviews, Cilt 104, s. 4419-4462.

[41] **Howard, P. L.,** 1971. Applications of Zinc-Silver Oxide Batteries. Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968 [yazan]. A. Fleischer ve J. J. Lander [dü.]. *Zinc-Silver Oxide Batteries.* s.l. : Krieger Pub. Co., 27.

[42] **Karpinski, A. P. ve diğer.,** 1999. *Silver-zinc: status of technology and applications.* s.l. : Elsevier, Journal of Power Sources, Cilt 80, s. 53-60. 0378-7753.

[43] **Murphy, F. G.,** 1971. Zinc-Silver Oxide Torpedo Batteries. Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968 [yazan]. A. Fleischer ve J. J. Lander [dü.]. *Zinc-Silver Oxide Batteries.* s.l. : Krieger Pub. Co., 29.

[44] **Salkind, A. J., Karpinski, A. P. ve Serenyi, J. R.,** 2009. Zinc-Silver. J. Garche ve C. K. Dyer [dü.]. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources.* Amsterdam : Academic Press, s. 513-523.

[45] **Dines, J. M. ve Morse, E. M.,** 2001. Zinc/Silver Oxide Reserve Batteries. D. Linden ve T. B. Reddy [dü.]. *Handbook of Batteries.* 3. sürüm. New York : McGraw-Hill, 18.

[46] **Giltner, L. J.,** 1995. Silver-Zinc Batteries in Marine Applications.. *Challenges of Our Changing Global Environment*. San Diego : MTS/IEEE. Cilt 3, s. 803-808. ISBN 0-933957-14-9.

[47] **Saft Specialty Battery Group.,** 2011. Silver-zinc (Ag-Zn) - Ag-Zn for combat torpedoes. http://www.saftbatteries.com/doc/Documents/defence/Cube769/DM2A1.4872504d-1781-4dd3-9e43-5b6277e175c5.pdf.

[48] **Crompton, T. R.,** 2000. Silver Batteries. *Battery Reference Book.* 3. sürüm. Oxford : Newnes, 52.

[49] **Bhaskara Rao, M. L., Anantharaman, R. N. ve Mathur, P. B.,** 1963. Production of Positive Plates For Silver Oxide-Zinc Batteries. *I&EC Production Research And Developement,* Cilt 2, s. 155-157.

[50] **Smith, D. F. ve diğer.,** 1997. New developments in very high rate silver oxide electrodes. *Journal of Power Sources,* Cilt 65, s. 47-52. s.l. : Elsevier. ISSN 0378-7753.

[51] **Liu, H. T., Xia, X. ve Guo, Z. P.,** 2002. A novel silver oxide electrode and its charge-discharge performance. *Journal of Applied Electrochemistry,* Cilt 32, s. 275-279. s.l. : Khwer Academic Publishers.

[52] **Ferrando, W. A.,** 1990. Fabrication of Composite Siver Electrodes for Secondary Batteries by AgNO3 Decomposition. *Proceeding of the 34th International Power Sources Symposium.* New Jersey : Institute of Electrical and Electronics Engineers. ISBN 0-87942-604-7.

[53] **Tanoue, K.,** 2010. *Battery Positive Electrode Material. US 7,695,866 B2* Amerika Birleşik Devletleri.

[54] **Smith, D. F. ve Gucinski, J. A.,** 1999. Synthetic silver oxide and mercury-free zinc electrodes for silver-zinc reserve batteries. *Journal of Power Sources,* Cilt 80, s. 66-71. s.l. : Elsevier, 1999. ISSN 0378-7753.

[55] **Zhang, X. G.,** 2006. Fibrous zinc anodes for high power batteries. *Journal of Power Sources,* Cilt 163, s. 591-597. s.l. : Elsevier. ISSN 0378-7753.

[56] **Mojtahedi, M. ve diğer.,** 2011. Effect of electrolysis condition of zinc powder production on zinc-silver oxide battery operation. *Energy Conversion and Management,* Cilt 52, s. 1876-1880. s.l. : Elsevier. ISSN 0196-8904.

[57] **Lewis, H. L. ve Johnson, W. R.,** 1996. Evaluation of Cellulose-Based Separators in Cycle and Wet Life Testing of Alkaline Rechargable Cells. *Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference,* Cilt 4, s. 2249-2251. Washington DC : Institute of Electrical and Electronics Engineers. ISBN 0-7803-3547-3.

