

## Enerji depolamada yeni gelişme: vanadyum bataryaları

Ragıp Z. Fatih COŞKUN<sup>1</sup>

### 1. Giriş

İnsanoğlu her zaman enerjiye ihtiyaç duymuştur ve uzun yıllardan beri enerjiyi depolamaya çalışmaktadır. Antik medeniyetlerin buluntularında da batarya benzeri cihazların izlerine rastlanmaktadır. Mısır piramitlerinde (M.Ö.30'lar) hiyeroglif ve duvar resimlerinde “Dendera Ampulleri” olarak adlandırılan tahminen batarya ve ampule benzer çizimlerin olduğu keşfedilmiştir (Şekil 1). Bu çizimlere dair bilim insanları arasında; “kölelerin tuttuğu ışık yayan dev ampulleri anımsatan garip cihazlara güç vermek için kullanıldığını” düşünenler olmakla birlikte; “kendine ait bir heykel yaptıran firavunun heykele dokunanların parmaklarının çarpılmasını sağlamak için bu pilleri kullandığı ve bu sayede halkına kutsal olduğunu iddia ettiğini” söyleyenler de bulunmaktadır (Dendera Ampulleri, 2019).

Mısır'dakinden de eski bir batarya örneği 1936 yılında Bağdat yakınlarındaki arkeolojik kazılarda bulunan çömleklerdir (Şekil 2). Gizemini koruyan bu çömleklerin yaşları ise M.Ö.200'lü yıllara tarihlendirilmiştir. İçlerine dökülen asitli sıvıyla etkileşime giren kapaktaki metal çubuk sayesinde elektrik akımı ürettiği düşünülen bataryaların nerede ve neden kullanıldığı ise sırrını korumaktadır (İşte Dünya Tarihinin İlk Pili!, 2019).



Şekil 1- Mısır hiyerogliflerinde batarya ve ampul (URL1).

Modern anlamda ilk batarya İtalyan fizikçi Volta tarafından 1800'de keşfedilmiştir (Şekil 3). Bu batarya tuzlu su ile ıslatılmış karton disklerle ayrılmış bakır ve

çinko plakalardan oluşmuştur. Daha sonra 1834 yılında İngiliz Fizikçi Faraday hücrelerin bir enerji kaynağı olduğunu ve bunun bir kimyasal reaksiyon sonucu gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Electric Battery, 2001). Daha sonraki yıllar boyunca bataryalarda kullanılan metaller ve çözeltiler çeşitlenerek birbirinden farklı batarya tipleri ortaya çıkmıştır.

### 2. Batarya Çeşitleri

Bataryalar birincil ve ikincil diye sınıflandırılır. Birincil bataryalar; enerjisi bitene kadar kullanılmak ve kimyasal reaksiyonlar genellikle tersine çevrilemez olduğundan dolayı atılmak üzere tasarlanmıştır (geleneksel piller). Bu tür bataryalarda anot/katot olarak çinko, kurşun, demir, bakır, lityum, magnezyum, mangan gibi farklı elementlerin bileşikleri kullanılmaktadır.



Şekil 2- Bağdat yakınlarında bulunan, batarya olduğu düşünülen çömlek kesiti (URL2).

İkincil bataryalar; hücreye elektrik akımı verilerek kimyasal tepkimeleri tersine çevirebilmekte, orijinal kimyasal reaktanları (tepkimeye giren malzemeyi) yeniden üretebilmekte, böylece yeniden şarj edilip tekrar tekrar kullanılabilir. İkincil bataryalarda anot/katot olarak nikel, kadmiyum, gümüş, lityum, çinko bileşikleri kullanılmaktadır. Bu kadar çeşitli kimyevi maddelerle yapılan bataryalar arasındaki farklar; bataryaların kullanıldıkları yerlerin yanı sıra maliyet, enerji yoğunluğu, deşarj oranları, kapasite, toksik bileşen, çevresel tehlike gibi unsurlardan kaynaklanmaktadır (Electric Battery, 2001).

<sup>1</sup>Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Ankara.



