

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAKIT PİLİ SİSTEMLERİNDE VE AKIŞ BATARYALARINDA
KULLANILMAK ÜZERE İLERİ ENERJİ MALZEMELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE TEST EDİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Levent SEMİZ

Mikro ve Nano Teknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet SANKIR

HAZİRAN 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Doktora derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ
Anabilimdalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 121617002 numaralı Doktora Öğrencisi **Levent SEMİZ**'in ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YAKIT PİLİ SİSTEMLERİNDE VE AKIŞ BATARYALARINDA KULLANILMAK ÜZERE İLERİ ENERJİ MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEST EDİLMESİ**” başlıklı tezi **21.06.2016** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet SANKIR**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Eş Danışman : **Doç.Dr. Nurdan Demirci SANKIR**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU (Başkan)**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Prof. Dr. Derek K. BAKER
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Seha TİRKEŞ
Atılım Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, kaynakların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Levent SEMİZ

ÖZET

Doktora Tezi

YAKIT PİLİ SİSTEMLERİNDE VE AKIŞ BATARYALARINDA KULLANILMAK ÜZERE İLERİ ENERJİ MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEST EDİLMESİ

Levent SEMİZ

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nano Teknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet SANKIR

Tarih: Haziran 2016

Hidrojen üretimi ve enerji depolama, yenilenebilir enerji alanındaki en önemli iki konudur. Hidrojen gelecek vaat eden sıfır emisyonlu temiz enerji taşıyıcısıdır. Fakat hidrojenin ulaşım yakıtı olarak güvenli, verimli ve ucuz yerinde depolama konusu, yaygın kullanımı önündeki en önemli engeldir. Kriyojenik ve yüksek basınçlı kaplar gibi geleneksel hidrojen depolama teknikleri ihtiyacı karşılayamamaktadır. Diğer yandan, daha yüksek hidrojen yoğunluğuna sahip kimyasal hidrürler gelecek vaat eden katı hidrojen depolama adaylarıdır. Kimyasal hidrürlerden hidrojen üretiminde kullanılan iki ana metot hidroliz ve termolizdir. Termoliz termal enerjiye gereksinim duymakta ve hidroliz de yavaş kinetiğe sahip olmaktadır. Bu nedenle yüksek hidrojen üretim hızlarına ulaşmak için katalitik hidroliz en iyi yöntemdir. Bu konuda kataliz olarak değerli ve değerli olmayan metaller kullanılmaktadır. Değerli olmayan metallerin dayanımının çok düşük olması sebebiyle, değerli metaller bu konuda büyük önem taşır. Değerli metallerin maliyetleri ise yaygınlaşmalarının önündeki en büyük engeldir. Bu nedenle katalitik aktiviteleri artırılarak kullanılan miktarın

düşürülmesi, maliyet etkinlik açısından önem arz etmektedir. Bu amaçla, tez kapsamında alaşımlama-seçimli aşındırma yaklaşımı ile yüksek yüzey alanlı platin ve rutenyum katalizörler elde edilmesi hedeflenmiştir. İnce filmlerindeki platin miktarı yalnızca $44.0 \mu\text{g cm}^{-2}$ 'dir ve bu değer literatürdeki en düşük değerlerden biridir. Ayrıca bu ince filmler $130 \text{ L dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ hidrojen üretim hızı göstermiştir. Esnek alt taşlar üzerine uygulanabilmekte ve en az 25 saat süresince performansını korumaktadır. Bu yaklaşımla gözenekli toz katalizörlerin de elde edilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir. Tez çalışmasında ayrıca, proton iletken zarlar kullanılarak, asitlerden kontrollü proton iletimi ile kimyasal hidrürlerden yüksek hızda ve kararlı hidrojen üretilebileceği gösterilmiştir. Üretilen bu katalizsiz hidrojen üretim sistemi ile bir yakıt pili 300 saat boyunca çalıştırılmıştır. Tez çalışmalarının son bölümünde ise vanadyum redoks akış bataryaları üzerinde çalışılmıştır. Hidrojen anlık olarak kullanılabilen ve kimyasal hidrür olarak yüksek yoğunlukta saklanabilen bir yenilenebilir enerji taşıyıcısıdır. Diğer yandan, rüzgar ve güneş enerjisi ise şebeke enerjisine olan bağımlılığın azaltılmasında kullanılan yardımcı enerji üretim sistemleridir. Ayrıca, ihtiyaç duyulan enerji bu sistemlerin ürettiği enerjiden az olduğu durumda, fazla enerjinin depolanması gerektirir. Akış bataryaları rüzgar ve güneş enerjisinin depolanması konusunda en iyi alternatif olarak öne çıkmaktadır. Özellikle vanadyum redoks akış bataryaları anot ve katot elektroliti olarak aynı malzemenin kullanılması sayesinde büyük avantaja sahiptir. Kullanımlarının yaygınlaşmasındaki en büyük engel, hücre maliyetinin büyük kısmını oluşturan, ticari olarak kullanılmakta olan NafionTM zarları ve vanadyum elektrolitleridir. Ayrıca, NafionTM zarlar batarya kapasitesinin ciddi şekilde azalmasına yol açan yüksek vanadyum geçirgenliği yüzünden dezavantajlıdır. Hem maliyet etkinlik hem de batarya performansının artırılması amacıyla yakıt pillerinde de kendinin kanıtlamış doğrudan sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) zarları vanadyum redoks akış bataryalarında test edilmiştir. Doğrudan sülfonlama ile sonradan sülfonlamanın olumsuz etkileri ortadan kaldırılmıştır. Bu zarlar kullanılarak elde edilen bataryaların kulombik, voltaj ve enerji verimi performanslarının NafionTM kullanılan bataryalardan daha yüksek olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi, Kimyasal hidrür, Katalizörler, Platin, Rutenyum, Vanadyum redoks akış bataryası, Poli(arilen eter sülfon).

ABSTRACT

Doctor of Philosophy

ADVANCED ENERGY MATERIALS FOR FUEL CELL SYSTEMS AND FLOW BATTERIES

Levent SEMİZ

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nano Technology Science Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet SANKIR

Date: June 2016

Hydrogen production and energy storage are two major research fields in the renewable energy area. Hydrogen is a promising clean energy carrier with zero-emission. However, safe, efficient and cheap on-board storage of hydrogen as a transportation fuel is the most important obstacle for the widespread usage of hydrogen. Conventional hydrogen storage techniques such as cryogenic and high-pressure vessels do not supply the needs of required demand. On the other hand, chemical hydrides are promising solid hydrogen storage candidates for hydrogen energy having higher hydrogen density. Hydrolysis and thermolysis are two major methods to produce hydrogen from chemical hydrides. However, thermolysis requires thermal energy and hydrolysis has slower kinetics. Hence, catalytic hydrolysis is the best way in order to achieve higher hydrogen generation rates. Typically, precious and non-precious metals have been used as catalysts. Due to the lower durability of non-precious metals, precious metals are in great importance for this subject. Furthermore, price of precious metals is the biggest problem for their commercialization. Hence, decreasing the amount of use of these metals by increasing their catalytic activity is important in terms of cost-effectiveness. For this purpose, by alloying-dealloying approach, catalysts with higher surface area were

aimed within the scope of this thesis. Platinum amount in thin films are only about $44.0 \mu\text{g cm}^{-2}$ which is one of the smallest value in the literature. Moreover, very high hydrogen generation rates (up to $130 \text{ L min}^{-1} \text{ g}_{\text{catalyst}}^{-1}$) from these thin films was observed. These thin films could also be applied on flexible substrates and they retained their performances for more than 25 hours. It has been also showed that it is possible to produce porous powder catalysts with this approach. Besides this method, with the aid of controllable proton transfer, stable hydrogen generation with fast kinetics from chemical hydrides has been introduced by the use of proton conductive membranes especially used in fuel cells and flow batteries. A fuel cell was powered along 300 hours with this catalyst free hydrogen generation system. Hydrogen is a renewable energy carrier that can be used instantaneously and stored as chemical hydride with higher density. On the other hand, wind and solar powers are auxiliary energy generation systems used in order to decrease the dependency to grid energy. Moreover, when the energy demand is lower than the energy produced by these renewable energy resources especially at nights, they are in need of storage. Flow batteries have become prominent as one of the best alternative for storage of wind and solar powers. Especially, vanadium redox flow batteries (VRFB) have great advantage since same material is used as anolyte and catholyte during the VRFB's operation. The most important problem for the commercialization of these batteries is the use of commercially available NafionTM membranes and vanadium electrolytes which are the most expensive parts of the cell. Also, NafionTM membranes suffer from higher vanadium permeability which leads to a dramatic decay in capacity of the batteries. In order to increase cost-effectiveness and the battery performance, directly sulfonated poly(arylene ethersulfone) membranes which have been used in fuel cells are tested in vanadium redox flow batteries. Problems arising from post-sulfonation were prevented by direct sulfonation. Batteries assembled with these membranes showed higher coulombic, voltage and energy efficiencies than batteries assembled with NafionTM membranes.

Keywords: Hydrogen generation, Chemical hydride, Catalysts, Platinum, Ruthenium, Vanadium redox flow battery, Poly(arylene ethersulfone).

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Doç. Dr. Mehmet SANKIR 'a, Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR'a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nano Teknoloji Anabilim Dalı öğretim üyelerine, üstün başarı bursu ile beni ödüllendiren ve sağladığı araştırma olanakları için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne, TÜBİTAK'a (108T099, 112M474 ve 214M140 kodlu projeler) ve destekleriyle her zaman yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
KISALTMALAR	xv
SEMBOL LİSTESİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi	3
2.1.1 Değerli metaller.....	6
2.1.1.1 Toz değerli metaller	6
2.1.1.2 Destek yapı üzerine değerli metaller.....	6
2.1.1.3 Gözenekli yapılar	7
2.1.2 Değerli olmayan metaller	8
2.1.2.1 Değerli olmayan toz metaller	8
2.1.2.2 Destek yapı üzerine değerli olmayan metaller	8
2.1.2.3 Alaşımlar	9
2.1.3 Asit katalizörler	11
2.1.4 Kimyasal hidrürler kullanan hidrojen üretim kartuşları.....	11
2.2 Vanadyum Redoks Akış Bataryası	15
2.2.1 Vanadyum redoks akış bataryası çalışma prensibi.....	16
2.2.2 Vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan sülfonlanmış zarlar	18
2.2.2.1 Modifiye edilmiş Nafion™	18
2.2.2.2 Sülfonlanmış hidrokarbon zarlar	20
2.2.2.3 Gözenekli zarlar	27
2.2.3 Vanadyum redoks akış bataryası örnekleri	28
3. DENEYSEL	33
3.1 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi	33
3.1.1 Hidrojen ölçüm yöntemleri	33
3.1.1.1 Kütleli debi ölçerli hidrojen ölçüm sistemi.....	33
3.1.1.2 Su hacminin değişiminden yararlanılan hidrojen ölçüm sistemi	34
3.1.1.3 Derişim hücresi kullanan hidrojen üretim sistemi	34
3.1.1.4 Akış hücresi kullanan hidrojen ölçüm sistemi	35
3.1.2 Kimyasallar	38
3.1.3 Asimetrik zar hazırlanması	38
3.1.4 Kopolimer sentezi ve zar hazırlanması	39
3.1.5 Alaşımlama ve seçimli aşındırma	40
3.1.6 Nanoparçacık sentezi	40
3.1.7 Katalizörlerin karakterizasyonu	41
3.1.8 Zar özelliklerinin karakterizasyonu.....	41

3.1.9 Hesaplamalar	41
3.2 Vanadyum Redoks Akış Bataryası	42
3.2.1 Vanadyum redoks akış bataryası sistemi	42
3.2.2 Kimyasallar	44
3.2.3 Zarların hazırlanması	44
3.2.4 Zar özelliklerinin karakterizasyonu	44
3.2.5 Hesaplamalar	45
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1 Nanoçiçek Platin Filmlerden Hidrojen Üretimi	47
4.1.1 Hidroklorik asit derişimi ve seçimli aşındırma süresinin etkisi	51
4.1.2 Al saçtırma gücü ve ikili saçtırma süresinin etkisi	52
4.1.3 Alt taş etkisi ve katalizör sisteminin dayanıklılığı	52
4.2 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi İçin Nanogözenekli Platin ve Rutenyum Parçacıklar	57
4.3 Doğrudan İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarından Katalizörsüz Hidrojen Üretimi	65
4.3.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri	65
4.3.2 Hidrojen üretim performansı	67
4.4 Vanadyum Redoks Bataryalar İçin Doğrudan Kopolimerleştirilmiş İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Zarları	74
4.4.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri	74
4.4.2 VRAB performansı	75
4.5 İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarının Temel Zar Özelliklerinin Vanadyum Redoks Akış Bataryası Performansı Üzerindeki Etkisi	78
4.5.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri	78
4.5.2 VRAB performansı	81
4.6 Doğrudan Sülfonlanmış Tamamen Florlanmış Poli(arilen eter sülfon) (6FBPSH) Zarlarının İçsel Malzeme Özelliklerinin VRAB Performansı Üzerindeki Etkisi	87
4.6.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri	87
4.6.2 VRAB performansı	90
5. DEĞERLENDİRMELER	95
5.1 Nanoçiçek Platin Filmlerden Hidrojen Üretimi	95
5.2 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi İçin Nanogözenekli Platin ve Rutenyum Parçacıklar	95
5.3 Doğrudan İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarından Katalizörsüz Hidrojen Üretimi	96
5.4 Vanadyum Redoks Bataryalar İçin Doğrudan Kopolimerleştirilmiş İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Zarları	96
5.5 İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarının Temel Zar Özelliklerinin Vanadyum Redoks Akış Bataryası Performansı Üzerindeki Etkisi	97
5.6 Doğrudan Sülfonlanmış Tamamen Florlanmış Poli(arilen eter sülfon) (6FBPSH) Zarlarının İçsel Malzeme Özelliklerinin VRAB Performansı Üzerindeki Etkisi	97
6. GELECEK ÇALIŞMALAR	99
KAYNAKLAR	101
EKLER	123
ÖZGEÇMİŞ	129

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Farklı katalizör sistemlerine ait hidrojen üretim performansları	10
Şekil 2.2 : Üretilen mikroyerleşim	12
Şekil 2.3 : Sodyum bor hidrürden hidrojen üretim reaktörü ve katalizör sistemi.....	12
Şekil 2.4 : Hidrojen üretim sisteminin entegre edildiği yakıt pili ve insansız hava aracı.....	13
Şekil 2.5 : 3kWlık yakıt pilini besleyen dakikada 30 standart litre hidrojen gazı üretebilen sistem.....	14
Şekil 2.6 : 3kWlık yakıt pilini besleyen dakikada 30 standart litre hidrojen gazı üretebilen sistemin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.7 : Hidrojen üretim sistemi ve sistemle çalıştırılan araç.....	15
Şekil 2.8 : 120 L H ₂ dk ⁻¹ hidrojen üretim hızına sahip sistem	15
Şekil 2.9 : Vanadyum redoks akış bataryasının şematik gösterimi (a) ve standart bir akış bataryası iç bileşenleri (b)	17
Şekil 2.10 : (a) Nafion TM ,un kimyasal yapısı ve (b) hidratlaştırılmış Nafion TM ,un küme-ağ modeli.....	18
Şekil 2.11 : Nafion TM /amino-SiO ₂ hibrit zarların hazırlanmasının şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.12 : Nafion TM /organik kompozit zarların şematik gösterimi	20
Şekil 2.13 : Nafion TM ve SPEEK zarlarının faz ayrımı yapılarının şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.14 : Sonradan sülfonlama yöntemi için tipik bir prosedür.....	22
Şekil 2.15 : SPEEK/PTFE zarının hazırlanmasının şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.16 : SPEEK ve PAN arasındaki asit-baz etkileşiminin şematik gösterimi	24
Şekil 2.17 : SPEEK/GO kompozit zarın şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.18 : SPFEK kimyasal yapısı	26
Şekil 2.19 : PDDA/PSS ikili katmanlarının kendiliğinden katman katman biriktirilmesinin şematik gösterimi	26
Şekil 2.20 : Poli(SPAEK-PAEK) kopolimerinin tepkime şeması	26
Şekil 2.21 : PBI zarının VRAB'deki şematik gösterimi	28
Şekil 2.22 : PES/silika kompozit zarının üretim şeması	28
Şekil 2.23 : 250 kW güç üretebilen vanadyum redoks akış bataryası sistemi	29
Şekil 2.24 : 1.5 MW'lık vanadyum redoks akış bataryası	29
Şekil 2.25 : 4x2 (seri x paralel) konfigürasyonunda 8 adet 1 kW'lık yığın modülleriyle oluşturulmuş 10 kW sınıfı vanadyum redoks akış bataryası yığını	30
Şekil 2.26 : (a) 5 kW, 2 kWh ve (b) 0.5 MW, 1 MWh güç ve kapasiteli VRAB sistemleri	30
Şekil 2.27 : Cellcube FB 10/100 vanadyum redoks akış bataryası akış kanalları ve güç yığınları.....	31
Şekil 2.28 : Cellcube FB 10/100 'ün birlikte kullanıldığı sistemler ve uygulama alanları.....	31

Şekil 3.1 : Kütleli debi ölçerli hidrojen ölçüm sistemi.	33
Şekil 3.2 : Su hacminin değişiminden yararlanılan hidrojen ölçüm sistemi	34
Şekil 3.3 : Değişim hücresi kullanılan hidrojen üretim sistemi	35
Şekil 3.4 : a) Metot 1 ve 2, b) değişim hücresi (Metot 3) ve c) akış hücresi (Metot 4) kullanan hidrojen üretim sistemleri.....	37
Şekil 3.5 : (a) Vanadyum redoks akış bataryası sistemi ve (b) hücresi.....	43
Şekil 3.6 : Akış bataryası iç bileşenleri	44
Şekil 4.1 : Alaşım için kalibrasyon eğrisi	48
Şekil 4.2 : Eklemsi ve nanoçiçek morfolojisinin SEM görüntüleri: (a-c) sırasıyla 150, 300 ve 400 W'ta alaşımlanan örnekler. (d-f) seçimli aşındırılan örnekler. (g-i) seçimli aşındırılan ve NaBH ₄ ile işlem gören örnekler. (j-k) 300 W'ta asimetrik zar üzerine alaşımlanan, seçimli aşındırılan ve NaBH ₄ ile işlem gören örnekler	50
Şekil 4.3 : 5 dakika seçimli aşındırma için HCl derişiminin ve HCl derişimi kütleye %37 olduğu durumda seçimli aşındırma süresinin hidrojen üretim performansına etkisi (NaBH ₄ çözeltisinin derişimi ve besleme hızı sırasıyla kütleye %1.6 ve 10 ml dk ⁻¹ dir.)	51
Şekil 4.4 : Alüminyum saçtırma gücü ve ikili saçtırma süresinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi (HCl, NaBH ₄ derişimleri, seçimli aşındırma süresi ve besleme hızı sırasıyla kütleye %37, kütleye %1.6, 15 dakika ve 10 ml dk ⁻¹ dir.).....	53
Şekil 4.5 : Katalizör sistemlerinin dayanıklılığı (HCl, NaBH ₄ derişimleri, seçimli aşındırma süresi ve besleme hızı sırasıyla kütleye %37, kütleye %1.6, 15 dakika ve 10 ml dk ⁻¹ dir.).....	54
Şekil 4.6 : Katalizör sisteminin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	55
Şekil 4.7 : Hacim bazlı hidrojen üretim hızları	56
Şekil 4.8 : Enerji Araştırmaları Laboratuvarı'nda kullanılan (a) saçtırma cihazı ve (b) gerçekleştirilen kaplama örnekleri.....	56
Şekil 4.9 : Alüminyum saçtırma gücüyle hidrojen üretim hızlarındaki değişim	58
Şekil 4.10 : Alüminyum saçtırma gücüyle parçacık boyutlarındaki değişim	59
Şekil 4.11 : 50 W platin (a-e) / rutenyum (f-j) ve 200-400 W alüminyumdan üretilen alaşımlardan elde edilen parçacıkların SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.12 : 50 W platin/rutenyum ve 400 W alüminyum alaşımlarından elde edilen nanoparçacıkların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	61
Şekil 4.13 : 50 W platin (a, b) / rutenyum (c, d) ve 400 W alüminyumdan üretilen alaşımlardan elde edilen nanoparçacıkların TEM görüntüleri	62
Şekil 4.14 : Hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi ve ln hız'a karşı 1/T grafığı	64
Şekil 4.15 : (a, f) BPSH 25, (b, e) BPSH 35 ve (c, d) BPSH 45'in sırasıyla ¹ H-NMR ve FTIR spektrumları.....	66
Şekil 4.16 : Üç farklı yaklaşımın hidrojen üretim hızları (Metot 1-3 için asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.65 ve 1.60 M'dir)	69
Şekil 4.17 : (a) Asit türü ve derişiminin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi. (b) Proton iletkenliğinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi ((a) ve (b) için asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.6 M'dir)...	70
Şekil 4.18 : (a) BPSH45, N212 TM ve NaBH ₄ 'ün kendiliğinden hidrolizinin hidrojen üretim hızları. (b) N212 TM ve BPSH45'in normalize edilmiş hidrojen üretim hızları ((a) ve (b) için asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.6 M'dir).....	72

Şekil 4.19 : (a) Derişim (asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.6 M'dır) ve (b) akış hücresi için (asit ve sodyum bor hidrür derişimleri 1.0 M'dır) uzun süreli hidrojen üretim testleri.....	73
Şekil 4.20 : BPSH35'in (a) FT-IR ve (b) ¹ H-NMR spektrumları	74
Şekil 4.21 : BPSH 35 ile montajlanmış vanadyum redoks bataryaların 20 mA cm ⁻² , (b) 40 mA cm ⁻² , (c) 60 mA cm ⁻² ve (b) 80 mA cm ⁻² 'deki şarj-deşarj eğrileri.....	76
Şekil 4.22 : BPSH 35 ile montajlanmış vanadyum redoks bataryaların (a) kulombik, (b) voltaj ve (c) enerji verimleri	77
Şekil 4.23 : (a) BPSH 25, (b) BPSH 35 ve (c) BPSH 45'in kimyasal yapıları ve ¹ H-NMR spektrumları	79
Şekil 4.24 : (a) BPSH 25, (b) BPSH 35 ve (c) BPSH 45'in FTIR spektrumları.....	80
Şekil 4.25 : BPSH 25 monte edilmiş vanadyum redoks akış bataryasının 80 mA cm ⁻² akım yoğunluğundaki şarj vedeşarj eğrisi. Noktalı çizgi konvansiyoneldeşarj eğrisini göstermektedir. Gecikme bölgesi voltajdaki dalgalanmaların meydana geldiği alanı belirtmektedir	82
Şekil 4.26 : BPSH 25, 35 ve 45 monte edilmiş vanadyum redoks akış bataryalarının (a) 20 mA cm ⁻² , (b) 40 mA cm ⁻² , (c) 60 mA cm ⁻² ve (d) 80 mA cm ⁻² akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri	83
Şekil 4.27 : BPSH 25, BPSH 35, BPSH 45 ve N212 TM monte edilmiş vanadyum akış bataryalarının (a) kulombik, (b) voltaj ve (c) enerji verimleri.....	84
Şekil 4.28 : BPSH 25, BPSH 35, BPSH 45 ve N212 TM monte edilmiş vanadyum akış bataryalarının OCV değerlerinin zamanla değişimi	86
Şekil 4.29 : BPSH 25, BPSH 35, BPSH 45 ve N212 TM zarlalarının seçicilik değerleri.....	86
Şekil 4.30 : 6FBPSH'in kimyasal yapısı.....	87
Şekil 4.31 : (a) 6FBPSH 25, (b) 6FBPSH 35 ve (c) 6FBPSH 45'in ¹ H-NMR spektrumları.....	88
Şekil 4.32 : 6FBPSH 25, 6FBPSH 35 ve 6FBPSH 45'in FTIR spektrumları.....	89
Şekil 4.33 : 6FBPSH ve N212 TM zarlaları ile üretilen VRABlerin farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri	91
Şekil 4.34 : 6FBPSH ve N212 TM zarlaları ile üretilen VRABlerin farklı akım yoğunluklarındaki (a) kulombik, (b) voltaj ve (c) enerji verimleri.....	93
Şekil 4.35 : 6FBPSH ve N212 TM zarlalarının seçicilik değerleri.....	94
Şekil 4.36 : V ⁺⁵ çözeltisi içerisinde bekletilen 6FBPSH 35, BPSH 35 ve N212 TM zarlalarının 50 gün sonraki görüntüsü.....	94