[58] **Danko, T.,** 1996. Battery Separators with Improved Resistance to KOH Degradation. *Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference,* Cilt 4. Washington DC : Institute of Electrical and Electronics Engineers. ISBN 0-7803-3547-3 .

[59] **Danko, T. ve Sybeldon, A.,** 1997. Ionic Resistance Measurements of Battery Separators. *The Twelfth Annual Battery Conference on Application and Advances*. California : The Institute of Electrical and Electronics Engineers. 0-7803-3631-3.

[60] **Lewis, H. L. ve diğer.,** 1999. Alternative separation evaluations in model rechargeable silver-zinc cells. *Journal of Power Sources,* Cilt 80, s. 61-65. s.l. : Elsevier. ISSN 0378-7753.

[61] **Hariprakash, B., Martha, S. K. ve Shukla, A. K.,** 2003. Galvanostatic non-destructive characterization of alkaline silver-zinc cells. *Journal of Power Sources,* Cilt 117, s. 242-248. s.l. : Elsevier. ISSN 0378-7753.

[62] **Venkatraman, M. ve Van Zee, J. W.,** 2007. A model for the silver-zinc battery during high rates of discharge. *Journal of Power Sources,* Cilt 166, s. 537-548. s.l. : Elsevier. ISSN 0378-7753.

[63] **Shafiei, M. ve Alpas, A. T.,** 2010. Electrochemical Performance of a Tin-Coated Carbon Fibre Electrode for Rechargeable Lithium-Ion Batteries.Journal of Power Sources, Kabul edilmiş taslak. s.l. : Elsevier doi:10.1016/j.jpowsour.2011.04.053.

[64] **Park, S. J. ve Kim, B. J.,** 2005. A study on NO removal of activated carbon fibers with deposited silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science,* Cilt 282, s. 124-127. s.l. : Elsevier. ISSN 0021-9797.

[65]. **Berube, G. M. ve Banerjee, G.,** 2007. *Nanosized Silver Oxide Powder. US 7,201,888 B2* Amerika Birleşik Devletleri.

[66] **Kim, B. J. ve diğer.,** 2011. Effects of nickel coating thickness on electric properties of nickel/carbon hybrid fibers. *Surface & Coatings Technology,* 205, s. 3416-3421. s.l. : Elsevier, 2011.

[67] **Singh, B. B. ve Balasubramanian, M.,** 2009. Processing and properties of copper-coated carbon fibre reinforced aluminium alloy composites. *Journal of Materials Processing Technology,* 209. s.l. : Elsevier

[68] **Bakan, E.,** 2011, Ağustos. Elektrolitik Parlak Gümüş Kaplama Banyolarının Geliştirilmesi. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi. s.l. : İstanbul Teknik Üniversitesi.

[69] **Clarke, T. G. ve diğer.,** 1968. Oxidations involving silver. I. Kinetics of the anodic oxidation of silver in alkaline electrolytes. *Canadian Journal of Chemistry,* Cilt 46, 22, s. 3437-3442. s.l. : NRC Research Press. ISSN 0008-4042.

[70] **Dignam, M. J., Barrett, H. M. ve Nagy, G. D.,** 1969. Anodic behavior of silver in alkaline solutions. *Canadian Journal of Chemisty,* Cilt 47, 22, s. 4253-4266. s.l. : NRC Research Press. ISSN 0008-4042.

[71] **Sato, N. ve Shimizu, Y.,** 1973, Ağustos. Anodic oxide on silver in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, Cilt 18, 8, s. 567-570. s.l. : Pergamon Press

[72] **Nagy, G. D. ve Casey, E. J.,** 1971. Electrochemical Kinetics of Silver Oxide Electrodes. Symposium on Zinc-Silver Oxide Batteries Montreal 1968 [yazan]. A. Fleischer ve J. J. Lander [dü.]. *Zinc-Silver Oxide Batteries.* s.l. : Krieger Pub. Co., 11.

[73] **Vanleugenhaghe, C., Pourbaix, M. ve Van Rysselberghe, P.,** 1963. Argent. M. Pourbaix [yazan]. *Atlas D'équilibres Électrochimiques* . Paris : Gauthier-Villars & C, Éditeur-Imprimeur-Libraire, 14.2, s. 393-398.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad	**:** Utku Can VAROL
Doğum Yeri ve Tarihi	**:** 20.03.1986 - Kadıköy
Lisans Üniversite	**:** İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2008