Şekil 3- Volta pili (URL3).

### 3. Redoks Akış Bataryalarının Çalışma İlkesi

Redoks akış bataryası; arada bulunan bir membranın her iki yanındaki hücrelere, harici tanklardan pompalanan sıvılarda çözünmüş iki kimyasal bileşen tarafından oluşan kimyasal enerjinin sağlandığı elektrokimyasal hücre türüdür. İyon değişimi (elektrik akımının akışıyla birlikte), her iki sıvı kendi hücrelerinde devirdaim yaparken membran yüzeyi boyunca gerçekleşir. Hücrede bir veya daha fazla çözünmüş elektroaktif element içeren bir elektrolit bulunmaktadır. Elektroaktif elementler, bir elektrot reaksiyonunda yer alabilen veya elektrot üzerinde adsorbe olabilen çözelti içindeki elementlerdir. Bu yapı, hücrede kimyasal enerjiyi tersinir olarak doğrudan elektriğe dönüştüren bir yapı şeklinde tarif edilebilir. Elektrolit ise hücreye dışarıdaki başka tanklardan pompalanmaktadır. Akış bataryaları, elektrolit sıvısının değiştirilmesiyle hızla şarj edilebilmekte ve aynı zamanda yeniden şarj esnasında harcanan malzeme de geri kazanılabilmektedir. Elektrolit sıvısının değiştirilmesi, içten yanmalı motorlar için yakıtın yeniden doldurulmasına benzetilebilir. Birçok akış bataryasında düşük maliyet ve elektrik iletkenliği sebebiyle karbon keçeden yapılmış elektrotlar kullanılmaktadır. Ancak bu elektrotlar, pek çok redoks çiftine yönelik düşük doğal aktiviteleri nedeniyle güç yoğunluğunu bir şekilde sınırlamaktadır.

Akış bataryası, iyonik çözeltilerin (elektrolit) hücrenin dışında depolanması özelliğine sahip bir elektrokimyasal hücre olduğundan; üretilebilecek toplam elektrik miktarı, tanklardaki elektrolit hacmine bağlıdır. Geleneksel bataryalar ve akış hücreleri arasındaki temel fark; enerjinin geleneksel bataryalarda elektrot bünyesinde, akış hücrelerinde ise elektrolitte depolanmasıdır.

Akış bataryalarının inorganik akış ve organik akış bataryaları olmak üzere çeşitli tipleri geliştirilmiştir. Her kategorideki akış tasarımı, tam akışlı bataryalar, yarı akışlı bataryalar ve membransız akışlı bataryalar olarak da ayrıca sınıflandırılmaktadır.

Redoks akışlı bataryalar için muhtelif kimyasallar denenmiştir. Bu kimyasal çiftlere örnek şunlardır: hidrojen-lityum, brom-kalay, demir-titanyum, vanadyum -vanadyum, sodyum- potasyum, çinko-seryum, bazı organik bileşikler (Flow Battery, 2005).

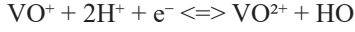
### 4. Vanadyum Redoks Akış Bataryasının (VRFB) Çalışma İlkesi

VRFB'nin çalışma ilkesi yukarıda genel hatları anlatılan akış bataryalarıyla benzer olup, vanadyum iyonlarının farklı oksidasyon durumlarını kullanarak enerjinin kimyasal olarak depolanması şeklinde izah edilebilir. Bu batarya teknolojisi, vanadyumun çözeltide dört farklı oksidasyon durumunda bulunma kabiliyetinden yararlanmaktadır. VRFB, bu özelliğiyle iki yerine sadece bir elektroaktif elemente sahiptir (Ragsdale, 2020).