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Hidrojen Depolama Sistemleri; Kompleks kimyasal hidrürlerin en başarılı depolama sistemi olduğunu göstermektedir.	3
Çizelge 4.1 : Nanogözenekli ince film kaplamaların EDX analizi	48
Çizelge 4.2 : Değişen alüminyum saçtırma güçlerine sahip platin/rutenyum-alüminyum alaşımların seçimli aşındırılmasından sonra elde edilen nanoparçacıkların EDX analiz sonuçları.	58
Çizelge 4.3 : BPSH serisi and N212 TM , nin temel zar özellikleri (Zarların kalınlık ve alanları sırasıyla 50 µm ve 8.4 cm ² , dir).	67
Çizelge 4.4 : BPSH 35 ve N212 TM , nin temel zar özellikleri.	75
Çizelge 4.5 : BPSH serisi ve N212 TM , nin temel zar özellikleri.	81
Çizelge 4.6 : 6FBPSH serisi ve N212 TM , nin temel zar özellikleri.	90

KISALTMALAR

BPSH	: Poli(arilen eter sülfon)
VRAB	: Vanadyum redoks akış bataryası
IEC	: İyon değişken kapasite
IV	: İçsel viskozite
CE	: Kulombik verim
VE	: Voltaj verimi
EE	: Enerji verimi
BET	: Brunauer–Emmett–Teller



SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
σ	Proton iletkenliği
d	Kalınlık
R	Empedans spektroskopisinden elde edilen direnç
A	Yüzey alanı
P	VO^{+2} geçirgenliği
Φ	Zar seçiciliği

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların azalması ve sera gazı emisyonlarının uzun vadeli çevresel etkileri, hidrokarbon yakıtlardan yenilenebilir, çevreci ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına geçişi zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji teknolojileri son yıllarda bilimsel ve kamusal ilgiyi üzerlerine çekmiştir (Wang, 2013). Sıfır emisyonlu enerji sağlayan hidrojen ise geleceği en parlak enerji taşıyıcılarından biridir. Enerji kaynağı olarak görev yapabilmekte ve çeşitli uygulama alanlarındaki enerji ihtiyacını karşılama amacıyla özellikle yakıt pillerinde kullanılabilir. Yakıt pilleri hidrojenle saklı olan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yüksek verimli ve sıfır emisyonlu enerji üreteçleridir. Yakıt pillerinin ürettikleri enerji, beslenen hidrojen miktarıyla orantılıdır. Bu nedenle sürekli ve yüksek oranda hidrojen beslemesine ihtiyaç duymaktadırlar. Fakat, kriyojenik ve yüksek basınç tanklarını da içeren şu anki konvansiyonel hidrojen depolama ve besleme teknolojileri güvenli, etkili ve ucuz yerleşik hidrojen depolama konusunda problemlere sahiptir. Bu nedenle, farklı hidrojen besleme yöntemleri gerekmektedir. Bu yöntemlerin de sürekli ve yüksek hızda hidrojen sağlama özelliklerine sahip olması gerekmektedir (Sankir, 2014, 2015).

Hidrojen enerjisinin yanında, güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları düşük kalite elektrik çıkışına sahiptir ve bu da şebeke kullanımlarında kararlılıklarını olumsuz etkilemektedir. Enerji depolama teknikleri bu problemlerin çözümünde önemli rol oynamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte kullanıldığında, üretilen elektriğin kararlılığını ve kalitesini arttırabilmektedirler. Performans gereksinimleri ve maliyetleri düşünüldüğünde elektrokimyasal şarj edilebilir bataryalar en uygun seçenek olarak ön plana çıkmaktadır. Ayrıca jeografik olarak sınırlandırmaları olmaması, herhangi bir yere uygulanabilmeleri, güç ve kapasite konusunda çok geniş aralıklara sahip olabilmeleri, hızlı tepki süreleri, çevresel olarak güvenli olmaları, esnek dizayna sahip, yüksek verimli ve uzun ömürlü olmaları avantajlarına sahiptirler. Akış bataryaları arasında vanadyum redoks akış bataryası (VRAB), her iki yarı hücrede de aynı elementin kullanılması sayesinde

çapraz geçişlerden kaynaklanan iki yarı hücre elektrolitlerinin kontaminasyonu engellenmiş olmaktadır. Bu sayede büyük ölçekli uygulamalar için çok uygun bir teknoloji olmakta ve yüksek enerji verimliliği, düşük kapital ve ömür döngüsü maliyetleri ile diğer teknolojilere üstünlük sağlamaktadır (Ding, 2013; Kear, 2012). VRABlerde hücre performansı üzerindeki en önemli ve en pahalı bileşen zardır. Bu nedenle maliyet etkin, yüksek iyon seçiciliği, iyonik iletkenlik, kimyasal ve mekanik dayanım özelliklerine sahip olmalıdır. (Leung, 2013; Kim, 2010; Wang, 2013).

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı;

Kimyasal hidrürlerden hidrojen elde edilmesi konusunda;

- Yeni katalizör morfolojileri geliştirmek ve üretmek,
- Değerli metal kullanmayan (katalizörsüz) iyonomerik sistemler geliştirmek,
- Katalitik yüzey alanını arttıracak (dolayısıyla katalitik aktiviteyi arttıracak) etkin katalizör montaj yöntemleri geliştirmek,
- Katalizör sistemlerini optimize ederek yüksek kinetikli hidrojen üretmek
- Elektrik ihtiyacını karşılamada kullanılan hidrojen yakıt pillerine hidrojen besleyici sistem olarak kullanılmak üzere optimize etmek,

Vanadyum redoks akış bataryalarında kullanılmak üzere;

- Literatürdeki sonradan sülfonlanma yönteminden farklı olarak ilk kez doğrudan sülfonlama yöntemiyle üretilecek sülfonlanmış sistemlerin VRAB performanslarının test edilmesi,
- Kullanılacak zarların temel zar özellikleri (su tutma, proton iletkenliği, vanadyum geçirgenliği, iyon değiştirme kapasitesi, kalınlık vb.) ile VRAB performansları arasındaki ilişkinin incelenmesi ve dolayısıyla yapı-özellik-performans ilişkilerinin kurulması,

olarak özetlenebilir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi

Hidrojen, sıfır emisyonlu enerji sağlaması sebebiyle geleceği en parlak temiz enerji taşıyıcılarından biridir. Hidrojenin ulaşım yakıtı olarak yaygın kullanımının önündeki engellerden bir tanesi ve kriyojenik ve yüksek basınç tanklarını da içeren şu anki konvansiyonel hidrojen depolama teknolojilerinde eksik olan onun güvenli, etkili ve ucuz yerleşik depolama problemidir.

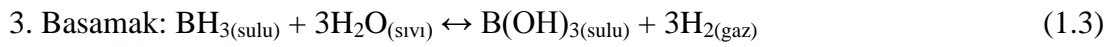
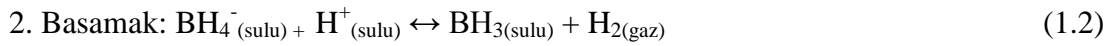
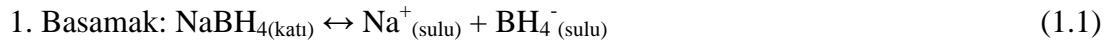
Hidrojen üretmek ve depolamak konusunda yapılan çalışmalara bakıldığında kullanılan sistemlerin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki çizelgede verilmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 : Hidrojen Depolama Sistemleri; Kompleks kimyasal hidrürlerin en başarılı depolama sistemi olduğunu göstermektedir (Semiz, 2012).

Tip	Avantaj	Dezavantaj
Sıvılaştırılmış veya sıkıştırılmış hidrojen	Doğrudan kullanım	Düşük kütleli hidrojen yoğunluğu, düşük volumetrik hidrojen yoğunluğu, düşük hidrojen kinetiği
Metal Hidrür	Yüksek volumetrik hidrojen yoğunluğu	Düşük kütleli hidrojen yoğunluğu, düşük hidrojen kinetiği
Organik Bileşikler	Yüksek volumetrik hidrojen yoğunluğu	Fosil yakıtı bağımlılık devam ediyor.
(Kompleks) Kimyasal hidrürler	Yüksek volumetrik hidrojen yoğunluğu Yüksek kütleli hidrojen yoğunluğu	Yapı-özellik-performans ilişkilerinin yeterince iyi bilinmemesi

Kimyasal hidrürler hidrojeni katı olarak depolama kapasiteleri bakımından bu konuda büyük gelecek vaat etmektedir (Sankir, 2014; Chen, 2008; Jena, 2011).

Kimyasal hidrürler arasında bor hidrürler en yüksek hacimsel ve kütleli hidrojen yoğunluğuna sahiptir (Moussa, 2013). Kimyasal hidrürlerden hidrojen üretimi konusundaki iki ana metot hidroliz ve termalidir (Basu, 2010). Termalizi ekstra enerji gerektirmesi sebebiyle maliyet etkin olmamakla birlikte daha kompleks uygulamalara gereksinim duymaktadır. Hidroliz ise çok düşük kinetiğe sahiptir. Aşağıda su eklendiğinde sodyum bor hidrürün kendiliğinden hidroliz tepkime basamakları verilmiştir (Brack, 2015; Retnamma, 2011):



Bazı ortamdaki proton miktarındaki düşüş 2. basamaktaki kendiliğinden hidrolizi çok daha zor bir hale getirir ve bu nedenle hidrojen üretimi yavaşlar. Homojen asit katalizörler proton miktarını arttırdıkları için hidroliz tepkimesini hızlandırırlar. Heterojen katalizörler ise aktivasyon enerjisini düşürerek hidrojen üretimini arttırırlar (Brack, 2015).

Hidroliz çok yavaş kinetiğe sahip olması sebebiyle yüksek üretim hızlarına ulaşmada katalitik hidroliz kullanılabilir (Deshpande, 2010). Etkin hidroliz tepkimesi yalnızca kimyasal hidrürler belirli katalizörlerle etkileşim içerisinde olduğunda meydana gelir. Rutenyum (Ru), platin (Pt), nikel (Ni), paladyum (Pd), kobalt (Co), Ni-B, Co-B, Ni-Co-B, karbon nanotüpler (CNT) ve grafen bu tür katalizörlere örnek olarak sayılabilir (Sankir, 2015; Guo, 2012, 2013; Huang, 2008; Li, 2013; Chandra, 2007; Xu, 2006; Dai, 2008; Yang, 2013). Bunun yanı sıra, geniş ölçüde Proton Değişken Zarlı Yakıt Pilleri (PEMFCs) için kullanılan, karbon üzerine desteklenmiş platin (Pt/C) de hidrojen gazı üretimi için uygundur (Boran, 2013). Değerli metal katalizörler maliyetliken demir, nikel ve kobaltdan elde edilen metal ve alaşım katalizörler daha az maliyetlidir. Bu nedenle araştırmacılar hidrojen üretimini daha ucuz maliyetli hale getirebilmek için değerli metal katalizörleri ucuz malzemelerle değiştirmeye çalışmaktadırlar. Diğer yandan, hidrojen gazı üretim hızı ölçümü bu katalitik sistemlerde çok önemli bir konudur. İlginç biçimde hidrojen üretim hızı

birçok farklı şekilde rapor edilmektedir. Bu yollardan biri hidrojen üretimi süresince hidrojen hacminin ya da molünün ml dk^{-1} , L sa^{-1} , L gün^{-1} , $\text{m}^3 \text{sa}^{-1}$, mol dk^{-1} gibi rapor edilmesidir (Guo, 2012, 2013; Huang, 2008; Li, 2013; Chandra, 2007; Xu, 2006; Dai, 2008, 2010, 2011; Yang, 2013; Boran, 2013; Liang, 2010; Zhuang, 2013; Delmas; 2011; Sankir, 2014). Diğeri ise hidrojen kütle akış hızının kütle akış ölçer ile anlık olarak ölçülmesidir. Fakat çalışmaların çoğunda raporlanan hidrojen üretim hızı gram katalizör ile normalize edilmiştir ve $\text{L dk}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ ya da $\text{mol dk}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ olarak raporlanmıştır. Fakat katalitik aktivite katalizör miktarıyla doğrudan olarak orantılı olmayan ama ilişkili olan aktif yüzey alanının bir fonksiyonu olduğu için, bu raporlama yöntemi katalitik aktiviteyi tanımlamak için geçerli bir yol değildir (Sankir, 2014).

Katalizörün hidrojen üretimi için performansı çeşitli kriterlerle daha iyi tanımlanabilir. Bunlar katalizörün verimliliği, kararlılığı ve geri kazanımıdır. Bu nedenle yüksek oranda kararlı ve kinetik olarak kendiliğinden gerçekleşen katalizörler yoğun ölçüde tercih edilmektedir. Hidrojen üretim alanında herhangi bir katalizör ilk kullanımında kinetik olarak genellikle daha hızlı çalışır. Ardından büyük ihtimalle katalizörün başka kimyasallara bozunması nedeniyle hidrojen üretim hızı kararlı hale gelip daha düşük değerde seyrederek ya da katalitik aktivite kötüleşir ve hatta durabilir (Li, 2013; Chinnappan, 2012; Ocon, 2013). İkinci durum genellikle soy olmayan katalizörler için beklenmektedir. Bu nedenle, soy olmayan katalizörler sürekli çalışmayı tolere edemezler ve performansları önemli ölçüde kötüleşir. Katalizör hidroliz tepkimesinin ilk basamağında yer alan tepkiyenlerden biri olduğu için aktivitesi zamanla azalır (Oh, 2013). Bu nedenle hidrojen üretimi için özellikle bor içerikli kimyasal hidrürler kullanıldığında oluşan ürünler genellikle katalitik olarak daha az aktif metal-bor bileşiğine dönüşür.

Değerli metal katalizörlerin varlığında, kararlılık ve verim daima diğer sistemlerden daha iyidir. Fakat bu tür katalizörlerin maliyeti onların yaygın kullanımında sınırlamaları da beraberinde getirir. Özellikle, sistem performansı ve maliyeti arasında bir denge vardır. Bu nedenle çok küçük sistemlerde kullanılırlar. Fakat eğer çok yüksek yüzey alanına sahip çok az miktarda değerli metal elde edilebilirse, katalizörün maliyeti artık büyük bir sorun olmaktan çıkabilir. Özellikle heterojen değerli katalizörler üzerinde yoğunlaşmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu katalizörler karbon, grafit ve karbon nanotüp alt taşlar üzerine adsorbe edilmiş ya da

genellikle nikelden yapılmış köpük alt taşlar üzerine biriktirilmiş katman olarak elde edilmiş olabilir. Değerli olmayan katalizörler genellikle demir, kobalt ve nikelden yapılmıştır. Değerli katalizörler için en yüksek hidrojen üretim hızı 0.01 ve 27.0 L dk⁻¹ (ya da 5.0 ve 130 L dk⁻¹ g⁻¹_{katalizör}) aralığında mümkün olmaktadır. Diğer yandan, değerli olmayan katalizörler kullanıldığında ise hız 0.005 ve 7.0 L dk⁻¹ (ya da 0.1 ve 15 L dk⁻¹ g⁻¹_{katalizör}) aralığındadır.

Diğer bir önemli konu da katalizörün formudur. Film ve toz formlar en yaygın olanlarıdır. Fakat toz kullanmanın en önemli dezavantajı katalizörü tepkimenin yan ürünlerinden ayırmadaki zorluktur. Üstelik hidrojen üretim hızının kontrolü zordur ve daha iyi etkileşim için çözeltideki katalizörün karıştırılması gerekmektedir. Diğer yandan yüzey yapısını ve morfolojisini değiştirmede ekstra serbestlik derecesine sahip ince film formundaki katalizör kolaylıkla geri kazanılabilir. Bunlara ek olarak katalitik aktiviteyi olumsuz etkileyen katalizör topaklanması ince film katalizörlerle engellenebilir.

Aşağıda değerli metal ve değersiz metallere oluşan katalizör sistemleri örnekleri yer almaktadır.

2.1.1 Değerli metaller

Değerli metaller arasında en çok kullanılan metaller rutenyum ve platindir. Bu metallerin toz formda, destek yapı üzerine ve diğer metallerle olan alaşımlarını içeren katalizör sistemleri mevcuttur.

2.1.1.1 Toz değerli metaller

Rutenyum metal katalizörler konusunda en yüksek hız olarak yaklaşık 97 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ rapor edilmiştir. Bu rapor edilen hız suda dağılılabilen rutenyum nanokümelere elde edilmiş başlangıç hızı olarak belirtilmiştir (Özkar, 2005). Rutenyum tuzlarının indirgenmesi ile toz formda elde edilen rutenyum ise yaklaşık 18.6 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hidrojen üretim hızı göstermiştir (Walter, 2008). Fakat bu hız 60°C'de rapor edilmiştir. Bu nedenle diğer sistemlerle kıyaslanması zor olmaktadır.

2.1.1.2 Destek yapı üzerine değerli metaller

Destek yapılar üzerine tutturulan metal tozlarının dağılımı daha iyi olmakla beraber, tekrar kullanım açısından geri kazanımı da daha kolay olmaktadır. Bu örnekler

arasında rutenyum için grafit tozu üzerine Ru yaklaşık $0.97 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ ve Ru-RuO₂ $2.8 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ performans göstermiştir (Liang, 2010; Li, 2013). Ayrıca IRA 400 reçine kürecikleri üzerine tutturulmuş rutenyum borür katalizörleri ise $0.19 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ hidrojen üretim performansı göstermiştir (Amendola, 2000). Eş büyüklüklü dağılmış polistiren mikrokürecikleri üzerine biriktirildiğinde ise $0.22 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ hidrojen üretmiştir. Karbon üzerine biriktirilmiş Ru katalizör tozları $35 \mu\text{m}$ parçacık boyutuna öğütüldüğünde hidrojen üretim hızı $0.77 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak gözlemlenmiştir (Zhang, 2007).

Karbon üzerine platin biriktirildiğinde ise hidrojen üretim hızları $23 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ seviyesine kadar çıkabilmektedir (Bai, 2006; Wu, 2004). LiCoO₂ üzerine biriktirildiğinde ise elde edilen tozların hidrojen üretim performansı $3.1 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Kojima, 2002). Platinle birlikte rutenyum, Pt/Ru-LiCoO₂ formülasyonunda elde edildiğinde ise hidrojen üretim hızı $3.0 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olmaktadır (Liu, 2008). Karbon nanotüp üzerine platinle birlikte paladyum atomları biriktirildiğinde ise hidrojen üretim hızı $0.13 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olmuştur (Pena-Alonso, 2007).

2.1.1.3 Gözenekli yapılar

Yukarıda anlatılan katalizör formlarının yanı sıra gözenekli katalizör sistemleri de mevcuttur. Gözenekli destek yapılardan farklı olarak, gözenekli sistemin kendisi katalitik aktiviteye sahiptir. Bu sayede destek yapıya ihtiyaç duymayan gözenekli bir katalizör sistemi elde edilmektedir. Alaşımlama-seçimli aşındırma bu sistemlerin elde edilmesinde önemli bir yöntemdir (Sankir, 2015; Dursun, 2003a, 2003b).

Alaşımlama iki ya da daha fazla metalin birleşmesinden oluşmaktadır. Saçırma ve eriyikten alaşımlama gibi bir çok şekilde elde edilmektedir. Seçimli aşındırma ise bileşenlerden bir ya da daha fazlasının alaşımdan uzaklaştırılması anlamına gelmektedir. Seçimli aşındırma kimyasal ya da elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir (Sankir, 2015; Dursun, 2003a, 2003b).

Bu yaklaşımın hidrojen üretiminde kullanılması ile yüksek katalitik aktiviteye sahip yüksek yüzey alanlı katalizör sistemleri elde edilebilmiştir. Platin ve alüminyumun saçırma sistemi kullanılarak elde edilen alaşımlarının kimyasal olarak seçimli aşındırıldığı yöntemle elde edilen sistemde yalnızca $44 \mu\text{m cm}^{-2}$ katalizör

kullanılmaktadır. Bu katalizör sisteminin gösterdiği hidrojen üretim performansı ise $130 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Sankir, 2015).

2.1.2 Değerli olmayan metaller

Değerli olmayan metaller arasında en çok çalışılan metal kobalttır. Onu nikel ve demir izlemektedir. Kobaltın hidrojen üretim aktivitesi nikel ve demirden daha yüksektir.

2.1.2.1 Değerli olmayan toz metaller

Rapor edilen en yüksek Co-B katalizörünün hidrojen üretim hızı $39 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ 'dir. Fakat bu değer kararlı hale getirici sodyum hidroksit yokluğunda ve 40°C 'de elde edilmiştir. Bu nedenle diğer sistemlerle doğrudan kıyaslanamamaktadır (Akdım, 2009). Kolloidal $\text{Co}(\text{OH})_2$ ara ürününün oluştuğu çok küçük Co-B katalizörünün hidrojen üretim performansı ise $26 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Liu, 2008). Fakat bu sistemlerin dayanımı değerli metallere göre oldukça düşüktür. Yalnızca üçüncü döngü sonrasında hidrojen üretim hızı maksimum hızın yüzde 20'sine düşmektedir. Bunun nedeni olarak da oluşan yan ürünlerin toz yüzeylerinde birikmesi gösterilmektedir (Brack, 2015).

Ayrıca CoO nanokristallerinin de katalitik aktivite gösterdikleri bulunmuş olup hidrojen üretim hızları $8.3 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Lu, 2012). Co_3O_4 tozları söz konusu olduğunda ise hidrojen üretim hızı $1.24 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olmaktadır (Pfeil, 2014).

Nikel söz konusu olduğunda ise Ni-B $3.4 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ hidrojen üretim performansı göstermiştir (Vernekar, 2012).