VRFB, iki elektrolitin bir proton değişim membranı ile ayrıldığı güç hücresi grubundan oluşmaktadır. Burada kullanılan elektrotlar karbon bazlıdır (karbon keçe, karbon kumaş, karbon kağıt, grafit keçe). Her iki elektrolit de vanadyum esaslıdır. Pozitif yarı hücrelerdeki elektrolit  $VO^+$  ve  $VO^{2+}$  iyonları içerirken, negatif yarı hücrelerdeki elektrolit,  $V^{3+}$  ve  $V^{2+}$  iyonlarından oluşmaktadır. Elektrolitler, vanadyum pentoksitin ( $V_2O_5$ ) sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) içinde elektrolitik olarak çözülmesi gibi süreçleri de içeren çeşitli işlemlerle hazırlanabilmektedir.

Membran önemli bir bileşendir. En yaygın kullanılan membran malzemesi perflorlu sülfonik (organik) asittir. Vanadyum iyonları membrana nüfuz etme ve hücrenin dengesini bozma eğilimine sahiptir. Vanadyum akışlı bataryalarda, her iki yarı hücre de depolama tanklarına bağlanmaktadır. Böylece büyük elektrolit hacimleri sirküle edilebilmektedir.

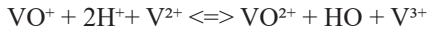
VRFB şarj edilirken; bataryanın pozitif terminalinden elektronlar çıktığında, pozitif yarı hücredeki  $VO^{2+}$  iyonları  $VO^+$  iyonlarına dönüşür. Benzer şekilde negatif yarı hücrede,  $V^{3+}$  iyonları  $V^{2+}$ 'ya dönüşürken elektron açığa çıkar. Deşarj sırasında bu işlem tersine çevrilir ve  $25^{\circ}C$ 'de 1,41 V'lık gerilime sahip bir devre meydana gelir. Pozitif elektrot (katot) yarı reaksiyonu;



negatif elektrot (anot) yarı reaksiyonu;



şeklinde gerçekleşir. Tam reaksiyon (soldan sağa: deşarj, sağdan sola: şarj) aşağıdaki şekildedir:



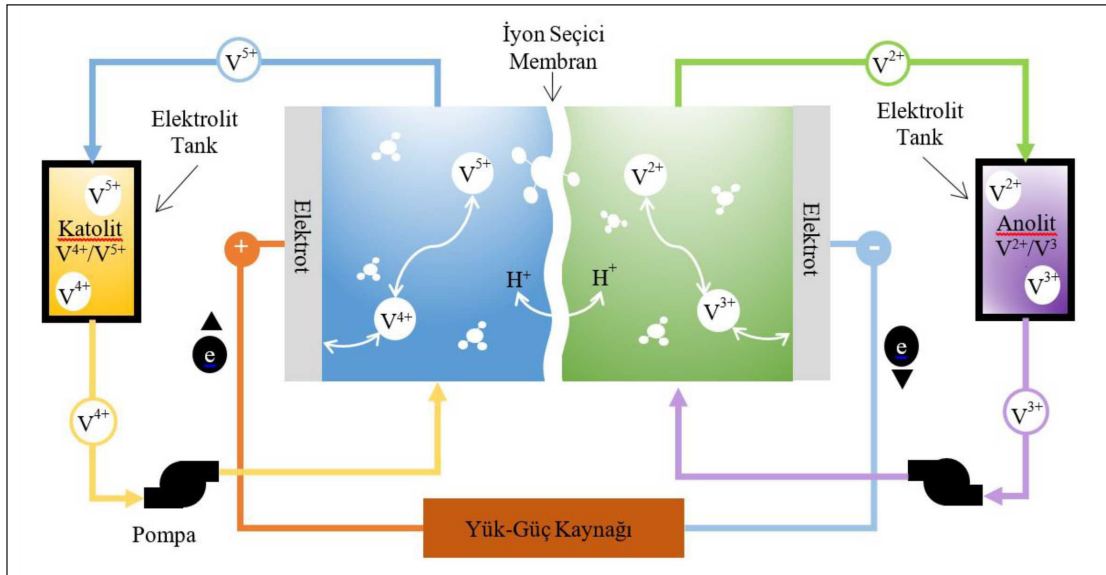
Yük nötrülüğünü korumak için elektrotlar arasında bir elektron transfer edildiğinde hücre membranından bir proton transfer edilmektedir (Vanadium Redox Battery, 2005) (Şekil 4).

## 5. Vanadyum Akış Bataryasının İcat Süreci

Vanadyum akış bataryası üzerine çalışmalar 1930'larda başlamış, 1970'ler boyunca NASA araştırmacıları da dahil olmak üzere pek çok araştırmacı tarafından olumlu bir gelişme elde edilemeden denemiştir (Ragsdale, 2020).

İlk vanadyum akış bataryası patenti, 1986'da Prof. Maria Skyllas-Kazacos (New South Wales Üniversitesi, Avustralya) tarafından alınmıştır. Teknolojinin ilk büyük ölçekli uygulaması 1995'te Mitsubishi ve Kashima-Kita Firmaları tarafından Japonya'daki bir elektrik santralinde yük dengelemesini sağlamak için kurulmuştur. Bu elektrik santralinde vanadyum açısından çok zengin olan Venezuela bitümünden yapılmış emülsiyondan oluşan bir yakıt kullanılmaktaydı. Bu yüzden, santral yetkilileri santralden çıkan çok büyük miktardaki vanadyum içerikli atık ürününü değerlendirme yollarını aramaktaydılar.

Akış bataryaları ile ilgili çalışmalar başka ülkelerde de aynı dönemlerde sürdürülmekteydi. Örneğin Japonya'da demir-krom akış bataryaları çalışmaları bulunmaktaydı. Diğer başka ülkelerde de farklı çözeltili karışımları üzerine çalışmalar yapılmasına ve literatürde vanadyumun kullanılabilirliğine dair bazı yayınların olmasına rağmen; vanadyum tercih edilmemekteydi. Çünkü daha önceki bilimsel çalışmalarda vanadyum redoks çiftlerinin tersinir olmadığı gösterilmişti. Prof. Skyllas-Kazacos kullandıkları elektrotu ince parlak bir şekilde cilalamak yerine kabaca aşındırılırsa iyi bir tersinirlik elde edilebileceğini buldu. Vanadyum için diğer bir engel ise; vanadyumun beş değerlikli (vanadyum pentoksit,  $V_2O_5$ ) bileşiklerinin çözünürlüğünün çok düşük olmasıydı. Vanadyumun beş değerlikli bileşiklerinin çözünürlüğü için birkaç farklı yol deneyen araştırmacı, ikinci bir buluş daha yapmış ve akış bataryalarında vanadyumun kullanımına



Şekil 4- Vanadyum redoks akış bataryası çalışma ilkesi (About Vanadium (2020)'deki şekil temel alınıp, bazı ilaveler yapılarak çizilmiştir.).

imkan sağlamıştır. Bu konuda çalışmalar hala devam etmektedir (Colthorpe, 2021).

## 6. VRFB'nin Üstünlükleri/Zayıflıkları

VRFB'nin üstünlükleri şöyledir:

- Vanadyum redoks pilinin ana avantajı, daha büyük elektrolit depolama tankları kullanarak çok büyük enerji kapasitesi sunabilmesi,

- Sıralı olarak kullanılması durumunda daha büyük depolama kapasitesine (MW ölçeğinde) sahip olması,

- 20 yılı aşkın kullanım ömrü,

- 35 bin kez şarj/deşarj özelliği (katı hal bataryalarında 4-5 bin iken),

- %100deşarj kabiliyeti (lityum veya sodyum bazlı katı bataryalardan daha fazladeşarj derinliğine sahiptir. Ayrıca lityum iyon bataryaları, şarj durumu %20'nin altında olduğu zamanlarda hasar görmektedir.),

- kWh başına düşük maliyet,

- Termal akış olmamasından dolayı yangın riskinin bulunmaması, dolayısıyla yüksek güvenliğe sahip olması,

- Geliştirilen yeni nesil solüsyonlarla pasif soğutmaya izin verdiğinden daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışması,

- Sistemin devreden çıkarılmasıyla vanadyumun tamamının tekrar kullanılabilmesi (Li-ion pillere göre %30 daha düşük karbon ayak izi),

- Kısa tepkime süresi (70 ms'den az),

- Kimyevi kirlenmenin olmaması,

- Hiçbir zararlı etki oluşturmaksızın uzun süre tamamen boşalmış olarak kalabilme özelliği,

- Elektrolitlerin kazara karıştırılması durumunda bile bataryanın kalıcı hasara uğramaması (elektrolit çözelti doğası gereği güvenli ve yanıcı değildir.) (Kelley vd., 2017) (About Vanadium, 2020) (Ragsdale, 2020).