2.1.2.2 Destek yapı üzerine değerli olmayan metaller

Değerli olmayan metallerin kaplandığı yüzeyler arasında en yaygın kullanılan nikel köpüktür. Nikel köpük yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sağlamaktadır. Bu destek yapı üzerine kaplanan Co-B maksimum hidrojen üretim hızı olarak $24.4 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ performans gösterdiği rapor edilmiştir (Muir, 2014). Bu sistem elektriksiz kaplama ile elde edilmiştir. Aynı sistem daldırılmalı kaplama ile elde edildiğinde ise hidrojen üretim hızı $7.2 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Lee, 2007). Nikel köpük üzerine Co-Fe-B kaplandığında ise hız $22 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak

ölçülmüştür (Liang, 2010). Co-B sırasıyla TiO₂, Al₂O₃ ve CeO₂ oksitlerinin üzerine kaplandığında ise hidrojen üretim hızları 12.5, 11.7 ve 10.4 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olmaktadır (Lu, 2012).

Alt taş olarak karbon kullanıldığında kobalt nanoparçacıklarının hidrojen üretme hızı 1.4 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹, koloidal karbon kullanıldığında ise 1.9 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmiştir (Niu, 2012; Zhu, 2012). Aktive edilmiş karbon alt taş kobalt nanoparçacıkları ile kaplandığında ise hidrojen üretim hızı 3.6 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmiştir (Xu, 2008). Bor plaka üzerine Co nanoparçacıkları üretildiğinde hız 3.4 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmiş olup, bu kaplama karbon tabanlı aerogeller üzerine yapıldığında ise 2 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak ölçülmüştür (Patel, 2011; Zhu, 2013).

Kobalt nanoparçacıkların yanı sıra Co-B katalizörleri de karbon destek üzerine biriktirilmiş ve 8.0 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hidrojen üretim hızı göstermiştir (Baydaroglu, 2014). Çok duvarlı karbon nanotüplerin üzerine kaplandığında ise 5.1 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hidrojen üretmiştir (Huang, 2008). Co-B Pd üzerinde üretildiğinde ise hız 2.9 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olmuştur (Liang, 2008). Ayrıca Co-B ince film olarak elde edildiğinde ise 5.0 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hidrojen üretim performansı gözlemlenmiştir (Patel, 2008).

Düşük molekül ağırlıklı, maliyet etkin ve kimyasal olarak kararlı olan SiO₂ alt taş olarak kullanıldığında kobalt, nikel ve demirin hidrojen üretim performansları sırasıyla 8.7, 0.3 ve 0.13 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Shih, 2013).

PVP üzerinde kararlı hale getirilmiş nikel nanoküpleri 4.25 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hidrojen üretim performansı göstermiştir (Metin, 2008).

Buradan da anlaşılacağı üzere kullanılan alt taşın ve katalizör sisteminin, kimyasal hidrürlerden hidrojen üretilme performansı üzerinde önemli etkileri vardır.

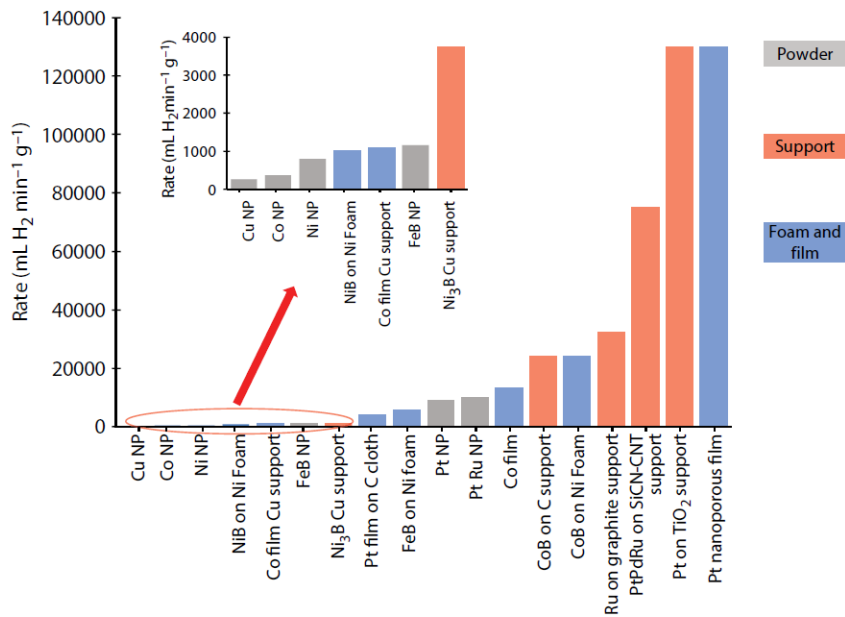
2.1.2.3 Alaşımlar

Kobalt içeren alaşımlar arasında Co-Mo-Pd-B, Co-Pd-B, Co-Fe-B, Co-W-B, Co-Mo-B, Co-La-Zr-B, Co-Ru-B, Co-Cr-B ve Co-Cu-B sayılabilir. Bu tür katalizörler arasında en yüksek hidrojen üretim hızı Co-Mn-B katalizörü için 35 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak ölçülmüştür (Yuan, 2012). Nikel köpük üzerine elektriksiz kaplanan Co-W-B katalizör sistemi 15 L H₂ dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹, toz halinde edilen sistem ise 2.6 L

H_2 $dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ hidrojen üretim hızına sahiptir (Dai, 2008; Patel, 2010). Co-Fe-B, Co-Mo-B ve Co-Cu-B alaşımları ise sırasıyla 1.3, 2.9 ve 2.2 $2.6 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ hidrojen üretmektedirler (Patel, 2010).

Co içeren alaşımların yanı sıra Co-P, Co-Ni-P, Co-W-P, Co-P-B ve Co-Ni-P-B'den oluşan katalizör sistemleri de mevcuttur. Fakat hidrojen üretim hızları bor içeren alaşımlara oranla daha düşük kalmaktadır. Bakır üzerine elektrikli kaplanan Co-P $1.85 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$, Co-P-B toz katalizörü ise $2.1 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ hidrojen üretim hızı göstermiştir (Zhang, 2010; Patel, 2009). Darbeli lazer biriktirme ile elde edilen Co-P-B ise $4.3 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ hidrojen üretme performansına sahiptir (Patel, 2010). Ayrıca Co-Cr-B, Co-Ni-P, Co-Ni-B ve Co-Ni-P-B katalizör sistemlerinin hidrojen üretim performansları da sırasıyla 3.4, 2.5, 1.2 ve $2.4 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Kim, 2009; Fernandes, 2009a, 2009b, 2009c). En yüksek hidrojen üretim hızlarından olan 35 ve $19 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ hızları ise Co-Mn-B ve Co-Mo-B katalizör sistemleri tarafından gerçekleştirilmiştir (Yuan, 2012; Zhuang, 2013). Ni-Co-B toz katalizörünün hidrojen üretim hızı ise $2.6 L H_2 dk^{-1} g_{katalizör}^{-1}$ 'dir (Ingersoll, 2007).

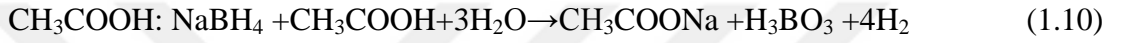
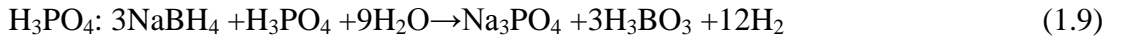
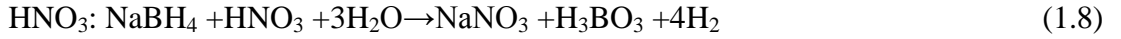
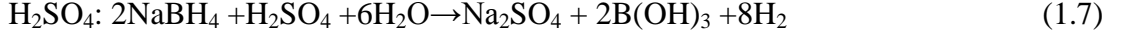
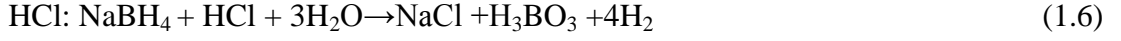
Görüldüğü üzere katalizör sistemlerinin bileşenleri, bileşen sayısı ve türünün hidrojen üretim hızı üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Aşağıdaki grafikte (Şekil 2.1) farklı morfoloji ve türdeki katalizörlerin performans kıyaslamaları yer almaktadır.



Şekil 2.1: Farklı katalizör sistemlerine ait hidrojen üretim performansları (Sankir, 2015).

2.1.3 Asit katalizörler

Diğer yandan kimyasal hidrürlerden katalizörsüz hidrojen üretimi de rapor edilmiştir (Akdım, 2009; Murugesan, 2009; Kim, 2010; Shin, 2010). Asit katalizlenmiş hidrojen içeren tipik kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi özetlenebilir (Murugesan, 2009; Kaufman, 1985; Kreevoy, 1972):



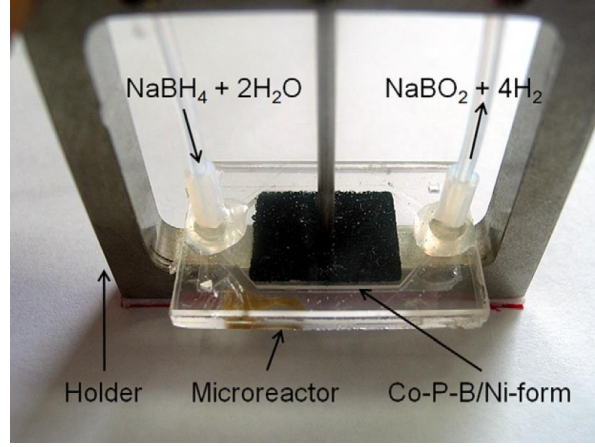
Sıvı asitler dikkate değer hidrojen üretim hızları ($100\text{-}200 \text{ mL dk}^{-1}$) sağlasalar da kararlılık sorunları nedeniyle tercih edilmemektedir (Murugesan, 2009; Kim, 2010). Ayrıca bu sistemin ana dezavantajlarından biri de hidrojen üretim hızının tepkime boyunca çok dalgalanmasıdır. Bunun yanı sıra hidrojen üretim hızları için NaBH_4 'ün asit katalizlenmiş ve kendiliğinden hidroliz tepkimelerinden kaynaklanan iki kararlı olmayan bölge bulunmaktadır (Akdım, 2009). Bu nedenle bu sistemler hidrojen üretim alanında zayıftırlar. Buna karşılık SO_3H gruplarını barındıran katı asit zarlardan hidrojen üretimi de raporlanmaktadır (Chandra, 2006). Fakat bu sistemler çok düşük hidrojen üretim hızlarına sahiptir. Bunun nedeni olarak ise hidrojen üretim tepkimesinin zar yüzeyinde gerçekleşmesi ve yığındaki (bulk) protonun difüzyon bariyeri nedeniyle hidrojen üretim tepkimesinde kolaylıkla yer alamaması gösterilebilir.

2.1.4 Kimyasal hidrürler kullanan hidrojen üretim kartuşları

Kimyasal hidrürlerden elde edilen hidrojen, çeşitli uygulama alanlarındaki enerji ihtiyacını karşılama amacıyla özellikle yakıt pillerinde kullanılabilir. Bu uygulamalarda kullanma amacıyla üretilmiş birçok hidrojen üretim kartuşu bulunmaktadır. Bu kartuşlar mikro yakıt pillerinden kW mertebesinde enerji üreten yakıt pillerine kadar bir çok büyüklükte kendilerine uygulama alanı bulmuşlardır.

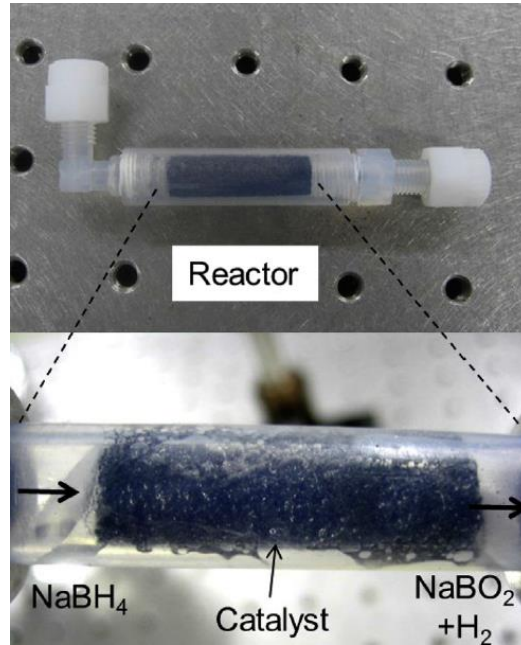
157 mW güç üreten bir mikro yakıt pili için dizayn edilen hidrojen üretim sistemi, nikel köpük üzerine kaplanmış Co-P-B kullanmaktadır (Kim, 2011). Yakıt piline ise

15.6 mL H_2 dk^{-1} hızında hidrojen gazı beslemesi yapabilmektedir. Üretilen mikroreaktör Şekil 2.2’de görülmektedir. Sistemin çalışma sıcaklığı ise $40^{\circ}C$ ’dir.

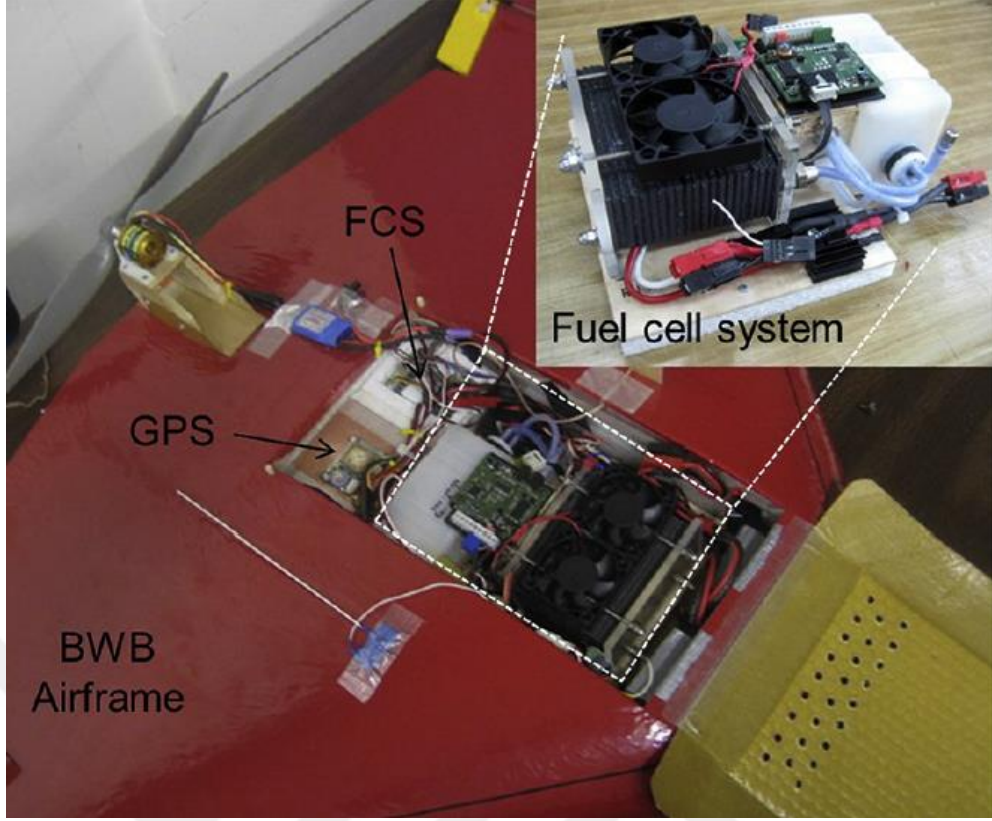


Şekil 2.2 : Üretilen mikroreaktör (Kim, 2011).

Yakıt piliyle çalışan insansız hava araçlarında kullanılmak üzere dizayn edilen bir başka hidrojen üretim kartuşunda, katalizör olarak Al_2O_3 ve SiO_2 ’den oluşan gözenekli seramik malzeme üzerine Co-B katalizör sistemi kullanılmıştır (Kim, 2014). 100 W’lık Sodyum bor hidrürden hidrojen üretim reaktörü ve katalizör sistemi Şekil 2.3’de, bu sistemin entegre edildiği yakıt pili ve insansız hava aracı ise Şekil 2.4’de görülmektedir. Hidrojen üretim sistemi yakıt piline $1.3 L H_2 dk^{-1}$ hızla besleme yapabilmektedir.

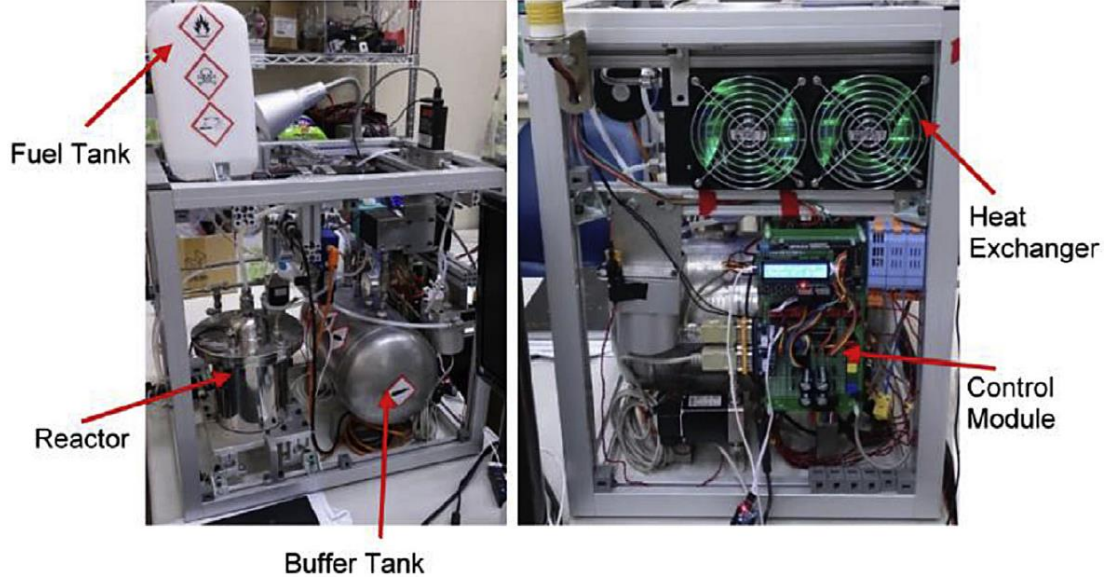


Şekil 2.3 : Sodyum bor hidrürden hidrojen üretim reaktörü ve katalizör sistemi (Kim, 2014).

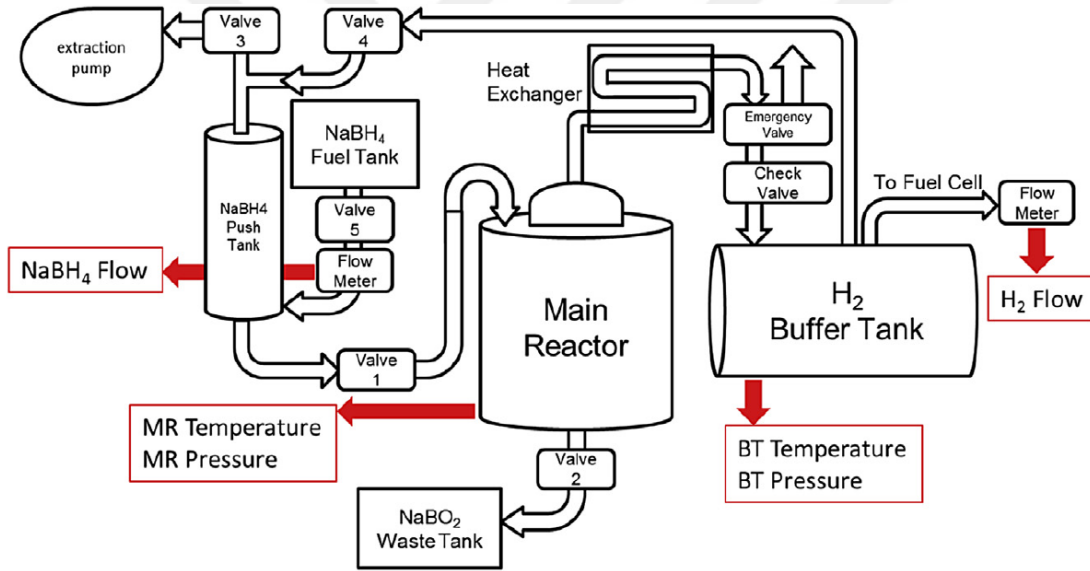


Şekil 2.4 : Hidrojen üretim sisteminin entegre edildiği yakıt pili ve insansız hava aracı (Kim, 2014).

Ayrıca bu sistemler kW seviyesinde güç üreten yakıt pillerini beslemede de kullanılabilir. 3kWlık bir yakıt pilinin besleyen ve sodyum bor hidrürle çalışan hidrojen üretim sistemi, dakikada yaklaşık 30 standart litre hidrojen üretebilmektedir (Li, 2016). Sistem 2.5 L paslanmaz çelik reaktör, dört adet 4 W fan, 10 L tampon tank, 5 L plastik yakıt tankı ve bir kontrol modülünden oluşmaktadır (Şekil 2.5) Katalizör sistemi olarak da nikel köpük üzerine kobalt oksit kullanılmaktadır. Sistemin şematik gösterimi de Şekil 2.6’de görülmektedir.



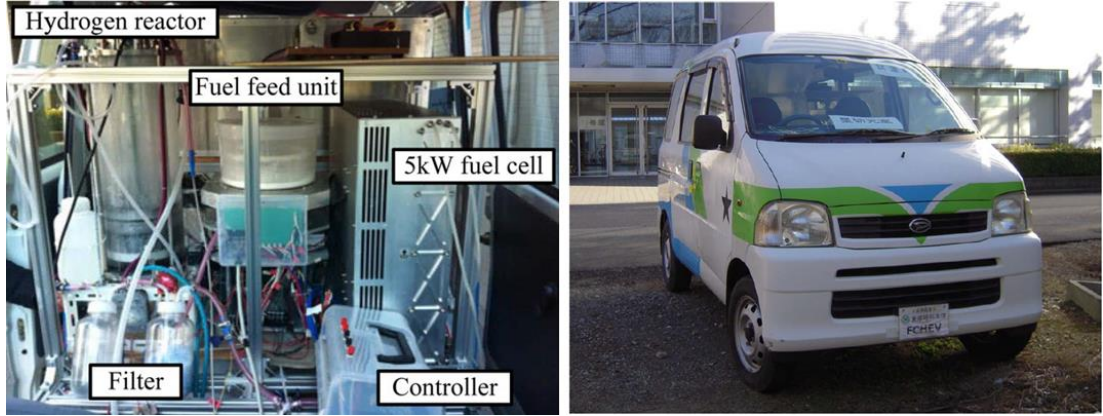
Şekil 2.5 : 3kW'lık yakıt pilini besleyen dakikada 30 standart litre hidrojen gazı üretebilen sistem (Li, 2016).



Şekil 2.6 : 3kW'lık yakıt pilini besleyen dakikada 30 standart litre hidrojen gazı üretebilen sistemin şematik gösterimi (Li, 2016).

Bir başka çalışmada 100 W'lık yakıt pilini beslemede kullanılmak üzere sodyum bor hidrür yakıtla çalışan bir hidrojen üretim sistemi geliştirilmiştir (Tomada, 2014). Katalizör olarak ise nikel kullanmışlardır. Ayrıca soğuk başlangıç sistemi geliştirilmiştir. Hidrojen üretim tepkimesi gerçekleşirken sisteme ısı vermektedir. Bu ısıyla birlikte hidroliz tepkimesi de hızlanmaktadır. Fakat başlangıçta ise sistem soğuk olduğundan, istenen hidrojen debisini sağlamak için sistem dışarıdan ısıtılmalıdır. Bu gereksinimi ortadan kaldırmak için sisteme sitrik asit beslemesi yaparak hidrojen üretim hızı artırılmıştır. Böylelikle soğuk başlangıç sistemi elde

edilmiştir. Geliştirilen bu hidrojen üretim sistemi yaklaşımı kullanılarak, 5 kW'lık yakıt pili ile çalışan bir aracın test sürüşü başarı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : Hidrojen üretim sistemi ve sistemle çalıştırılan araç (Tomoda, 2014).

10 kW'lık bir yakıt pilini beslemek için dizayn edilen bir hidrojen üretim kartuşu, yaklaşık $120 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1}$ hidrojen üretebilmektedir (Kojima, 2004). Yakıt olarak sodyum bor hidrür ve katalizör olarak ise bal peteği şeklindeki monolit üzerine kaplanmış Pt-LiCoO₂ kullanılmıştır. Kullanılan katalizör miktarı 240 gramdır. Şekil 2.8'de üretilen sistem görülmektedir.



Şekil 2.8 : $120 \text{ L H}_2 \text{ dk}^{-1}$ hidrojen üretim hızına sahip sistem (Kojima, 2004).

2.2 Vanadyum Redoks Akış Bataryası

Vanadyum akış bataryaları esnek dizaynları, yüksek verimlilikleri, yüksek güvenlik özellikleri, hızlı tepki süreleri ve uzun döngü ömürleri sayesinde şebeke, yük

dengeleme ve enerji depolama uygulamaları için gelecek vaat eden enerji depolama sistemleri olarak ön plana çıkmaktadır (Leung, 2013; Chen, 2012; Xi, 2013; Tang, 2013; Zhang, 2012). Her iki yarı hücrede de aynı elementin kullanılması sayesinde çapraz geçişlerden kaynaklanan iki yarı hücre elektrolitlerinin kontaminasyonu engellenmiş olmaktadır. Bu sayede büyük ölçekli uygulamalar için çok uygun bir teknolojidir (Ding, 2013). Ayrıca yüksek enerji verimliliği, düşük kapital ve ömür döngüsü maliyetleri ile diğer teknolojilere üstünlük sağlamaktadır (Kear, 2012).

Vanadyum akış bataryası iki yarı hücre, iki elektrot ve ayırıcı bir zar dan oluşmaktadır. Elektrolitlerin derişimi ve hacmi depolama kapasitesini, zarın alanı da elde edilecek gücü belirler (Ding, 2013; Parasuraman, 2013; Skyllas-Kazacos, 2010).

VRABlerde zar hücre performansı üzerindeki en önemli bileşendir (Leung, 2013; Kim, 2010). Görevi elektrolitleri ayırmak ve devrenin tamamlanması için proton ve SO_4^{2-} gibi iyonların transferin sağlamaktır. Bu nedenle zarlar yüksek iyon seçiciliği, iyonik iletkenlik, kimyasal ve mekanik dayanım özelliklerine sahip olmalıdır. En yaygın kullanılan zar perflorlanmış sülfonik asit polimer olan NafionTM dur (Dupont). Fakat bu zarlar yüksek proton iletkenliği ve kimyasal dayanım göstermesine rağmen yüksek maliyet ve vanadyum geçirgenliği (düşük iyon seçiciliği) yüzünden alternatif zarlara gereksinim duyulmaktadır (Ding, 2013; Mohammadi, 1995; Sukkar, 2003; Vafiadis, 2006; Leung, 2013; Zhang, 2012; Wang, 2013; Kim, 2010). Yığın maliyetinin yaklaşık %40 NafionTM zarlardan kaynaklanmaktadır (Wang, 2013).

2.2.1 Vanadyum redoks akış bataryası çalışma prensibi

Bataryalar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Bu çevrimi aktif maddelerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi sırasında meydana gelen elektron transferi ile gerçekleştirirler. Tersinir olan durumlarda sistem hem enerji depolama hem elektrik taşınımı olarak kullanılabilir. Vanadyum redoks akış bataryaları da farklı yükseltgenme değerine sahip vanadyum bileşenlerinin (V^{+2} , V^{+3} , V^{+4} ve V^{+5}) aşağıdaki tepkimeler sonucu meydana getirdiği elektron transferi prensibi ile çalışmaktadır (Wang, 2013).

Pozitif elektrot:



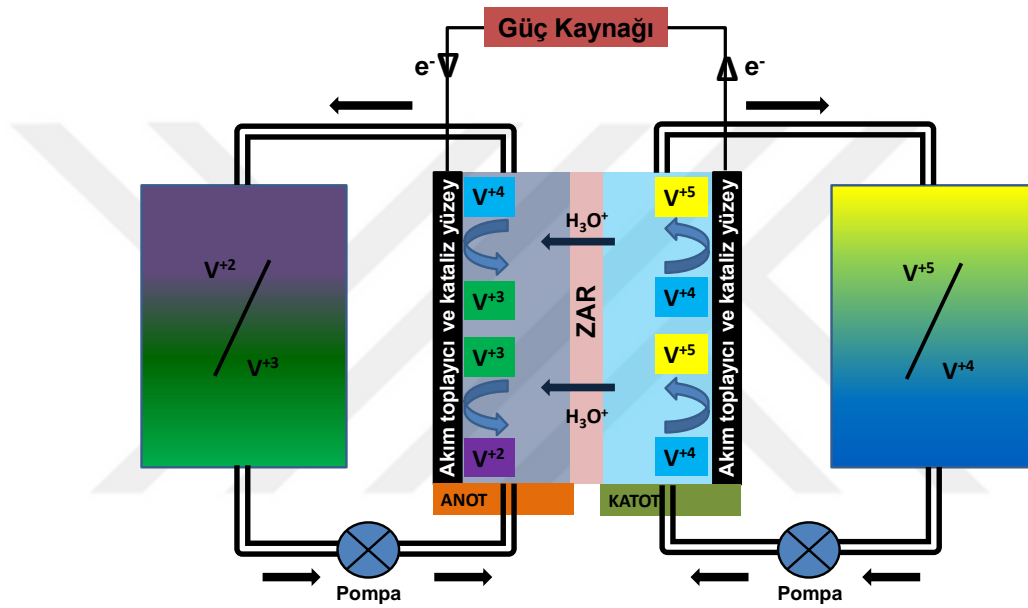
Negatif elektrot:



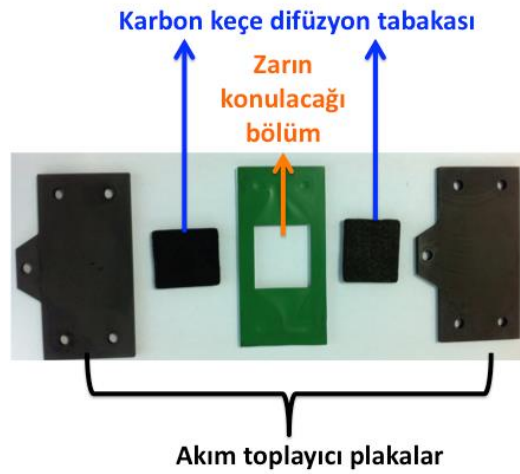
Tam hücre reaksiyonu:



Şematik gösterimi ve standart bir akış bataryasının iç bileşenleri ise Şekil 2.9'da görülmektedir:



(a)



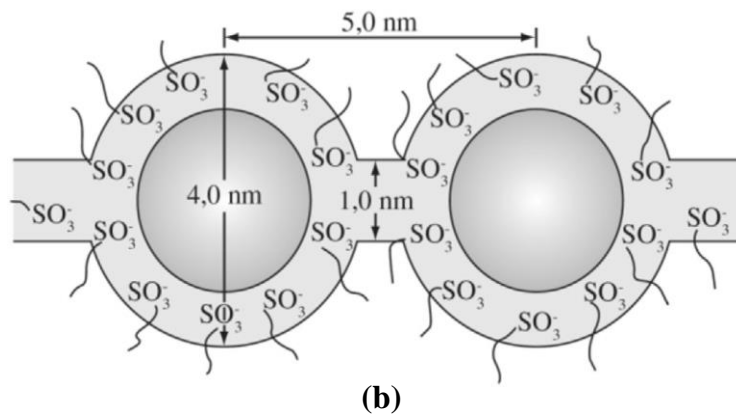
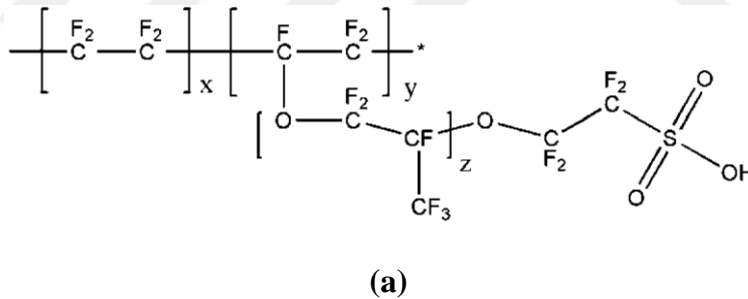
(b)

Şekil 2.9 : (a) Vanadyum redok akış bataryasının şematik gösterimi ve (b) standart bir akış bataryası iç bileşenleri.

2.2.2 Vanadyum redoks akış bataryasında kullanılan sülfonlanmış zarlar

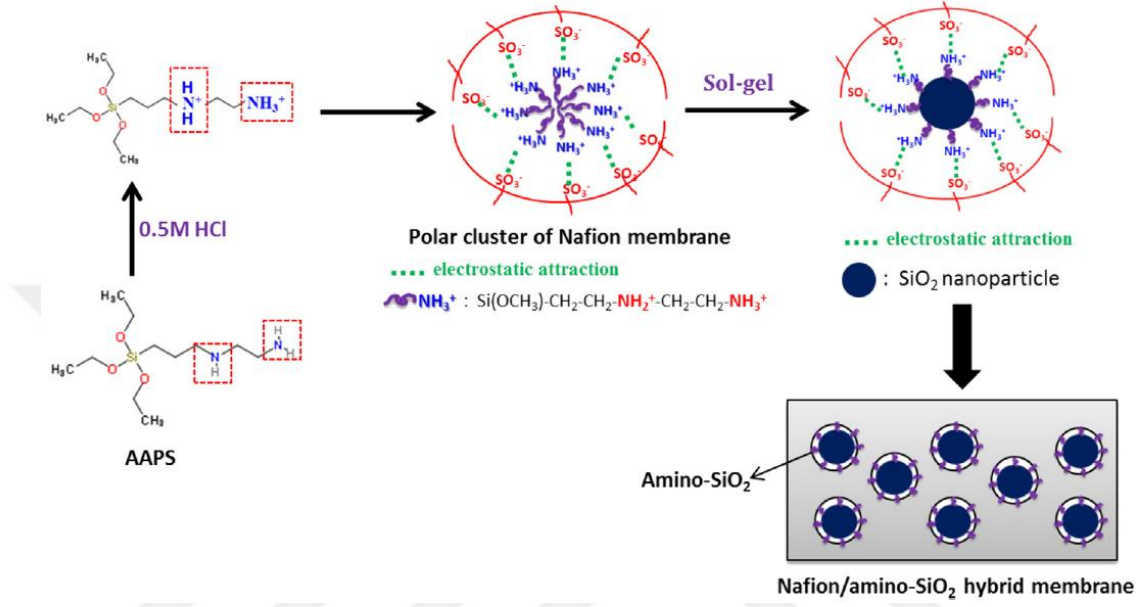
2.2.2.1 Modifiye edilmiş Nafion™

Nafion™, Teflon™ iskelet yapısına sahip perflorlanmış proton iletken bir sülfonik asit polimerdir ve hidratlaştırılmış hali küme-ağ modeli ile tanımlanır (Şekil 2.10). Yüksek kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde özellikle yakıt pilleri, akış bataryaları ve klor-alkali üretim hücrelerinde kullanım alanına sahiptir. Fakat yüksek maliyeti ve yüksek vanadyum geçirgenliğine sahip yapısı, vanadyum redoks akış bataryalarında dezavantajlara yol açmaktadır. Yığın maliyetinin yaklaşık %40'ı Nafion™ zarlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, VRAB'lerde anot ve katot elektrolitleri aynı olmasına rağmen, vanadyum geçirgenliği önemli bir konudur. Yüksek vanadyum geçişi batarya kapasitesinin çok hızlı bir şekilde azalmasına neden olur. Bu nedenle düşük iyon seçiciliğine (yüksek vanadyum geçirgenliği) sahip olan Nafion™ zarlar, vanadyum geçirgenliğini düşürmek ve kulombik verimini arttırmak amacıyla modifiye edilmektedir (Ding, 2013; Xi, 2007; Teng, 2009; Sang, 2007; Mai, 2011; Luo, 2008a, 2008b; Zhao, 2012, Zeng, 2008; Xi, 2007, 2008; Schwenzer, 2011; Wang, 2013).



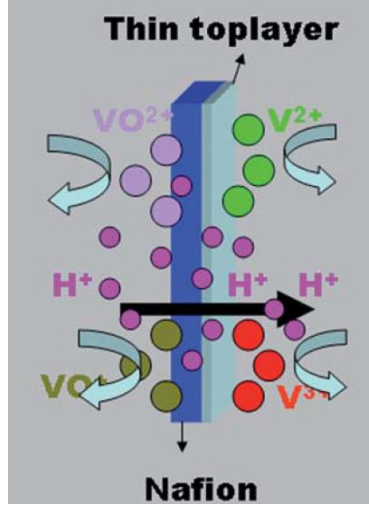
Şekil 2.10 : (a) Nafion™'un kimyasal yapısı ve (b) hidratlaştırılmış Nafion™'un küme-ağ modeli (Li, 2011; Lin, 2015).

SiO₂ ya da amino-SiO₂ nanoparçacıkları yapıya katıldığında vanadyum iyonlarının çapraz geçişi azaltmıştır (Şekil 2.11). Bunun sonucunda da kulombik verim artış göstermiştir (Xi, 2007). Benzer bir sonuç TiO₂, tetraetoksisilan ve sülfonlanmış difenil dimetoksisilan gibi malzemelerle katıldığında da gözlenmiştir (Xi, 2007; Schulte 2010; Teng, 2009, 2012; Wang, 2011).



Şekil 2.11 : NafionTM/amino-SiO₂ hibrit zarların hazırlanmasının şematik gösterimi (Lin, 2015).

Organik bileşen (poliviniliden florür (PVDF)) eklenen diğer bir çalışmada da vanadyum iyonu geçirgenliğinde azalma gözlenmiştir (Mai, 2011). Ayrıca enerji verimliliğinde de artma meydana gelmiştir. Ayrıca sülfonlanmış poli(eter eter keton) (SPEEK), polisülfon-2-amid-benzimidazol (PSf-ABIm) polimerleri de zar seçiciliğini artırma amaçlı kullanılmıştır (Luo, 2008a, 2008b; Zhao, 2012). Bunların yanı sıra düşük vanadyum geçirgenliğine sahip ince zar katmanlarının da NafionTM üzerine uygulamaları yapılmıştır (Şekil 2.12). NafionTM zarları polietilenimin (PEI), polipirol ve polielektrilit kompleksleri (PEC) ile kaplandığında iyon seçiciliğini arttırdığı gözlenmiştir (Luo, 2008; Zeng 2008; Xi, 2008; Schwenzer, 2011).



Şekil 2.12 : NafionTM/organik kompozit zarların şematik gösterimi (Li, 2011).

Bir başka çalışmada da NafionTM, NafionTM/inorganik hibrit zarlarındakinin tersine, bu sefer politetrafloretillen (PTFE) zarlarının arasındaki boşluğu doldurma amaçlı kullanılmıştır (Teng, 2013). Çözdürülen Nafion 212TM (N212TM), PTFE'ye emdirilmiştir. Elde edilen PTFE/NafionTM kompozit zarının vanadyum geçirgenliği N212TM'den daha düşük bulunmuştur. Ayrıca test edilen tüm akım yoğunluklarında kompozit zarın CE, VE ve EE'si N212TM'den daha yüksek gözlenmiş ve EE değeri N212TM'den ortalama %5.2 daha yüksek hesaplanmıştır. Ayrıca döngü testlerinde PTFE/N212TM'deki kapasite düşüşü N212TM'den daha az görülmüştür.

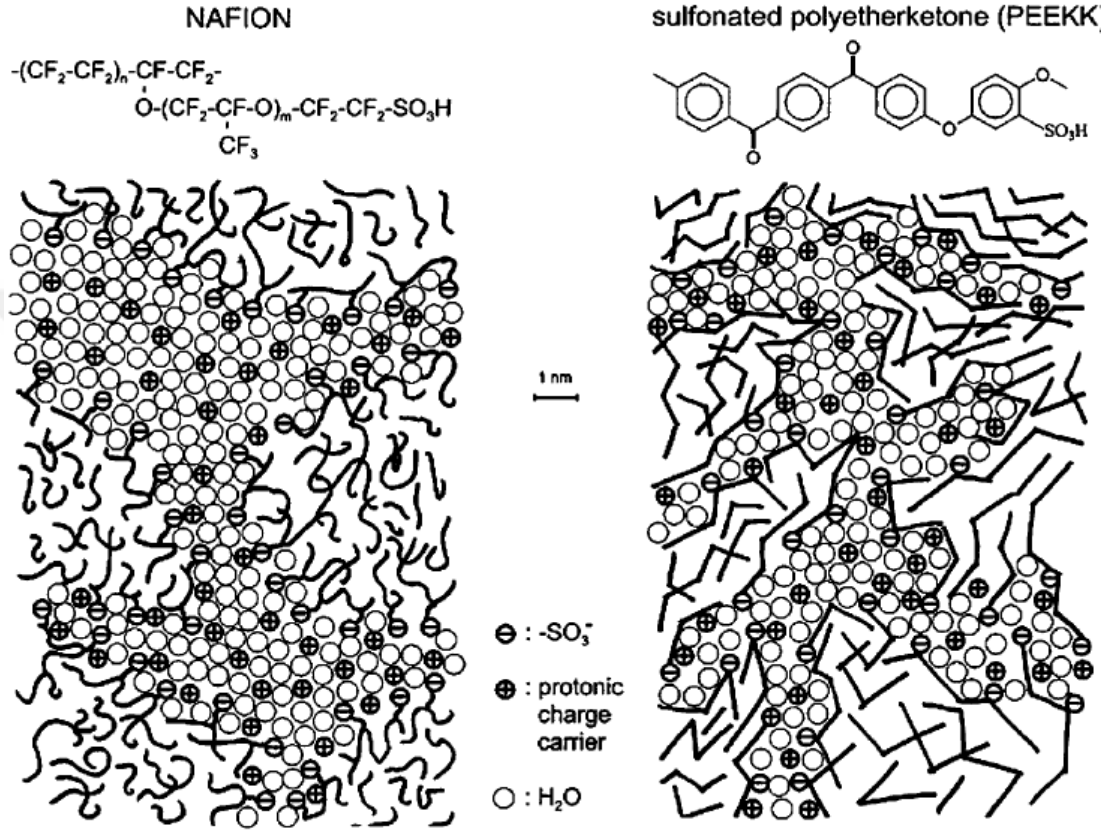
2.2.2.2 Sülfonlanmış hidrokarbon zarlar

Düşük maliyet ve yüksek iyon seçicilikleri sayesinde bu zarların VRAB'lerde kullanımları oldukça desteklenmektedir. Bu özellikleri NafionTM'a oranla daha yüksek kulombik verime sahip olmalarını sağlamaktadır.

NafionTM son derece hidrofobik florlu bir iskelet ve hidrofilik ve esnek sülfonik asit yan zincirlerinden oluşmaktadır. VRAB çalışma koşullarında hidrofobik/hidrofilik nanoayırışma kolaylıkla meydana gelir. Yan sülfonik asit grupları da bir araya gelir ve birbirine bağlanmış hidrofilik kısımlar oluşturur (Şekil 2.13). Bunlar da proton iletiminde önemli rol oynar. Fakat hidratlanmış V^{+4} su molekülleri aracılığıyla sülfonik asit grupları bağlanabilmektedir. Bu da zamanla proton iletkenliğinde ve performansta düşüşe neden olmaktadır (Price, 1999).

Aromatik polimerlerde rijit, daha az hidrofobik zincirler ve daha az asidik sülfonik gruplar düşük seviyede hidrofobik/hidrofilik faz ayrımı gözlemlenir (Şekil 2.13).

Nafion™'a göre hidrofobik ve hidrofilik kısımların daha büyük ara yüzleri ve daha geniş dağılımlı daha kısa karakteristik ayrışma uzunlukları, vanadyum geçirgenliğini azaltmakta ve kulombik verimi arttırmaktadır (Ding, 2013). Ayrıca anyon değişken zarlar (AEM) pozitif vanadyum iyonlarını itici özellikleri sayesinde vanadyum çapraz geçişini azaltmaktadır (Ding, 2013; Zhang, 2010, 2012a, 2012b; Jian, 2007).

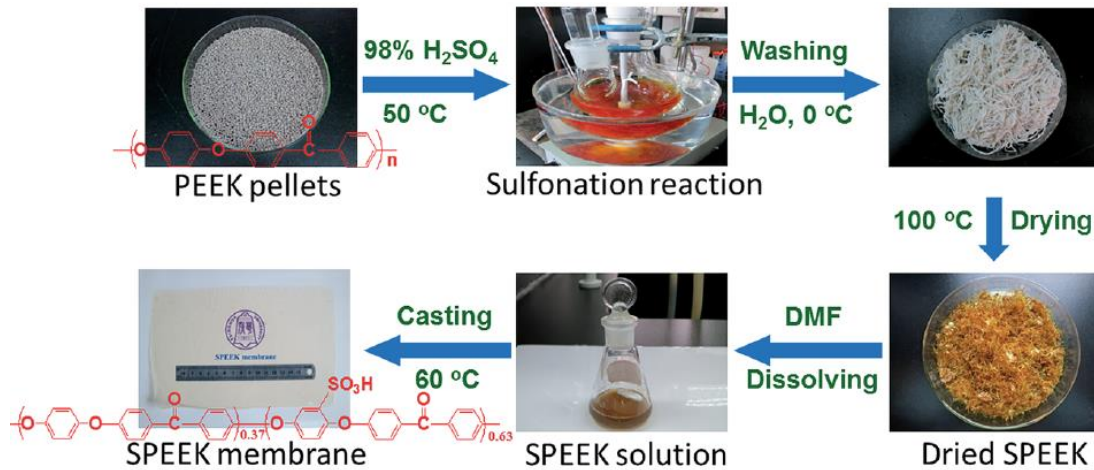


Şekil 2.13: Nafion™ ve SPEEK zarlarının faz ayrımı yapılarının şematik gösterimi (Kreuer, 2001).