Zayıflıkları ise şunlardır:

- Düşük enerji yoğunluğu (Yeteri miktarda enerji depolamak için büyük elektrolit depolarına ihtiyaç vardır.)

- Diğer endüstriyel elektrot işlemlerine kıyasla elektrotların ve membran ayırıcıların büyük olması ve maliyetleri artırması (Flow Battery, 2005).

- Elektrolit çözeltinin depolanması bataryayı hantallaştırdığından günümüzde yalnızca sabit uygulamalar için kullanışlı olması (Ragsdale, 2020).

## 7. Uygulama Alanları

VRFB büyük potansiyel kapasitesine sahip olması nedeniyle rüzgar ve güneş enerjisi üretim sistemlerinin düzensiz (veya değişken) çıktısını tamponlamak için uygun olabilmektedir (Şekil 5).

Kullanılmadığı zamanlarda düşükdeşarj olmaları ve az bakım gerektirmeleri sebebiyle uzun süreli batarya ihtiyacı olan askeri uygulamalar potansiyel uygulama alanı olarak görülmektedir.

Tepki süresinin hızlı olması sebebiyle kesintisiz güç kaynağı (UPS) olarak kurşun-asit akülerin veya jeneratörlerin yerini alabileceği düşünülmektedir. Hızlı tepki süresinin, frekans düzenlemesi için de uygun olduğu belirtilmektedir (Vanadium Redox Battery, 2005).

VRFB'nin değişik bir sürümü olan lityum, vanadyum, fosfat bazlı akış bataryaları, yüksek voltaj ürettiği ve yüksek enerji-ağırlık oranına sahip olduğundan önümüzdeki yıllarda elektrikli otomobillerde kullanımının mümkün olabileceği varsayılmaktadır.



Şekil 5- Vanadyum redoks akış bataryası sistemi (URL: <https://usvanadium.com/solving-the-technical-and-economic-challenges-to-reprocessing-vrfb-electrolyte/>).

Elektrik iletiminin zor olduğu adalar, büyük orman alanlarının içerisindeki yerleşim yerleri, yüksek rakımlardaki verici istasyonları gibi yerlerde kullanım imkanı sağlayacağı düşünülmektedir (Ragsdale, 2020).

## 8. Sonuçlar

Elektriğin küresel enerji tüketimindeki payı 1980’de %10 iken, 2020’de %20’ye yani iki katına çıkmıştır. 2050’ye kadar %40’ı geçmesi beklenmektedir. Aynı zamanda, yenilenebilir enerji, fosil yakıtların yerini hızla almaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının üretim esnasındaki değişkenliği, elektriğin üretildiği ve tüketildiği zamanlar arasındaki uyumsuzluk, günlük enerji akışını daha da kötüleştirmektedir. Her iki durumda sabit depolama ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Elektriğin “depolanması” diğer enerji kaynaklarından çok daha zordur. Elektrik enerjisini depolama, özellikle uzun süreli depolama (günde dört veya daha fazla şarjla), elektrik talebindeki büyümeyi desteklerken, karbon ayak izini azaltmaya dönük enerji geçişini sağlamak için gerekli görünmektedir.

Bloomberg New Energy Finance’a göre; küresel sabit enerji depolama tesislerinin 2018’den (17 GWh) 2040’a (2.850 GWh) kadar yaklaşık 168 kat büyüyeceği tahmin edilmektedir.