Bu zarlar arasında SPEEK, sülfonlanmış poli(arilen tiyoeter keton), sülfonlanmış poli(florenil eter tiyoeter keton), poli(arilen eter sülfon), sülfonlanmış poli(tetrametildifenil eter eter keton), sülfonlanmış poli(arilen tiyoeter), sülfonlanmış poli(florenil eter keton), SiO₂ ile katkılanmış sülfonlanmış poli(florenil eter keton), sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) ve sülfonlanmış poli(tetrametildifenil eter eter keton) zarları örnek verilebilir (Chen, 2010a, 2010b, 2011; Mai, 2011; Chen, 2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2011;). Ayrıca SPEEK/TPA/polipropilen (PP) ve polisülfon/polifenilenesülfitsülfon/TPA kompozit zarlar da kullanılmaktadır (Jia, 2010; Kim, 2010).

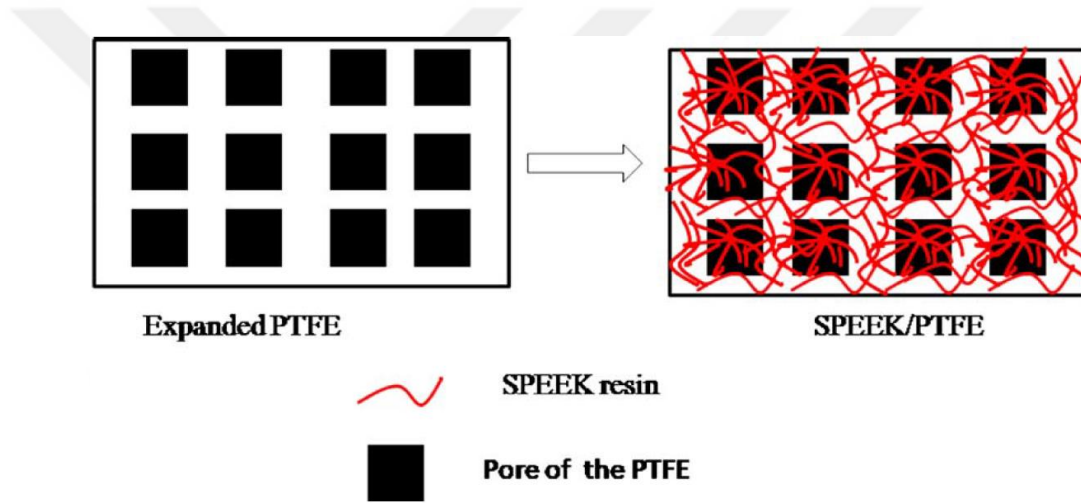
Sülfonlanmış hidrokarbon zarlar ayrıca kendiliğinden sülfonlanmış ve sonradan sülfonlanmış olarak ikiye ayrılmaktadır. Sonradan sülfonlanmış polimerler makul maliyetleri, düşük vanadyum geçirgenlikleri ve yüksek proton iletkenlikleri sayesinde bu özellikleri karşılama amacıyla geniş ölçüde çalışılmıştır (Chen, 2013; Kim, 2010). Chen ve arkadaşları (2010, 2012, 2013) VRAB’de sonradan sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) kopolimer zarlarını çalışmışlardır. Zar performansının iyon değişken kapasite (IEC) ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. IEC sülfonlanma derecesi ile orantılı olması sebebiyle zarın sülfonlanma derecesi üzerindeki kontrol VRAB performansı için çok önemlidir.

NafionTM zarlara alternatif ticari olarak bulunabilecek pahalı olmayan zarlara örnek olarak Radel verilebilir. Radel sonradan sülfonlama ile sülfonlanarak ince bir zar haline getirilip vanadyum redoks akış bataryalarında kullanılabilir (Kim, 2010). Sonradan sülfonlanmış Radel (S-Radel), N117TM,den yaklaşık on kat daha düşük vanadyum geçirgenliği ($2.07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ dk}^{-1}$) göstermiştir. Daha düşük vanadyum geçirgenliği sayesinde 50 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda N117TM %95 CE’ye sahipken, S-Radel %98 CE performans göstermektedir. Ayrıca S-Radel döngü başına daha az kapasite kaybına uğramaktadır. 40 döngüye kadar S-Radel iyi performans göstermesine karşın, sonraki döngülerde performansta düşüşler göstermektedir. Bunun nedeni olarak da sonradan sülfonlamadan kaynaklanabilecek zar bozunması gösterilebilir. Sonradan sülfonlama yönteminin tipik bir prosedürü Şekil 2.14’te yer almaktadır.



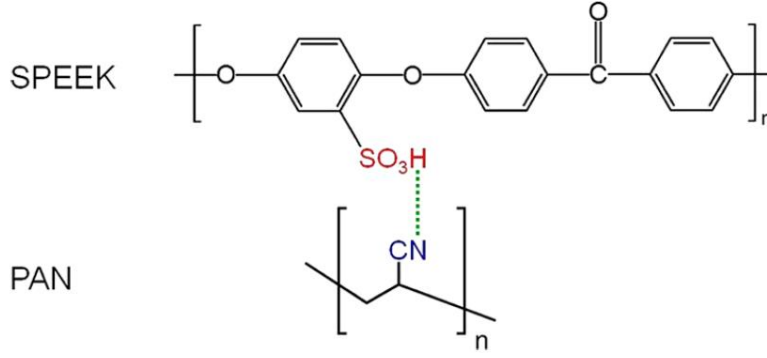
Şekil 2.14 : Sonradan sülfonlama yöntemi için tipik bir prosedür (Dai, 2014).

Sonradan sülfonlanarak elde edilen zarların performans ve dayanıklılığını arttırmak için farklı modifikasyonlar kullanılmaktadır. Wei (2012) ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada SPEEK poli(tetrafloretilen) (PTFE) ile güçlendirilmiş ve SPEEK/PTFE kompozit zarı elde edilerek vanadyum redoks akış bataryalarında test edilmiştir (Şekil 2.15). SPEEK/PTFE kompozit zarı PTFE güçlendirmesi sayesinde SPEEK zarına oranla daha düşük su tutma ve şişme değerlerine sahiptir. Ayrıca daha yüksek uzama oranı ve daha iyi mekanik dayanıma sahiptir. SPEEK/PTFE zarı SPEEK zarına oranla daha yüksek CE ve EE değerlerine sahiptir. Bunun yanında kompozit zarlar PTFE'nin zarlara kattığı güçlendirici etki sayesinde SPEEK zarına oranla VRAB çalışma ortamında daha iyi kimyasal ve mekanik dayanım göstermiştir.



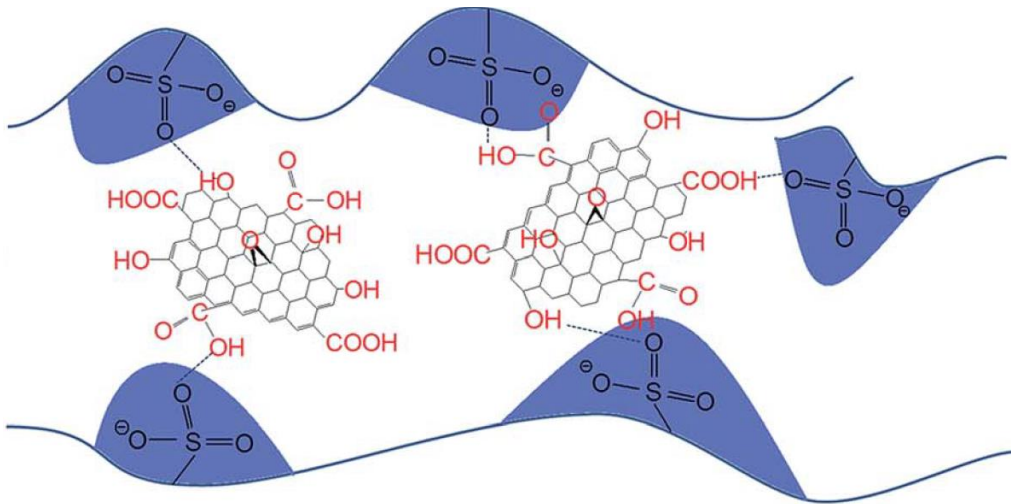
Şekil 2.15 : SPEEK/PTFE zarının hazırlanmasının şematik gösterimi (Wei, 2012).

Bir başka çalışmada SPEEK poliakrilonitril (PAN) ile birlikte asit-baz harman zarının (SPEEK/PAN) hazırlanmasında kullanılmıştır (Li, 2014). SPEEK/PAN zarı yoğun ve homojen kesit alanı morfolojisine sahiptir. SPEEK ve PAN arasındaki iyonik çapraz bağlanma ve hidrojen bağlarından kaynaklanan asit-baz etkileşimi, su tutma, şişme ve vanadyum iyon geçirgenliğini azaltabilmektedir (Şekil 2.16). Aynı zamanda harman zarın performans ve dayanıklılığını da arttırmaktadır. Proton iletkenliği ve vanadyum iyon geçirgenliği arasındaki iyi denge sayesinde, kütlece %20 PAN içeren harman zarlar (S/PAN-%20), N117TM zarına oranla daha yüksek CE ve EE değerlerine sahip olmaktadır. 80 mA cm⁻² akım yoğunluğunda S/PAN-%20 zarının CE ve EE'si sırasıyla %96.1 ve %83.5'tir. Bu akım yoğunluğunda N117TM'nin CE ve EE'si ise sırasıyla %91.1 ve %78.4'tür. Ayrıca S/PAN-%20 zarı 150 döngü boyunca kararlı bir performans göstermiştir.



Şekil 2.16 : SPEEK ve PAN arasındaki asit-baz etkileşiminin şematik gösterimi (Li, 2014).

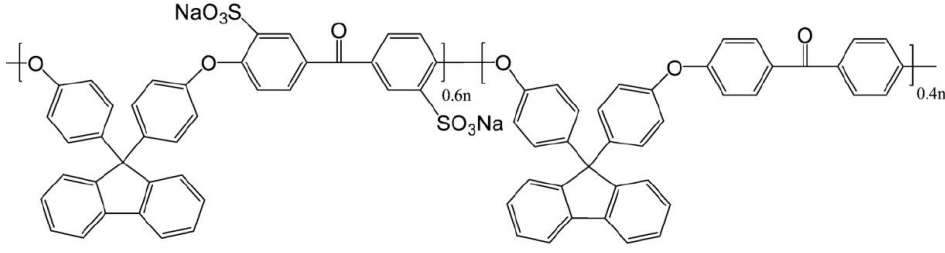
Sonradan sülfonlanan zarlara da modifikasyon işlemleri uygulanarak performanslarını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. SPEEK polimeri grafen oksit (GO) ile kompozit yapılarak vanadyum redoks akış bataryasındaki performansı test edilmiştir (Dai, 2014). GO ve SPEEK arasındaki etkileşim sayesinde GO nanosayfaları polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 2.17). Artan GO miktarıyla birlikte mekanik ve termal özellikler artış göstermiş, vanadyum geçirgenliğinde ise düşüş meydana gelmiştir. Polimer matrisine eklenen GO nanosayfaları bariyer görevi görerek vanadyum iyonu transferini engelleyici etkiye bulunmuştur. Bunun sonucunda da vanadyum iyon geçirgenliğinde belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Kompozit zar monte edilen vanadyum redoks akış bataryası, N117TM monte edilen bataryaya oranla daha yüksek performans göstermiştir. Ayrıca uzun döngü süreleri boyunca kompozit zarın kapasitesindeki düşmenin N117TM,ye oranla daha düşük olduğu görülmüştür.



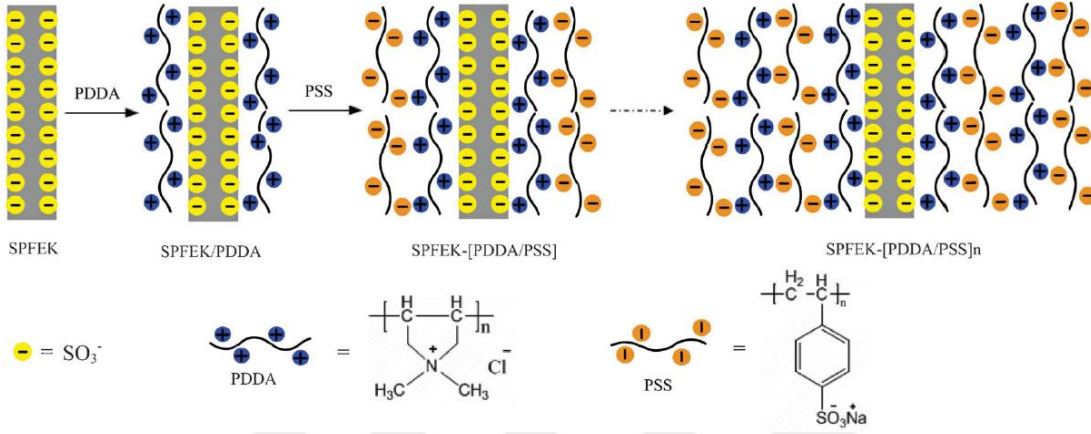
Şekil 2.17 : SPEEK/GO kompozit zarın şematik gösterimi (Dai, 2014).

Fakat sonradan sülfonlama metodu zar özellikleri üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Sonradan sülfonlama esnasında istenmeyen zincir kopmaları, dallanmalar ve çapraz bağlanmalar meydana gelebilmektedir. Bunun yanında sonradan sülfonlanma içsel viskozitede düşüş, çözünmemelik ve ideal film üretmedeki yetersizlik gibi olumsuzluklara neden olmaktadır. Ayrıca sonradan sülfonlamada sülfonlama derecesi kontrol edilememektedir (Harrison 2003; Sankir, 2003; Sankir, 2006). Düşük elektron yoğunluğu nedeniyle kimyasal kararlılığı arttıran deaktive pozisyonda kesin olarak aynı miktarda sülfonlama sağlanması için sülfonlanmış monomerlerin doğrudan kopolimerizasyon yöntemiyle polimerleşmesi sağlanmalıdır. Sülfonlama derecesi kesin bir şekilde kontrol edilemeyen sonradan sülfonlamadan farklı olarak, kopolimerleşmeyle elde edilen doğrudan sülfonlama sülfonik asit gruplarını daha kararlı ve daha asidik deaktive olmuş sülfon guruplarında pozisyonlandırır (Harrison, 2003). Bu yolla, istenmeyen zincir kopmaları, dallanmalar ve çapraz bağlanmalar engellenmiş olur. Ayrıca, içsel viskozitede düşüş, çözünmemelik ve ideal film oluşturamama doğrudan sülfonlama da ortadan kaldırılabılır (Harrison, 2003). Doğrudan kopolimerizasyon özellikle yakıt pili ve desalinasyon proseslerinde kapsamlı olarak çalışılmıştır (Harrison, 2003; Sankir 2003, 2006, 2007; Park, 2008; Wang, 2001, 2002; Einsla, 2008)

Doğrudan sülfonlanmış zarlara örnek olarak Wang ve arkadaşlarının (2013) çalıştığı sülfonlanmış poli(florenil eter keton) (SPFEK) zarları örnek verilebilir (Şekil 2.18). Bu zarlar ayrıca pozitif yüklü polielektrolit PDDA (poli(diallildimetilamonyum klorür)) ve negatif yüklü PSS (poli(sodyum stiren sülfonat)) polimerleri ile kendiliğinden katman katman birikme metodu kullanılarak modifiye edilmiştir (Şekil 2.19). SPFEK zarının üzerine kaplanan katmanlar sayesinde vanadyum iyonlarının geçirgenliğinde azalma gözlenmiştir. Geçirgenlik artan PDDA/PSS ikili katmanları ile azalmaya devam etmiştir. İki ikili katmana sahip SPFEK zarların geçirgenliği, kaplanmamış SPFEK zarların ve Nafion 117TM'nin geçirgenliklerinin sırasıyla %50 ve %10'una kadar düşmüştür. Ayrıca oksidatif dayanıklılıkta da artış gözlenmiştir. 30 mA cm⁻² akım yoğunluğunda %82.1 CE göstermiştir.

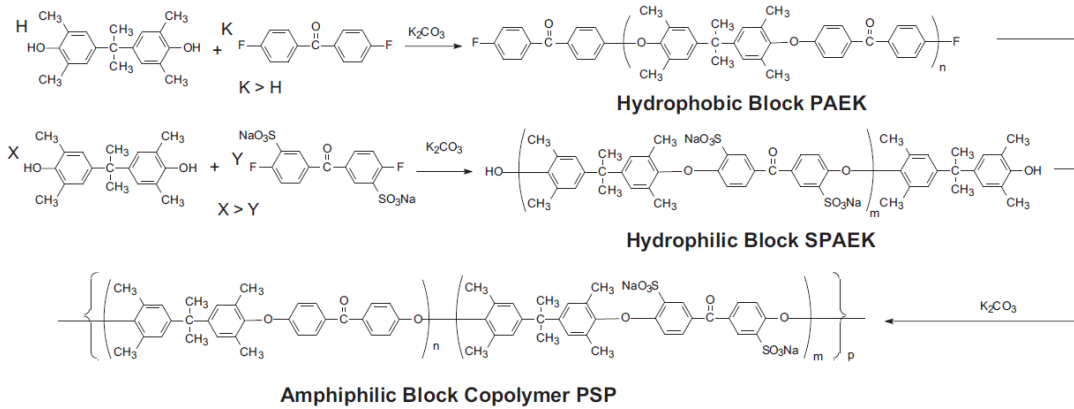


Şekil 2.18 : SPFEK kimyasal yapısı (Wang, 2013).



Şekil 2.19 : PDDA/PSS ikili katmanlarının kendiliğinden katman katman biriktirilmesinin şematik gösterimi (Wang, 2013).

Bir diğer çalışmada doğrudan sülfonlanmış poliarileterketon (SPAEK) polimeri ve sülfonlanmamış poliarileterketon polimeri kopolimer haline getirilmiştir (Wang, 2013). Hidrofilik özellikte olan SPAEK ve hidrofobik karakteristiğe sahip PAEK, amfifilik blok kopolimer (poli(SPAEK-PAEK)) elde edilmesini sağlamıştır (Şekil 2.20). Blok kopolimerin iyon seçiciliği Nafion 117TM'den (N117TM) daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca blok kopolimerden elde edilen zar N117TM ile kıyaslandığında daha yüksek CE ve benzer EE'ye sahiptir. Ayrıca iyon seçiciliğinin daha yüksek olması sayesinde kapasite kaybı N117TM'e oranla daha düşüktür.



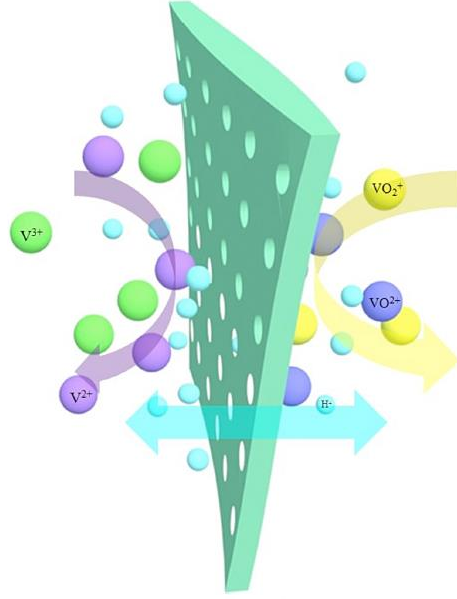
Şekil 2.20 : Poli(SPAEK-PAEK) kopolimerinin tepkime şeması (Wang, 2013).

2.2.2.3 Gözenekli zarlar

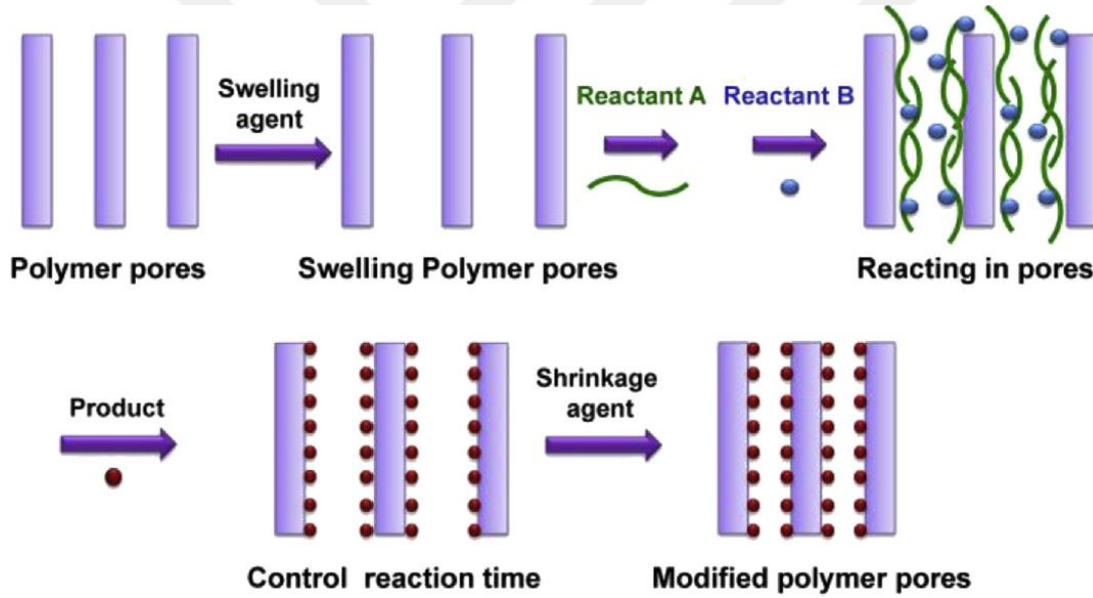
Vanadyum iyonlarını protonlardan ayırmak için kullanılan zarlardan bir diğeri de gözenekli zarlardır (Zhang, 2011). Vanadyum iyonları ve protonların çap, yük yoğunluğu, elektrolit ve zarlar ile etkileşimleri farklıdır. Bu farklılıklar sayesinde gözenekli zarlar tarafından ayrılırlar. Bu zarlara örnek olarak hidroliz olmuş poliakrilonitril (PAN-H), nanofiltrasyon ve Daramic mikro gözenekli zarlar gösterilebilir (Zhang, 2011; Wei, 2012). Omik polarizasyondan kaynaklanan kaybı azaltmak için daha büyük gözenekli zarlar tercih edilir. Bu sayede iyonik iletkenlik artar. Fakat bu durum vanadyum iyonunun çapraz geçişini artırır ve seçiciliği düşürür. İyi seçicilik ve düşük vanadyum geçirgenliği için daha küçük gözenekli zarlar kullanılır. Bu ise omik polarizasyonu artırır. Sonuç olarak gözenekli zarlar kullanıldığında iyonik seçicilik artırılırken zarın proton geçirgenliğinin de yüksek tutulması önem arz etmektedir. Gözeneklerin içerisine ve zar yüzeyine silika eklenerek gözeneklerin bloke edilmesi sonucu iyonik seçiciliği artırılabilir (Zhang, 2012). Bir başka yol olarak da farklı morfolojilerin denenmesi görülebilir. Pozitif yüklü gruplar içeren simetrik süngerimsi gözenekli zarlar düşük vanadyum geçirgenliğinin yanı sıra yüksek proton iletkenlik göstererek NafionTM, dan daha iyi performansa sahip olabilmektedir (Zhang, 2013).