Batarya teknolojilerine yapılan yatırım da hızlanmakta olup Mercom Capital Group’un bildirdiğine göre; depolama şirketlerinin kurumsal finansmanı 2019’da 2,8 milyar dolardan 2020’de 6,6 milyar dolara ulaşmış, yani neredeyse %235’lik bir artışa denk gelmiştir. Batarya depolama şirketlerinin kurumsal finansmanı, 2020 yılının ilk çeyreğinde 244 milyon dolar iken 2021 yılının ilk çeyreğinde 4,7 milyar dolara ulaşmıştır. (About Vanadium, 2020).

Güney Afrika ve Kanada’da vanadyum üretimi ile atıklardan vanadyum geri kazanımı gibi konularda çalışmalar yapan firmaların arttığı ve bu yönde teşvik edildikleri bildirilmektedir. Yatırımcılara destek veren Londra merkezli araştırma şirketleri “Bu eğilimlerin ABD, Avrupa ve Çin’de aynı şekilde gelişmesiyle vanadyum arzında sıkıntı olabileceği” yönünde açıklama yapmışlardır.

Bu arada Almanya Münih merkezli bir girişim olan VoltStorage GmbH, evlere yönelik uygun maliyetli bir güneş enerjisi depolama çözümü için VRFB teknolojisini bir adım öteye taşıyacak bir patent aldıklarını belirtmişlerdir. Bunların yanı sıra, vanadyum redoks akış bataryaları çevreci bir teknoloji

olarak ilgi toplamaktadır (Ragsdale, 2020). Sonuçta vanadyum redoks akış bataryalarının 2030’lardan itibaren yaygınlaşacağı tahmin edilmektedir.

## Değerlenen Belgeler

About Vanadium 2020. 01.04.2022 tarihinde Bushveld Minerals: <https://www.bushveldminerals.com/about-vanadium/> adresinden alındı.

Colthorpe, A. 18.10.2021. Discovery and invention: How the vanadium flow battery story began. 01. 04. 2022 tarihinde Energy Storage: <https://www.energy-storage.news/discovery-and-invention-how-the-vanadium-flow-battery-story-began/> adresinden alındı.

Dendera Ampulleri 07.05.2019. 04. 12. 2022 tarihinde Vikipedi Özgür Ansiklopedi: [https://tr.wikipedia.org/wiki/Dendera\\_Ampulleri](https://tr.wikipedia.org/wiki/Dendera_Ampulleri) adresinden alındı.

Electric Battery 2001. 01.04.2022 tarihinde Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Electric\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_battery) adresinden alındı.

Flow Battery 2005. 01.05.2021 tarihinde Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Flow\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Flow_battery) adresinden alındı.

İşte Dünya Tarihinin İlk Pili! 04.05.2019. 01.03.2022 tarihinde CHIP Online: [https://www.chip.com.tr/haber/iste-dunya-tarihinin-ilk-pili\\_82095.html](https://www.chip.com.tr/haber/iste-dunya-tarihinin-ilk-pili_82095.html) adresinden alındı.

Kelley, K. D., Scott, C. T., Polyak, D. E., Kimball, B.E. 2017. Critical Mineral Resources of the United States Vanadium. 01 04, 2022 tarihinde U.S. Geological Survey: <https://pubs.usgs.gov/pp/1802/u/pp1802u.pdf> adresinden alındı.

Ragsdale, R. 20.05.2020. Vanadium fuels growing demand for VRFB. 01.06.2022 tarihinde Metal Tech News: <https://www.metaltechnews.com/story/2020/05/27/tech-metals/vanadium-fuels-growing-demand-for-vrfs/240.html> adresinden alındı.

URL1: <http://www.gizemligercekler.com/eski-misirda-elektrik-kullanimi/>.

URL2: <https://www.kozmikanafor.com/bagdat-pili-ve-gizem-fetisizmi/>.

URL3: [https://tr.wikipedia.org/wiki/Voltaik\\_pil](https://tr.wikipedia.org/wiki/Voltaik_pil).

Vanadium Redox Battery 2005. 01.06.2022 tarihinde Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium\\_redox\\_battery#cite\\_note-esnews-10](https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium_redox_battery#cite_note-esnews-10) adresinden alındı.