Zhou ve arkadaşları (2015), gözenekli polibenzimidazol (PBI) zarlarını vanadyum redoks akış bataryasında test etmiş ve NafionTM, la kıyaslamışlardır. PBI tabanlı VRAB %99 CE göstermiştir. Daha da önemlisi, döngü başına kapasite kaybı yalnızca %0.3 oranında kalmıştır. Bu değer NafionTM zarı kullanılan sisteme oranla dört kat daha düşüktür. PBI zarının bu yüksek performansı düşük vanadyum iyonları geçirgenliğine bağlanmıştır. PBI'nın şematik gösterimi Şekil 2.21'de yer almaktadır.

Bir diğer çalışmada gözenekli poli(eter sülfon) (PES)/silika kompozit zarları vanadyum redoks akış bataryalarında test edilmiştir (Xi, 2015). Gözenek boyutu ve dağılımı zarın içerisindeki silika jel miktarıyla kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Silika ile modifiye edilmiş zarlar %97 CE ve %83 EE verimi göstermiştir. Bu değerler gözenekli PES zarının sahip olduğu %86 CE ve %76 EE verimlerinden daha yüksektir. Ayrıca silika ile kompozit yapılmış zarların uzun süreli batarya testi sırasındaki oksidatif dayanıklılığının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. PES/silika kompozit zarının üretim şeması Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



Şekil 2.21 : PBI zarının VRAB'deki şematik gösterimi (Zhou, 2015).



Şekil 2.22 : PES/silika kompozit zarının üretim şeması (Xi, 2015).

2.2.3 Vanadyum redoks akış bataryası örnekleri

Vanadyum redoks akış bataryaları güç bakımından watt (W) mertebesinde megawatt (MW) seviyelerine kadar geniş uygulama çeşitlerine sahiptir (Kear, 2012).

250 kW güç üretebilen vanadyum redoks akış bataryası sistemi Vantech tarafından Utah'a kurulmuş ve 2000 kWh kapasiteye sahip olacak şekilde tasarlanmıştır (Lotspeich, 2002). Sistem Şekil 2.23'te görülmektedir.



Şekil 2.23 : 250 kW güç üretebilen vanadyum redoks akış bataryası sistemi (Lotspeich, 2002).

1.5 MW güç üretebilen VRAB sistemi 2001 yılında Japonya'daki Tottori Sanyo Electric Cp., Ltd. sıvı kristal fabrikasında kullanılmaya başlanmıştır (Lotspeich, 2002). Bu sistem ayrıca yıldırımlardan kaynaklanan voltajdaki ani düşüşlerin yol açtığı üretim hatlarındaki durmayı engellemek için 1.5 saniyeliğine 3 MW güç üretebilecek özelliktedir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 : 1.5 MW'lık vanadyum redoks akış bataryası (Lotspeich, 2002).

Bir başka çalışmada her elektrotun 875 cm^2 geometrik yüzey alanına sahip olduğu 14 hücreden oluşan yığınlar kullanılmıştır. 70 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda şarj deşarj edilen batarya 1.14 kW çıkış gücüne sahiptir. CE, VE ve EE değerleri sırasıyla 87.1, 89.7 ve 78.1'dir. Bu yığın yapısı kullanılarak üretilen 10 kW 'lık akış bataryası, 4x2 (seri x paralel) konfigürasyonuna sahiptir ve 85 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 10.05 kW çıkış gücü üretebilmektedir (Zhao, 2006). 60 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda şarj, 85 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda deşarj edilen bataryanın CE, VE ve EE değerleri sırasıyla, 92.9, 86.5 ve 80.4 olarak rapor edilmiştir. 10 kW 'lık vanadyum redoks akış bataryasına ait modülün görüntüsü Şekil 2.25'te yer almaktadır.



Şekil 2.25 : 4x2 (seri x paralel) konfigürasyonunda 8 adet 1 kW 'lık yığın modülleriyle oluşturulmuş 10 kW sınıfı vanadyum redoks akış bataryası yığını).

5 kW - 2 kWh güç ve kapasiteye sahip tekli vanadyum redoks akış bataryası yığını 38 - 58.9 V DC voltaj aralığında çalışmakta ve elektrolit hacmi olarak da 0.9 m^3 hacme sahip olmaktadır. 0.5 MW güç sağlayabilen vanadyum redoks akış bataryası ise 96 m^3 elektrolit hacmine ve 1 MWh kapasiteye sahiptir. DC çalışma voltajı ise 126 - 195 V aralığındadır (Jizhong, 2013). Bu sistemlere ait görüntüler Şekil 2.26'da yer almaktadır.



Şekil 2.26 : (a) 5 kW , 2 kWh ve (b) 0.5 MW , 1 MWh güç ve kapasiteli VRAB sistemleri (Jizhong, 2013).

10 kW güç üreten ve 100kWh kapasiteye sahip bir başka vanadyum akış bataryası uygulaması ise Cellcube FB 10/100 adı ile üretilmiştir (Şekil 2.27) (Schreiber, 2012). Güneş enerjisi sistemleri ile birlikte kullanıldığı gibi şebeke kenarındaki evlerde depolama amaçlı da kullanılmaktadır (Şekil 2.28). Özellikle yenilenebilir kaynaklardan üretilen enerjinin kesikli olduğu durumlarda, bu kesiklerin kullanıma yansımamasını sağlamaktadır. Evlerde çatılarda kullanılan güneş panelleri fazladan üretim yaptığıında, üretilen fazla güç bu bataryada depolanmaktadır. Evin ihtiyaç duyduğu enerji güneş panelleri tarafından üretilenden fazla olduğu durumda da, gereksinim duyulan fark ekonomik olma durumuna göre ya vanadyum redoks akış bataryasından ya da şebekeden sağlanmaktadır. Ayrıca yerel şebeke sistemlerinde de kullanılarak ara depolamada görev yapmakta ve grid yönetiminde kullanılmaktadır.



Şekil 2.27 : Cellcube FB10/100 vanadyum redoks akış bataryası akış kanalları ve güç yığımları (Schreiber, 2012).



Şekil 2.28 : Cellcube FB 10/100 'ün birlikte kullanıldığı sistemler ve uygulama alanları (Schreiber, 2012).

Bu sistemler dışında vanadyum redoks akış bataryası için birçok uygulama sayılabilir; UNSW tarafından Tayland'daki Güneş Evi'nde kurulan 15 kWh'lık vanadyum redoks akış bataryası, Kashima-Kita Electric Power Corporation tarafından üretilen denizaltıları için acil yedek sistemi, 170 kW güce sahip 1 MWh kapasiteli SEI tarafından 2001 yılında Hokkaido Electric Power Wind rüzgar tarlasında rüzgar türbinlerinin çıkış gücünün dengelenmesinde kullanılan bir başka batarya, Gwansei Gakuin Üniversitesi'nde SEI tarafından kurulan 500 kW güç ve 5 MWh kapasiteli vanadyum redoks akış bataryası, VRB Power firması tarafından Pacific Corp için Utah'ta kurulan kırsal kesim beslemesindeki artış için voltaj desteğinde kullanılmak üzere 250 kW güç ve 2 MWh kapasiteli batarya, SEI tarafından J Power için Subaru Rüzgar Tarlası'nda rüzgar enerjisinin depolanması ve rüzgar gücünün dengelenmesi amacıyla kurulan 4 MW güç ve 6 MWh kapasiteye sahip vanadyum redoks akış bataryası (Li, 2011).

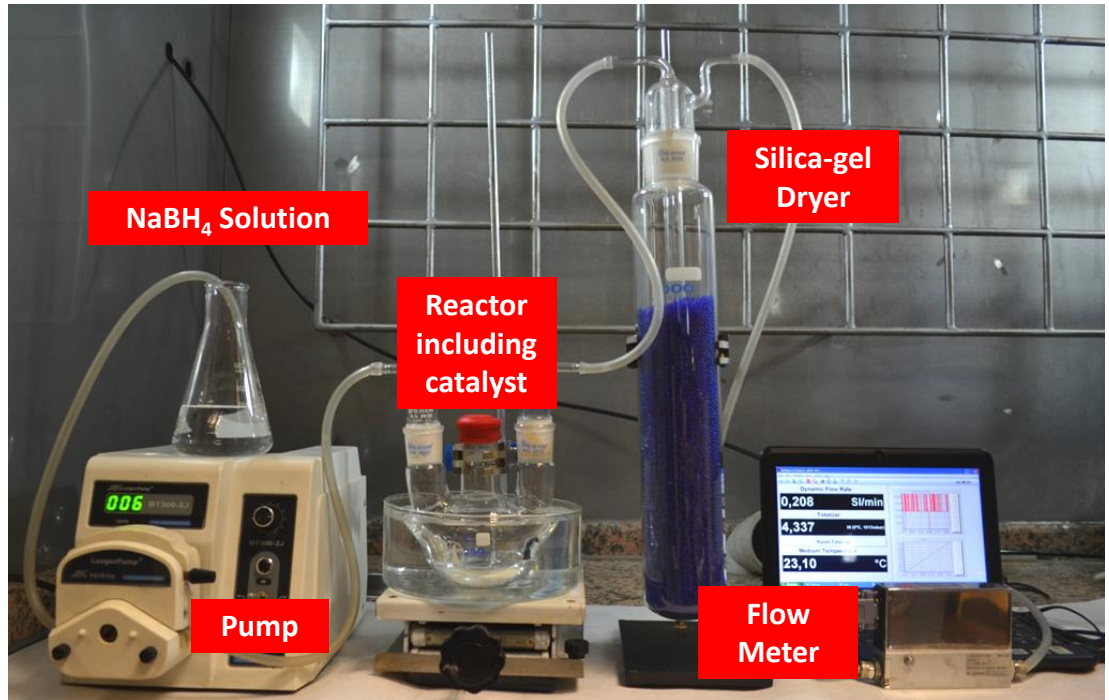
3. DENEYSEL

3.1 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi

3.1.1 Hidrojen ölçüm yöntemleri

3.1.1.1 Kütleli debi ölçerli hidrojen ölçüm sistemi

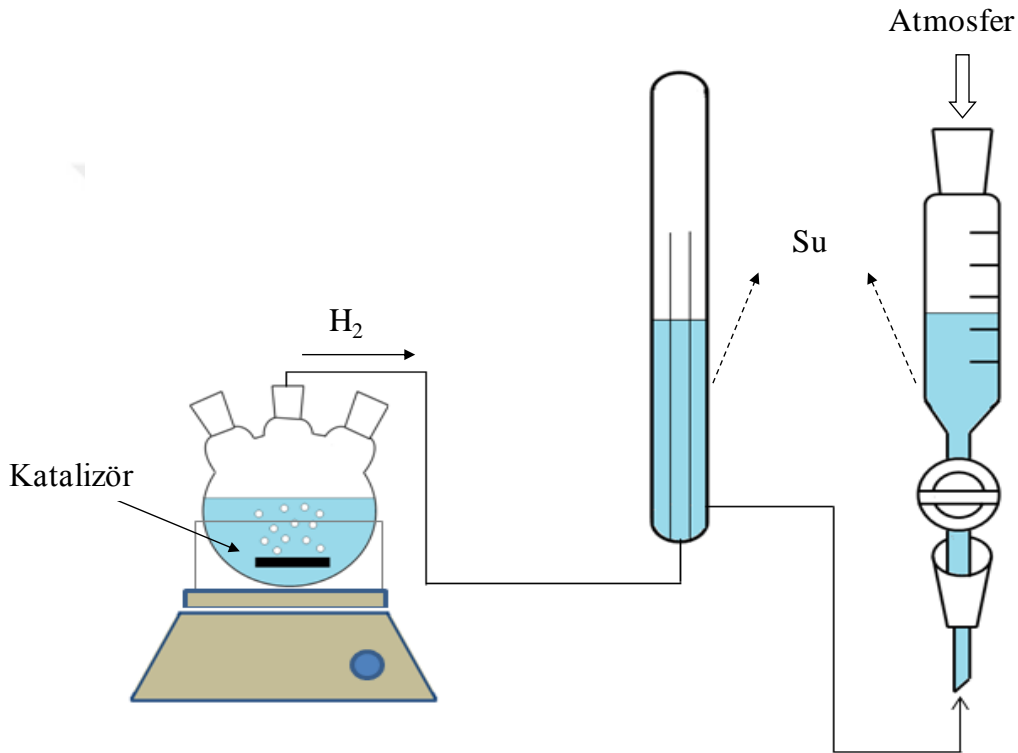
Hidrojen gazı üretim sistemi, sodyum bor hidrür çözeltisi içeren kap, peristaltik pompa, reaktör, su banyosu, su tuzağı, kütleli debi ölçer (MFM) ve bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 3.1). Hidrojen gazı üretim hızının dinamik olarak ölçümü bilgisayara bağlı kütleli debi ölçer kullanarak gözlemlenmiştir. Bor içeren kimyasal hidrürler arasında amonyak boran sodyum bor hidrüre göre yaklaşık 1.2 kat daha iyi performans göstermektedir. Ancak performans-maliyet ilişkisi göz önüne alındığında, deneylere sodyum bor hidrür ile devam etmenin daha verimli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.1: Kütleli debi ölçerli hidrojen ölçüm sistemi.

3.1.1.2 Su hacminin değişiminden yararlanılan hidrojen ölçüm sistemi

Şekil 3.2’ de görüleceği gibi, hidrojen üretim ve ölçüm sistemi üç boyunlu cam kap (katalizör ve NaBH_4 çözeltisi içermektedir) ve cam kaba bağlı silindirik yapıdaki içi su dolu iki cam tüpten oluşmaktadır. Hidrojen üretim hızı ise suyun yer değiştirme yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Diğer bir ifadeyle, haznedeki suyun yer değiştirme hacmi üretilen hidrojen gazının hacmine eşit olacağından bu sayede üretim hızına ulaşılmıştır.

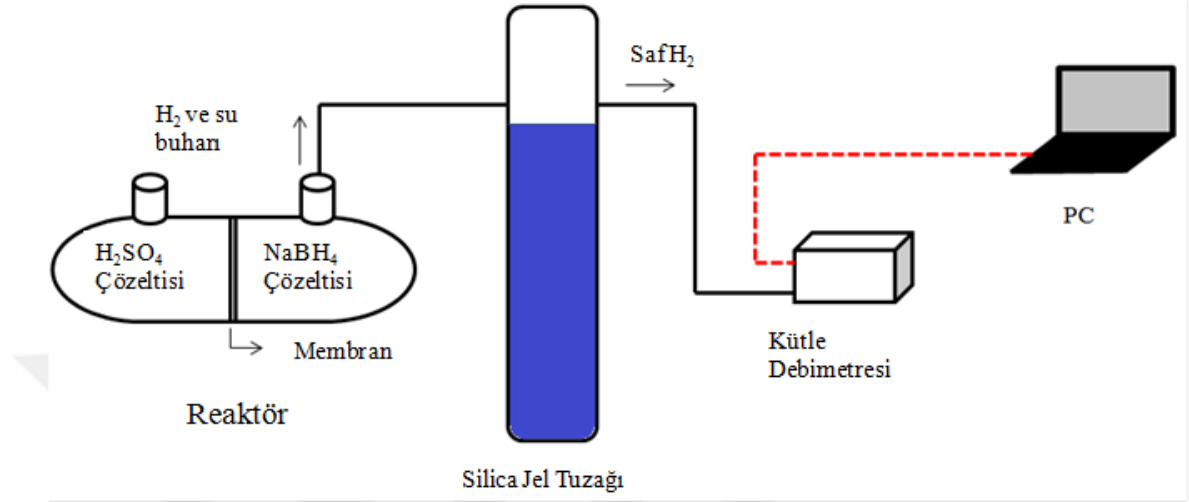


Şekil 3.2 : Su hacminin değişiminden yararlanılan hidrojen ölçüm sistemi.

3.1.1.3 Derişim hücresi kullanan hidrojen üretim sistemi

Hidrojen üretim testleri, Şekil 3.3’te görülen hidrojen üretim ve ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Söz konusu sistem, iki bölmeli cam reaktör, silika jel tuzağı, kütle debimetresi ve bilgisayardan oluşmaktadır. İki bölmeli cam reaktörün bölmelerden birine asit çözeltisi konulurken, diğerine NaBH_4 çözeltisi konulmuştur. İki bölme arasında proton geçirgen membran bulunmaktadır. Membran, asit çözeltisi bulunan bölmeden, NaBH_4 bulunan bölmeye proton (H^+ iyonu) geçişine olanak sağlamaktadır. Buna ek olarak iki bölme arasında gaz difüzyonu ya da başka iyonların geçişi hiçbir şekilde gerçekleşmemektedir. H^+

iyonları ve NaBH_4 ile gerçekleşen tepkime sonucu hidrojen gazı üretilmektedir. Silika jel tuzağı ise su buharını tutarak debimetreye gitmesini engeller ve böylelikle saf hidrojen gazı elde edilmekte ve üretilen hidrojen gazı üretim hızı, kütle debimetresi aracılığı ile ölçülmektedir.



Şekil 3.3 : Derişim hücresi kullanılan hidrojen üretim sistemi.

3.1.1.4 Akış hücresi kullanan hidrojen ölçüm sistemi

Uzun süreli hidrojen üretimi testi için 8 W lık proton değişken zarlı yakıt piline bağlı tipik bir akış bataryası test hücresi (akış hücresi) kullanılmıştır (Şekil 3.4). Sistem H_2SO_4 ve NaBH_4 yarı hücrelerini (1.0 L, 1.0 M) barındıran akış hücresi içermektedir. Asit ve sodyum bor hidrür çözeltilerinin her ikisi de BPSH 45 zarı ile ayrılmış yarı hücrelere pompalanmıştır (15 ml dk^{-1}). Ardından her iki çözeltinin kendine ait rezervuarlara dönmeleri sağlanmıştır. Bu sirkülasyon sırasında asitten gelen proton, proton değişken zar sayesinde NaBH_4 yarı hücresine taşınır. Sonrasında NaBH_4 ile tepkimeye girer ve hidrojen üretir. Bu düzenlemeler hidrojen üretim hızını 8 W lık yakıt pilini beslemek için gerekli hidrojen miktarı olan 0.24 L dk^{-1} olarak ayarlamak için yapılmıştır. Yakıt pili testleri (FuelCon Evaluator-C Test Station) oda sıcaklığında dış nemlendirme olmadan gerçekleştirilmiştir. Kuru hava ($\text{H}_2\text{O} \leq 5 \text{ ppm}$) herhangi bir ek nemlendirme olmadan 0.60 NL dk^{-1} akış hızı ile basınçlandırılmış silindirden sağlanmıştır.

Ayrıca katalizörsüz hidrojen üretimi çalışmasında yukarıda anlatılan kütleli debi ölçerli, derişim hücresi kullanan ve akış hücresi kullanan hidrojen ölçüm sistemleri

kullanılmıştır. Bu sistemlerin kullanıldığı yöntemler Metot 1, Metot 2, Metot 3 ve Metot 4 olarak tanımlanmış ve açıklamaları aşağıda anlatılmıştır.

Metot 1 (Şekil 3.4a):

Hidrojen üretim tepkimesi üç boyunlu balon jodede gerçekleştirilmiştir (Sankir, 2014). NaBH_4 çözeltisi (1.60 M) 2.2 mL dk^{-1} sabit besleme hızıyla H_2SO_4 çözeltisi (1.65 M, 50 ml) içeren üç boyunlu reaktöre pompalanmıştır.

Metot 2 (Şekil 3.4a):

H_2SO_4 çözeltisi (1.65 M) 3.4 mL dk^{-1} sabit besleme hızıyla NaBH_4 çözeltisi (1.60 M, 50 ml) içeren üç boyunlu reaktöre pompalanmıştır.

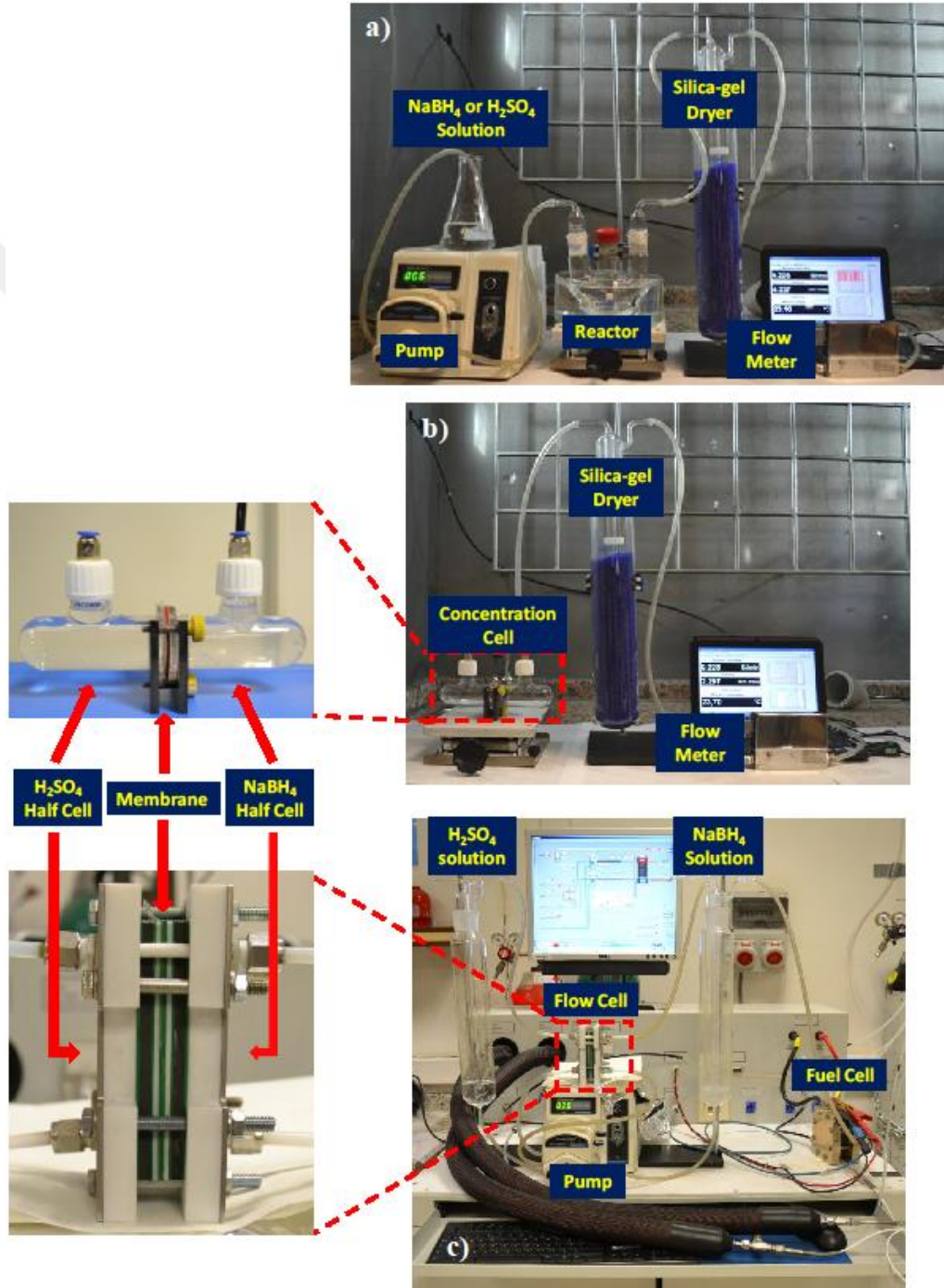
Metot 3 (Şekil 3.4b):

Sistem derişim hücresi (iki kompartımanlı cam reaktör), silika jel tuzak ve bilgisayara bağılı kütle akış ölçer içermektedir. Reaktörün kompartımanlarından bir tanesi sulu asit çözeltisi ile doldurulmuş (H_2SO_4 yarı hücresi, 1.65 M, 50 ml) ve diğeri ise sulu sodyum bor hidrür çözeltisi (NaBH_4 yarı hücresi, 1.60 M, 50 ml) doldurulmuştur. Kompartımanlar proton iletken zar ile ayrılmıştır. Zar H_2SO_4 yarı hücresinden NaBH_4 yarı hücresine proton iletimini sağlamaktadır. Ayrıca ikili sülfonlanmış kopolimer zarların düşük hidrojen geçirgenliğı ($10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STD}) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) hidrojen gazının kompartımanlar arasında taşınımına izin vermez (Chikashige, 2005). Bu nedenle hidrojen gazı üretimi proton iletkenliğıyle kontrol edilen proton difüzyonu ile gerçekleştirilir. Silika jel tuzak hidrojen gazı içerisindeki nemin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Hidrojen üretim hızı kütle akış ölçer (Burkert 8703) ile ölçülmüştür.

Metot 4 (Şekil 3.4c):

Uzun süreli hidrojen üretimi testi için 8 W lık proton değışken zarlı yakıt piline bağılı tipik bir akış bataryası test hücresi (akış hücresi) kullanılmıştır. Sistem H_2SO_4 ve NaBH_4 yarı hücrelerini (1.0 L, 1.0 M) barındıran akış hücresi içermektedir. Asit ve sodyum bor hidrür çözeltilerinin her ikisi de BPSH 45 zarı ile ayrılmış yarı hücelere pompalanmıştır (15 ml dk^{-1}). Ardından her iki çözeltinin kendine ait rezervuarlara dönmeleri sağlanmıştır. Bu sirkülasyon sırasında asitten gelen proton, proton değışken zar sayesinde NaBH_4 yarı hücresine taşınır. Sonrasında NaBH_4 ile

tepkimeye girer ve hidrojen üretir. Bu düzenlemeler hidrojen üretim hızını 8 W lık yakıt pilini beslemek için gerekli hidrojen miktarı olan 0.24 L dk^{-1} olarak ayarlamak için yapılmıştır. Yakıt pili testleri (FuelCon Evaluator-C Test Station) oda sıcaklığında dış nemlendirme olmadan gerçekleştirilmiştir. Kuru hava ($\text{H}_2\text{O} \leq 5 \text{ ppm}$) herhangi bir ek nemlendirme olmadan 0.60 NL dk^{-1} akış hızı ile basınçlandırılmış silindirden sağlanmıştır.



Şekil 3.4 : a) Metot 1 ve 2, b) derişim hücresi (Metot 3) ve c) akış hücresi (Metot 4) kullanan hidrojen üretim sistemleri (Sankir, 2015).

3.1.2 Kimyasallar

Hidroklorik asit (küttelece %37) Sigma Aldrich'ten alınmıştır. Teflon™ alt taş Öz-Ka Meta San. Tic. Ltd. Şti. tarafından sağlanmıştır. Teflon™ ve asimetrik zarlar sırasıyla aseton ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Ardından her iki alt taş vakum altında (1.0 mmHg) 25°C'de gece boyunca kurutulmuştur. Platin ve alüminyum hedefler (küttelece %99.99 saflıkta) Plus Materials'tan tedarik edilmiştir. NaBH₄ (küttelece %98.0) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır ve alındığı haliyle kullanılmıştır. Bütün deneylerde 18.2 M Ω cm (ELGA Purelab Option-Q) dirence sahip deiyonize su kullanılmıştır.

Asimetrik zarların hazırlanmasında kullanılan kopolimer sentezi için akrilonitril (AN, %99) ve 2-etil hegzilakrilat (2EHA, %98) (her ikisi de Aldrich'ten temin edilmiştir) kullanımdan hemen önce vakum damıtma yöntemiyle saflaştırılmıştır. Suda çözünen başlatıcı, amonyum persülfat (APS, +%99), teknik saflıkta izopropil alkol (IPA) ve sülfürik asit (tamamı Acros Organics'ten alınmıştır) alındığı gibi kullanılmıştır. 1-dodekantiyol (Merck) zincir transfer etkin maddesi olarak tercih edilmiştir. DOWFAX 8390 yüzey gerilim azaltıcı çözeltisi alındığı şekliyle kullanılmıştır. Magnezyum sülfat (susuz, %97), N,N-dimetilformamid (DMF) (%99.8) ve 1-metil-2-pirolidon (NMP) (%99) Acros Organics'ten temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır.

3.1.3 Asimetrik zar hazırlanması

Asimetrik zarlar aşağıdaki prosedüre göre hazırlanmıştır (Bozkir, 2012). Kopolimer sentezi sulu ortamda emülsiyon polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Üç ağızlı balon reaktöre yoğunlaştırıcı, cam mekanik karıştırıcı, damlatma hunisi, azot besleme tüpü ve balon reaktör içindeki suyla temas eden ısı kontrol çubuğu ile donatılır. Sıcaklık 65 °C'ye çıkartılarak balon jodeden 1 saat boyunca azot geçmesi sağlanır. Yüzey gerilim azaltıcı, başlatıcı (toplam başlatıcı miktarının %65'i) ve 1-Dodekantiyol reaktöre eklenir ve ardından toplam monomer karışımı miktarının %20'si karışıma eklenir. Kalan monomer karışımı 2 saat 30 dakikalık periyotta eklenir. Monomer karışımının eklenme işlemi bittikten sonra kalan başlatıcı damlatma hunisinden tepkime ortamına dökülür. Sıcaklık 45 dakika boyunca 68 °C'de tutulur. Elde edilen ürün %10 luk sulu MgSO₄ çözeltisinde çöktürülür ve saf suyla birkaç kez yıkandıktan sonra 60°C'de gece boyunca kurutulur. Ardından

yaklaşık 1.1 g poliakrilonitril-ko-poli (2-etil hegzilakrilat) (PAN(92)-ko-P2EHA(8)) kopolimeri (içsel viskozitesi 1.2 dL g⁻¹) 8.0 g DMF içerisinde çözdürülmüştür. Sonrasında polimer karışımı oda sıcaklığında düz bir cam üzerine (100 cm²) dökülmüş ve 5 dakika beklendikten sonra 24 saat boyunca su içerisine daldırılmıştır. Asimetrik zarlar kullanım zamanına kadar oda sıcaklığında su içerisinde bekletilmiştir.

3.1.4 Kopolimer sentezi ve zar hazırlanması

Molce yüzde 25, 35 ve 45 sülfonlanma derecelerine sahip doğrudan ikili sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) kopolimerleri daha önceki çalışmalarımızda tarif edilmiştir (Park, 2008; Sankir, 2006, 2007; Kim, 2006; Wang, 2002; Semiz, 2014a, 2014b). Tüm ikili sülfonlanmış kopolimerler için tipik bir kopolimerizasyon BPSH 35 sistemi ile tarif edilmektedir. BPSH 35 kopolimeri 3,3'-ikili sülfonlanmış 4,4'-diklorodifenil sülfon (SDCDPS), 4,4'- diklorodifenil sülfon (DCDPS) ve 4,4'-bifenol (BP) monomerlerinin doğrudan kopolimerizasyon yöntemiyle elde edilmiştir.

DCDPS (2.5866 g, 0.0090 mol), SDCDPS (2.3826 g, 0.0049 mol), BP (2.5804 g, 0.0139 mol) ve potasyum karbonat (15% fazla, 2.2025 g), mekanik karıştırıcı, azot girişi ve tuzak ile donatılmış 3 ağızlı balon reaktöre konulur. Kuru NMP (15 ml) eklenerek %35'lik (kütle/hacim) katı derişimi sağlanır ve NMP'nin azetrop etkin maddeye oranının 2:1 (hacim/hacim) olması sağlanır. Karışım dehidrasyon işleminin tamamlanması için 150°C'de 4 saat boyunca reflaks edilir. Toluenin kademeli uzaklaştırılmasından sonra tepkime sıcaklığı yavaşça 190°C'ye çıkarılır ve 16 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulur. Ardından tepkime ürünü soğutulur ve 10 ml NMP ile seyreltilerek 500 ml deiyonize suda şişmiş fiberler olarak çöktürülür. Çöktürülen kopolimer kaynayan deiyonize suya transfer edilir ve tuzlar 4 saat boyunca ayrıştırılır. Ardından kopolimer deiyonize su ile birkaç kez yıkanır ve vakum fırınında 120°C'de 24 saat boyunca kurutulur.

Zarlar N,N'-dimetilasetamid içerisinde kütlece %10'luk kopolimer çözeltisinin düz bir cam yüzey üzerine dökülmesi ve IR lamba altında 60°C'de 12 saat boyunca kurumaya bırakılmasıyla hazırlanır. Ardından 0.5 M kaynayan sülfürik asit içerisinde 2 saat boyunca asitlenir ve deiyonize su içerisinde 2 saat boyunca tekrar kaynatılır. Asitlenmiş zarlar hidrojen üretim tepkimelerinde kullanılacağı zamana kadar deiyonize su içerisinde bekletilir.

3.1.5 Alaşım ve seçimli aşındırma

Platin ve alüminyum Vaksis Midas PVD-MT/2M2T sistemi ile TeflonTM ya da asimetric zar üzerine eş zamanlı olarak saçırlmıştır. Eş zamanlı kaplama alanı yaklaşık 45.1 cm²'dir. Argonun akış hızı 45 sccm olarak ayarlanmıştır. Kazan basıncı kaplama süresince 5.5x10⁻³ Torr olarak korunmuştur. Saçırma kaplaması öncesinde alt taş yüzeyi, alt taş üzerine daha iyi tutunma sağlanması için Enercon Dyne-A-Mite Hp açık hava plazma yüzey işleme cihazı ile işlenmiştir. Platin saçırma gücü 50 W olarak ayarlanmış, alüminyum saçırma gücü ise 15 ila 400 W arasında değiştirilmiştir. Kplama süresi 1 ila 6 saat aralığında ayarlanmıştır.

3.1.6 Nanoparçacık sentezi

Platin, rutenyum ve alüminyum hedefler (%99.99 saflıkta) Plus Materials'tan alınmıştır. Bu hedefler TeflonTM (Öz-Ka Metal) üzerine Vaksis Midas PVD-MT/2M2T sistemi kullanılarak eş zamanlı olarak saçırlmıştır. Argon gazı akış hızı 45 sccm olarak ayarlanmıştır. Hazne basıncı kaplama sırasında 6.5 x 10⁻³ Torr'da tutulmuştur. Platin/rutenyum ve alüminyumun saçırma güçleri sırasıyla 50 ve 200-400 W'tır. Saçırma süreleri 5 dakikadır.

Alüminyum alaşımdan seçimli aşındırma metodu ile uzaklaştırılmıştır. Seçimli aşındırma işlemi hidroklorik asit (Sigma Aldrich, kütlece %37) ile gerçekleştirilmiştir. Tamamen uzaklaştırmanın sağlandığından emin olmak için alaşım hidroklorik asit içerisinde 24 saat tutulmuştur. Ardından kalan platin ve rutenyum parçacıklar filtre edilmiş ve hidroklorik asit kalıntılarında arındırmak için deiyonize su (ELGA Purelab Option-Q, 18.2 M ohm cm) ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra platin ve rutenyum parçacıklar vakum altında (1.0 mmHg) 25°C'de gece boyunca kurutulmuştur.

3.1.7 Katalizörlerin karakterizasyonu

Altın-paladyum kaplanmış örneklerin SEM görüntüleri High Resolution QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile karakterize edilmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile elde edilmiştir. BET karakterizasyonları Quantachrome iQ-C BET Analysis cihazı ile yürütülmüştür. Alaşımdaki platin ve alüminyumun deneysel kütlece yüzdeleri EDX analizleri ile belirlenmiştir. TEM analizleri FEI Tecnai G2 F30 geçirimli elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiş ve parçacık boyutu ölçümleri Malvern Zeta Sizer Nano ZS ile yürütülmüştür.

3.1.8 Zar özelliklerinin karakterizasyonu

BPSH kopolimerlerinin proton NMR ölçümleri dimetilsülfoksit içerisinde (kütlece %10) Bruker Avance III 400 MHz cihazı ile ölçülmüştür. Fourier transform infrared (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometre ile elde edilmiştir. İçsel viskoziteleri 25°C’de 0.05 M LiBr içeren NMP içerisinde Ubbelohde viskometre ile belirlenmiştir. Kopolimerlerin moleküler ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiştir. GPC deneyleri Waters 1515 isocratic HPLC pompa, refraktif indeks dedektörü ve Viscotek 270 ikili dedektör ile donatılmış sıvı kromatografte gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak 0.05 M LiBr/NMP kullanılmıştır. NMP’nin viskoz yapısı nedeniyle kolon sıcaklığı 60°C’de tutulmuştur. Mobil faz çözücüsü ve örnek çözeltisi GPC sistemine konulmadan önce filtre edilmiştir. LiBr kullanılmasının sebebi hem IV hem de GPC deneylerinde kopolimerin ikili sülfonlanmış kısımlarından kaynaklanan iyonik grup etkileşimlerini kırmaktır. Asitleme işleminin moleküler ağırlık üzerindeki etkisini gözlemlemek için kopolimerlerin asit formları 1 saat boyunca 1.0 M potasyum karbonat (K₂CO₃) içerisine daldırılarak tuz formlarına çevrilmiş, IV ve GPC ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.1.9 Hesaplamalar

BPS kopolimer zarlarının ve N212TM’nin su tutma oranları aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$\text{Su tutma (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3.1)$$

W_d and W_w kuru ve ıslak zarların ağırlıklarıdır.

Zarları proton iletkenlikleri Solartron 1260 ve 1287 elektrokimyasal empedans spektroskopisine bağlı Bekktech BT-112 iletkenlik hücresi ile ölçülmüştür. İletkenlik (σ) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad (3.2)$$

d kalınlık, A zarın yüzey alanı ve R empedans spektroskopisinden elde edilen dirençtir.

Zarların IEC değerleri aşağıdaki denklemden hesaplanır:

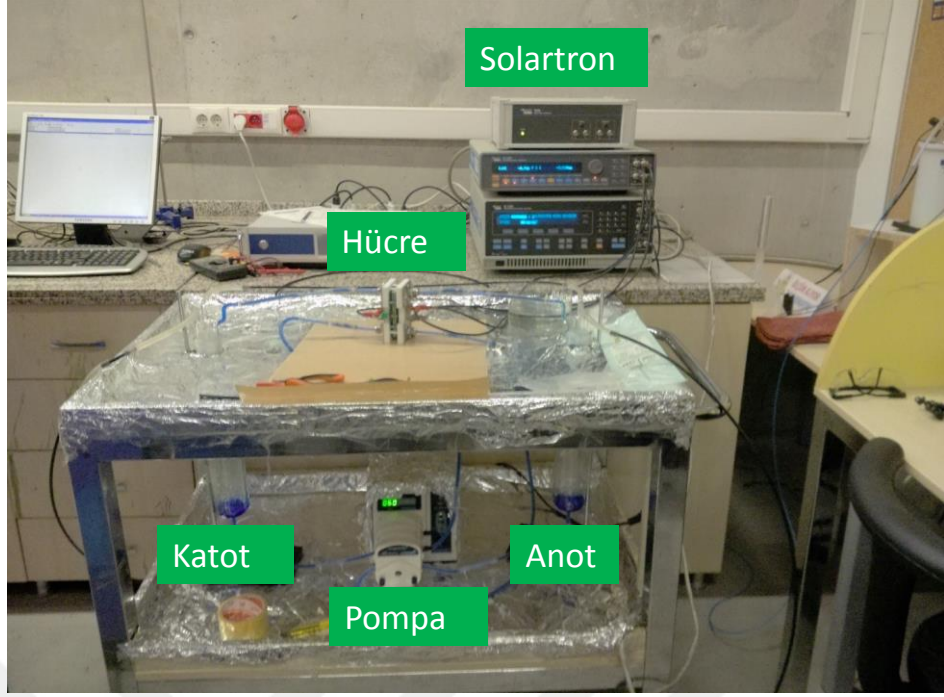
$$\text{IEC} = \frac{2 \times \text{ikili sülfonlamanın mol fraksiyonu}}{(\text{MW}_{\text{sülfonlanmamış birim}} \times \text{mol fraksiyonu}) + (\text{MW}_{\text{sülfonlanmış birim}} \times \text{mol fraksiyonu})} \quad (3.3)$$

$\text{MW}_{\text{sülfonlanmamış birim}}$ ve $\text{MW}_{\text{sülfonlanmış birim}}$ sırasıyla sülfonlanmamış ve sülfonlanmış birimlerin moleküler ağırlığıdır.

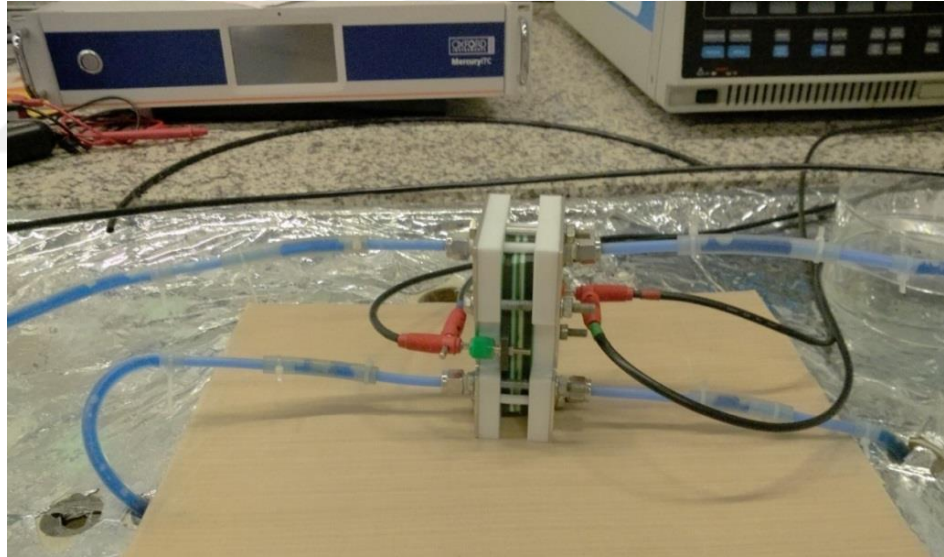
3.2 Vanadyum Redoks Akış Bataryası

3.2.1 Vanadyum redoks akış bataryası sistemi

Vanadyum redoks akış bataryası sistemi Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Ayrıca akış bataryası iç bileşenleri de Şekil 3.6'da görülmektedir.

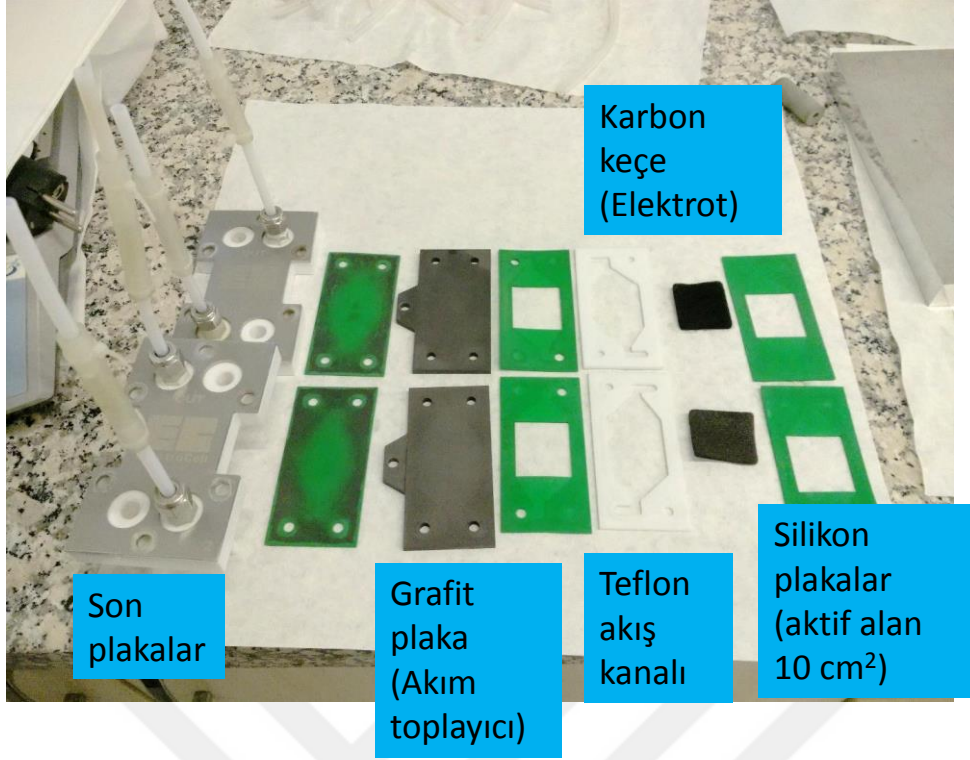


(a)



(b)

Şekil 3.5 : (a) Vanadyum redoks akış bataryası sistemi ve (b) hücresi.



Şekil 3.6 : Akış bataryası iç bileşenleri.

3.2.2 Kimyasallar

Hidroklorik asit (kütlece %37) ve VO_2SO_4 (kütlece %97.0) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır ve alındığı haliyle kullanılmıştır. Bütün deneylerde $18.2 \text{ M } \Omega \text{ cm}$ (ELGA Purelab Option-Q) dirence sahip deiyonize su kullanılmıştır.

3.2.3 Zarların hazırlanması

BPSH 35 (35 mol yüzdeleri ikili sülfonlama derecesi), daha önceki çalışmalarımızda tarif edildiği şekilde hazırlanmıştır (Sankir, 2003, 2006; Park, 2008). $\text{N,N}'$ -dimetilasetamid içinde hazırlanan kütlece %10luk kopolimer çözeltisi sıradan bir cam yüzeyine dökülmüş ve IR lamba altında yaklaşık 60°C 'de 12 saat boyunca tutulmuştur. Zarlar 0.5 molarlık kaynayan sülfürik asitte 2 saat süresince asitlenmiş ve sonra 2 saat deiyonize suda kaynatılmıştır. Ardından zarlar VRAB'lerde kullanılacağı zamana kadar suda saklanmıştır (Wang, 2001, 2002; Einsla, 2008).

3.2.4 Zar özelliklerinin karakterizasyonu

BPSH kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ (Bruker Avance III 400 MHz) analizi için dimetilsülfoksit içinde %10luk (kütle/hacim) çözeltisi hazırlanmıştır. Fourier

transform infrared (FTIR) spektrumu Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. İçsel viskozite (IV) ölçümleri Ubbelohde viskometre ile 30°C’de gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Hesaplamalar

Zarların su tutuculuğu, proton iletkenliği ve iyon değişken kapasitesi 3.1.8 Hesaplamalar bölümünde anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Vanadyum (VO^{+2}) geçirgenlik testi 25°C’de zarla ayrılmış iki kompartmanlı derişim hücresiyle ölçülmüştür. Bir kompartmana 3.0 M H_2SO_4 içinde hazırlanan 1.0 M VO^{2+} çözeltisinden 50 ml konulmuştur. Diğer kompartmana ise vanadyum içermeyen ve osmotik basıncı dengelemek için 3.0 M H_2SO_4 içinde hazırlanan 1.0 M $MgSO_4$ çözeltisinden 50 ml konulmuştur. Deney boyunca çözeltiler manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. VO^{+2} derişimi çözeltilerin absorpsiyonunu Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmesiyle bulunmuştur. Zarın VO^{+2} geçirgenliği, P, aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$P = \frac{V_B L}{A(C_A - C_B(t))} \times \frac{dC_B(t)}{dt} \quad (3.4)$$

Formülde V_B $MgSO_4$ çözeltisinin hacmini, L zarın kalınlığını, A zarın efektif alanını, C_A VO^{+2} kompartmanındaki başlangıç VO^{+2} derişimini ve $C_B(t)$ $MgSO_4$ kompartmanına geçen VO^{+2} derişiminin zamana bağlı fonksiyonudur.

Zarın seçiciliği (Φ) zarın proton iletkenliğinin (σ) VO^{+2} geçirgenliğine (P) oranıdır:

$$\Phi = \frac{\sigma}{P} \quad (3.5)$$

Hücre performansı ölçümleri için kullanılan elektrolit 3.0 M H_2SO_4 içinde hazırlanan 1.0 M $VOSO_4$ çözeltisidir. Katot ve anottaki elektrolit hacimleri sırasıyla 50 ve 100 ml’dir. Elektrolitler hücreye azot ortamında 100 ml/dk hızla pompalanmıştır.. Elektrokimyasal ölçümler Solartron sistemi (1260A and 1287) ile yürütülmüştür. Şarj ve deşarj işlemleri için 0.7 V ve 1.7 V alçak ve yüksek limit voltajları olarak seçilmiştir. Kulombik (CE), voltaj (VE) ve enerji verimlilikleri (EE) aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır:

$$CE (\%) = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (3.6)$$

$$VE (\%) = \frac{V_d}{V_c} \times 100 \quad (3.7)$$

$$EE (\%) = CE \times VE \quad (3.8)$$

t_c ve t_d sırasıyla şarj ve deşarj sürelerini, V_c ve V_d de ortalama şarj ve deşarj voltajlarını göstermektedir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

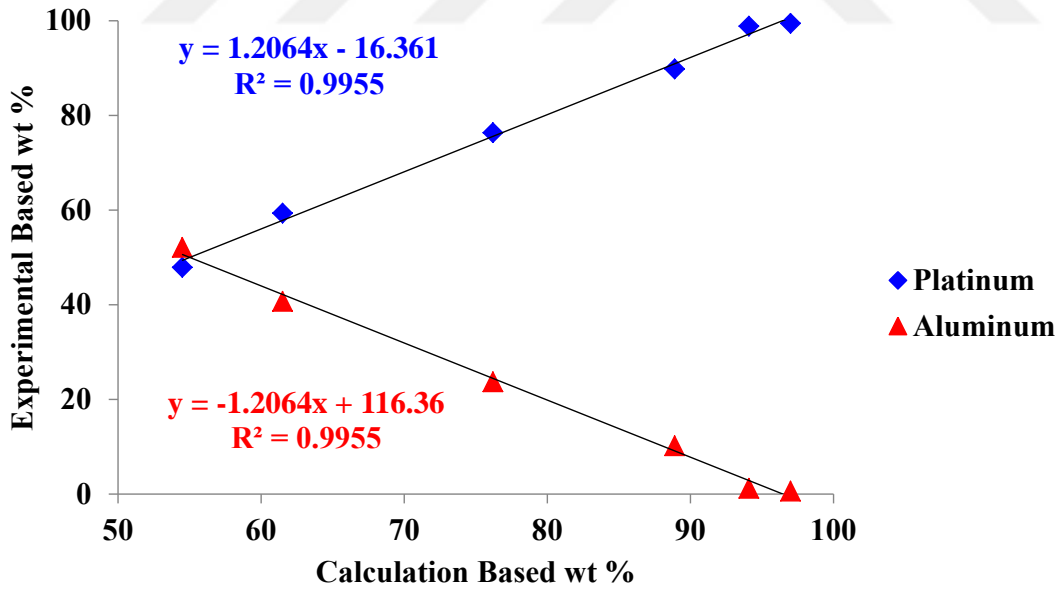
4.1 Nanoçiçek Platin Filmlerden Hidrojen Üretimi

Katalizör sistemi platin ve alüminyumun ikili saçtırılması ve nanogözenekli platin katalizörlerin üretilmesi için alüminyumun alaşımdan seçimli aşındırılması ile hazırlanmıştır. Bu nedenle ikili saçtırma basamağı süresince alaşım kompozisyonunu ayarlamak önemlidir. Çünkü platinin elde edilen morfolojisi alaşım kompozisyonuna büyük ölçüde bağlıdır. Buna saçtırma gücünü kontrol ederek ulaşılabilir. Saçtırma gücü ve verim arasında doğrusal bir ilişki olduğu bilinmektedir (Wasa, 2004). Bu varsayımdan yola çıkarak alaşımdaki platin ve alüminyumun kütlece yüzdelerini hesaplayabiliriz. Bombardıman edici iyon argon iyonu olduğunda 600 eV iyon enerjisinde, platin ve alüminyumun saçtırma verimleri ve hızları sırasıyla 1.6, 1.2 ve 205, 170 Angström s⁻¹'dir (Stuart, 1983). Ayrıca platin ve alüminyumun moleküler ağırlığı ve yoğunluğu sırasıyla 195.1 g mol⁻¹, 21.45 g cm⁻³ ve 27.0 g mol⁻¹, 2.7 g cm⁻³'tür.

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere hesaplama temelli değerler ve EDX analizlerinden elde edilen deneysel veriler benzerdir. Ana ilgimiz olan mümkün olan en yüksek katalitik aktiviteyi elde etme konusunun yanı sıra, bu hesaplamalar alaşımlama basamağı öncesinde mümkün olan kompozisyon hakkında ipucu vermede işe yarayabilir. Ayrıca, özellikle büyük ölçekli uygulamalarda bu hesaplamalar alaşımlama öncesinde kompozisyonu kesin olarak kontrol etmede kullanılacak olan kalibrasyon grafiği oluşturmada kullanılabilir. Alaşımın yüzde kompozisyonunu hesaplamada kullanılan bu tür bir kalibrasyon eğrisi Şekil 4.1'de görülebilir.

Çizelge 4.1 Nanogözenekli ince film kaplamaların EDX analizi (Sankir, 2015).

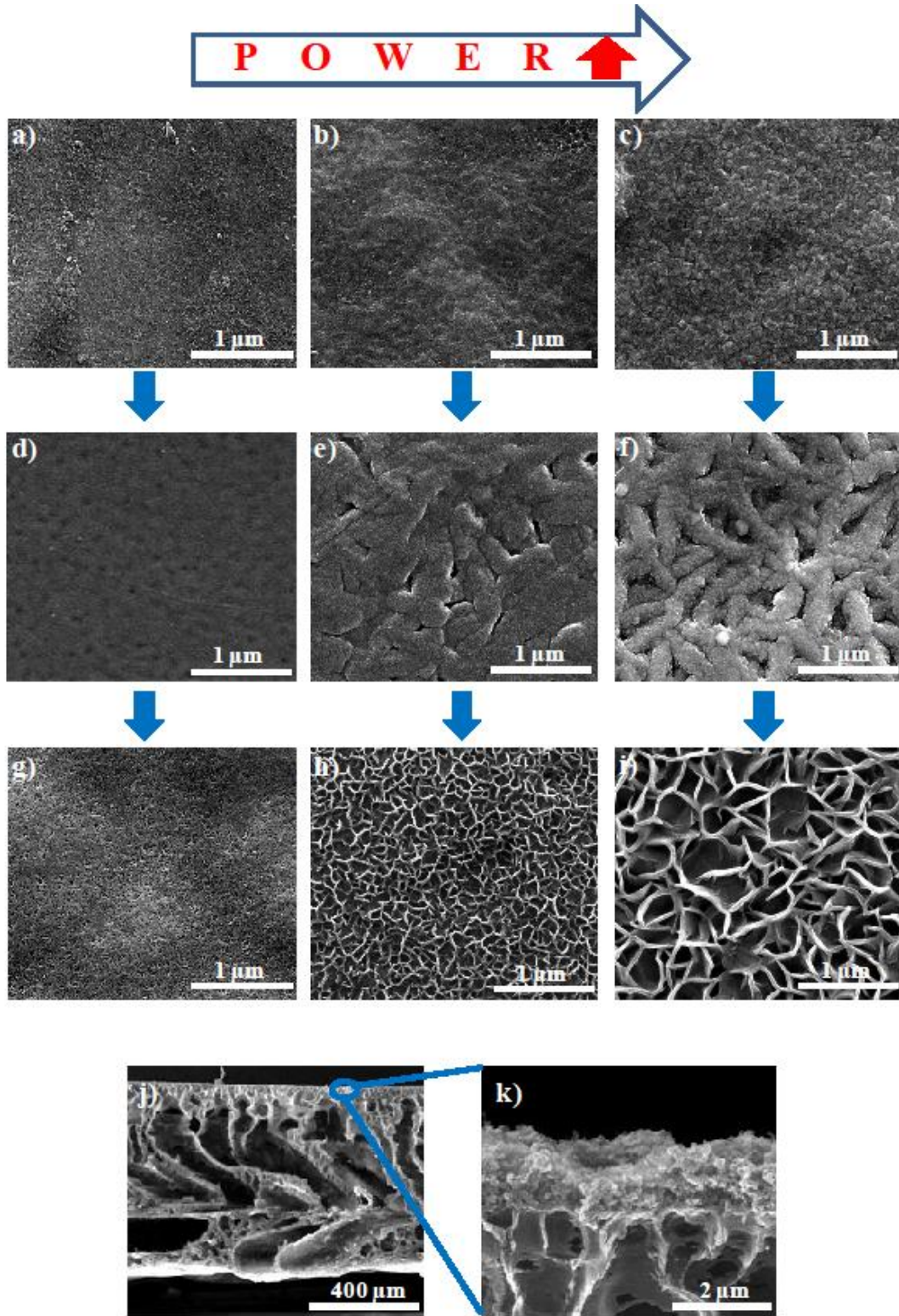
Alümin- yum [Watt]	Alaşımından Sonra		Seçimli Aşındırmadan Sonra		NaBH ₄ Uygulamasından Sonra			
	Hesaplanan Kütlece %	Deneysel Kütlece %	Deneysel Kütlece %	Deneysel Kütlece %	Deneysel Kütlece %	Deneysel Kütlece %		
	Pt	Al	Pt	Al	Pt	Al		
15	97.0	3.0	99.4	0.6	99.8	0.2	100	0
30	94.1	5.9	98.8	1.2	99.7	0.3	99.9	0.1
60	88.9	11.1	89.8	10.2	90.6	9.4	99.7	0.3
150	76.2	23.8	76.3	23.7	88.9	11.1	99.6	0.4
300	61.5	38.5	59.3	40.7	87.4	12.6	99.4	0.6
400	54.5	45.5	47.9	52.1	87.2	12.8	99.3	0.7



Şekil 4.1 : Alaşım için kalibrasyon eğrisi (Sankir, 2015).

Aktif katalitik alan katalizörün yüzey alanıyla doğrudan orantılı olduğu çok iyi bilinen bir gerçektir. Geliştirdiğimiz katalizör sistemi özellikle “roll-to-roll” saçtırma sistemleri gibi geniş alan uygulamaları için uygundur. Ayrıca, ikili saçtırma tekniğinin kullanılması hızlı üretim ve hassas kompozisyon kontrolü sağlar. Bunun yanında, alt taş olarak Teflon™ ya da asimetrik polimerik zarlar kullanıldığında önemli derecede esneklik sağlanır. Bunlara ek olarak rapor edilen bu yöntemle santimetrekare başına sadece 44 µg platin kullanılmaktadır. Başka bir deyişle 100 m² alanı yalnızca 44 g platin ile kaplamak mümkündür. Bu sayılar gösteriyor ki pahalı katalizörlerin böyle çok düşük kullanım miktarları sayesinde katalizörlerin maliyetinden kaynaklanan sorunların üstesinden gelinebilir.

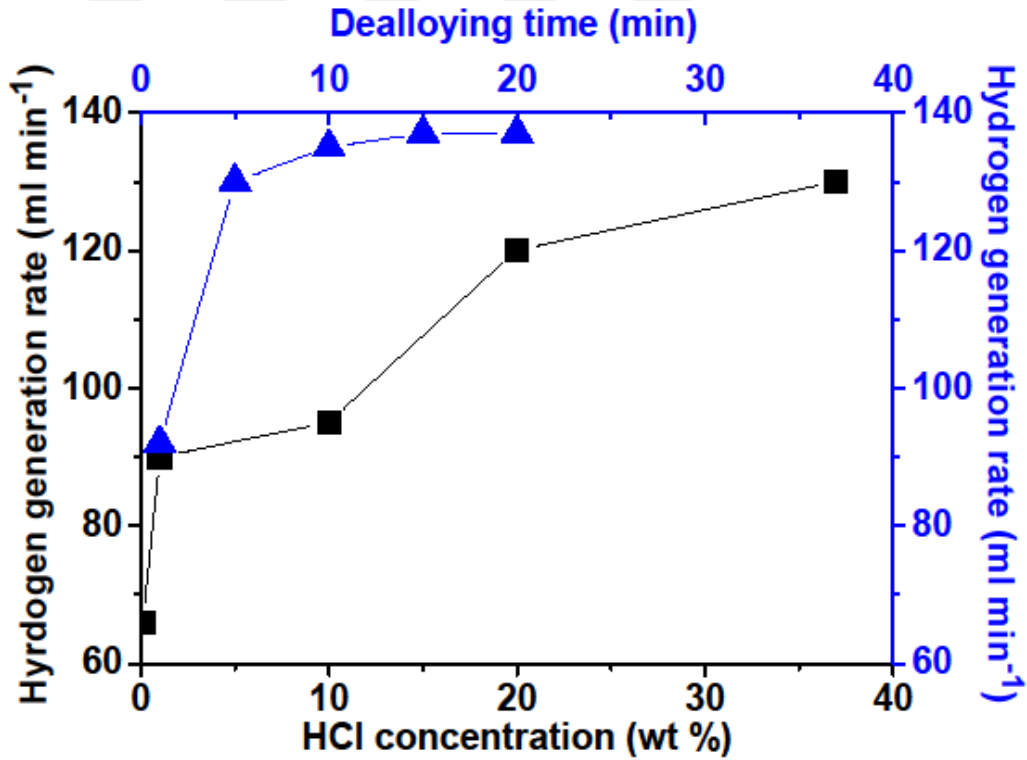
Nanoçiçek morfolojisini elde etmek için platin ve alüminyum ikili saçtırma yöntemiyle eş zamanlı olarak esnek alt taş üzerine kaplanmıştır. Ardından alüminyum hidroklorik asit ile alaşımdan seçimli aşındırma ile uzaklaştırılır. Alüminyumun seçimli çözündürülmesi yapıda gözeneklilik oluşturur ve eklemsi morfoloji olarak adlandırılan yüksek yüzey alanı sağlar (Şekil 4.2b, e, h). Ortalama gözenek boyutu 2 nm mertebesinde. İlginç şekilde filmler sodyum bor hidrür ile işlem gördüğünde morfoloji nanoçiçek yapısında dönmektedir. Eklemsi ve süngerimsi morfolojiler elektrokimyasal ve kimyasal seçimli aşındırma için yaygındır (Dursun, 2003a, 2003b; Supansomboon, 2014; Ryll, 2011; Galinski, 2011). EDX analizleri hidroklorik asit aşındırmasının tam bir seçimli aşındırma sağlamadığını göstermiştir. Bu durum eklemsi morfolojinin oluşmasının nedeni olabilir. Diğer yandan nanoçiçek morfolojisi sodyum bor hidrür işlemi ile gerçekleştirilen tam seçimli aşındırma ile ortaya çıkar [Çizelge 4.1]. Sonuç olarak eklemsi yapının nanoçiçek morfolojisine dönüşümü, tamamlanmamış ve tamamlanmış seçimli aşındırmanın sınırı olarak gösterilebilir.



Şekil 4.2 : Eklemsi ve nanoçiçek morfolojisinin SEM görüntüleri: (a-c) sırasıyla 150, 300 ve 400 W'ta alaşımlanan örnekler. (d-f) seçimli aşındırılan örnekler. (g-i) seçimli aşındırılan ve NaBH_4 ile işlem gören örnekler. (j-k) 300 W'ta asimetric zar üzerine alaşımlanan, seçimli aşındırılan ve NaBH_4 ile işlem gören örnekler (Sankir, 2015).

4.1.1 Hidroklorik asit derişimi ve seçimli aşındırma süresinin etkisi

Katalizörler için seçimli aşındırma işlemi farklı hidroklorik asit derişimleri ve seçimli aşındırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için platin ve alüminyumun saçtırma güçleri sırasıyla 50 ve 300 W'ta sabit tutulmuştur. Sistemin sıcaklığı deneyler süresince kontrol edilmiş ve tepkimeler sirkülasyonlu su banyosu ile yaklaşık 20°C'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'te görüleceği üzere 5 dakika seçimli aşındırılan katalizörler için hidrojen üretim hızı hidroklorik asit derişiminin bir fonksiyonudur. Hidrojen üretim hızı en çok kullanılan ticari hidroklorik asit derişimi limiti olan kütlece %37 derişimde maksimuma ulaşmıştır (Şekil 4.3). Benzer şekilde hız seçimli aşındırma süresi ile artış göstermiştir. Kütlece %37 hidroklorik asit kullanıldığında hız 15 dakikadan sonra sabitlenmiştir. Bu nedenle kütlece %37 hidroklorik asit ve 15 dakika seçimli aşındırma şartları sonraki deneyler için optimum şartlar olarak belirlenmiştir.



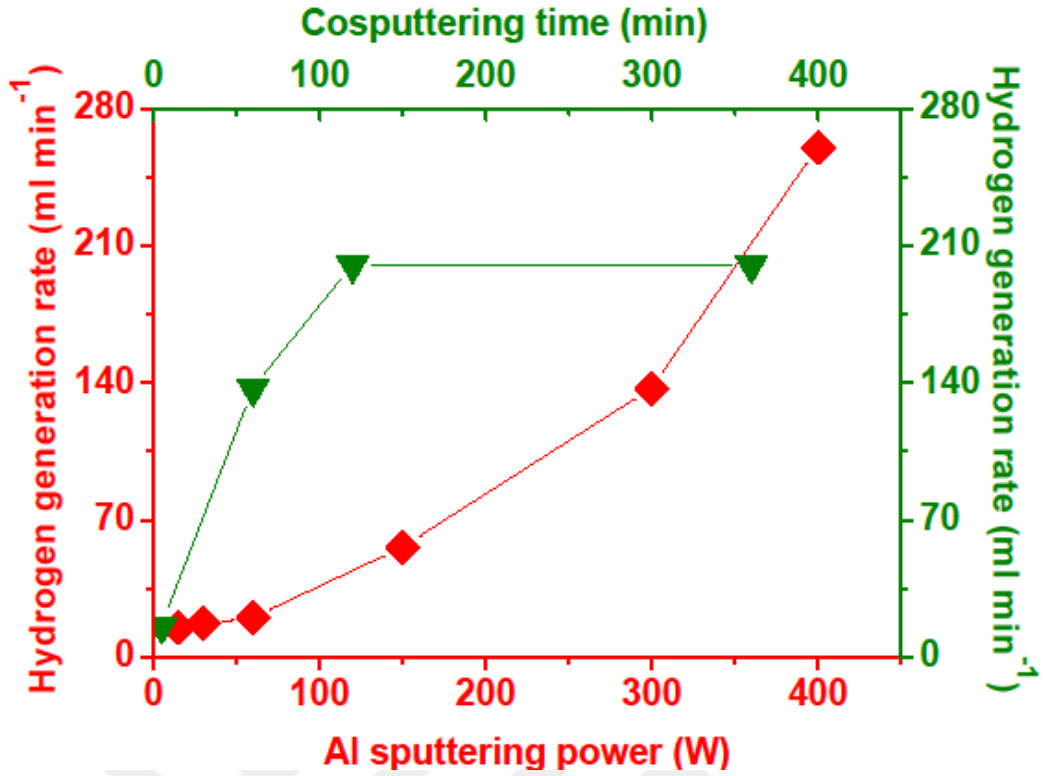
Şekil 4.3 : 5 dakika seçimli aşındırma için HCl derişiminin ve HCl derişimi kütlece %37 olduğu durumda seçimli aşındırma süresinin hidrojen üretim performansına etkisi (NaBH₄ çözeltisinin derişimi ve besleme hızı sırasıyla kütlece %1.6 ve 10 ml dk⁻¹'dir.) (Sankir, 2015)

4.1.2 Al saçırma gücü ve ikili saçırma süresinin etkisi

En yüksek katalitik aktiviteyi sağlayan doğru morfolojiye ulaşmanın anahtarı ikili saçırma esnasında alaşım kompozisyonunu ayarlamaktır. Bu da alaşımdaki platin miktarı sabit tutulurken alüminyum miktarı seçici olarak arttırılmasıyla elde edilir. Bu nedenle morfoloji en iyi kontrollü alaşım işlemi ile ayarlanır. Eklemsi morfoloji alt taş olarak TeflonTM plaka kullanıldığı ve platin saçırma gücü 50 W'ta sabit tutulurken alüminyum saçırma gücü 300 W'tan daha yüksek olduğu durumlarda gözlenmektedir (Şekil 4.2). Şekil 4.4'te görüldüğü üzere platin saçırma gücü 50 W, seçimli aşındırma süresi ve derişimi sırasıyla 15 dakika ve kütlece %37 olduğu durumda, hidrojen üretim hızı alüminyum saçırma gücü ile artmıştır. Nihai nanoçiçek morfolojisine yalnızca başlangıçta eklemsi morfoloji oluştuğunda ulaşılabilir. Sadece eklemsi morfoloji sodyum bor hidrür işlemi sonrasında nanoçiçek morfolojisini oluşturur. Doğrudan sodyum bor hidrür işlemi filmlerin neredeyse tamamen delaminasyon olmasına neden olur. Elde edilen nanoçiçek morfolojisi alüminyum saçırma gücü 300 W olduğunda 20°C'de en yüksek hidrojen üretim hızı olan 137 ml dk⁻¹'yi verir. Alüminyum saçırma gücü 400 W'a çıkarıldığında, hız 260 ml dk⁻¹'ya yükselmektedir. Sistemin sıcaklığı deneyler süresince kontrol edilmiş ve 20°C'de tutulmuştur. Eklemsi morfoloji bir saatlik saçırma süresi sonrasında gözlenmiştir. Ayrıca eklemsi morfoloji saçırma süresi 6 saate kadar arttırıldığında ise her zaman oluşmuştur. Başka bir deyişle bu filmler genellikle benzer nanoçiçek morfolojisiyle sonuçlanmaktadır. Böylelikle hidrojen üretim hızı maksimize edilmiştir ve ikili saçırma süresiyle değişmemektedir. Nihai nanoçiçek morfolojisi mümkün olan en yüksek hidrojen üretim hızını vermiştir. Diğer yandan ise yalnızca platin saçırma ile hazırlanan örneklerde hız sadece 10 ml dk⁻¹'dir.

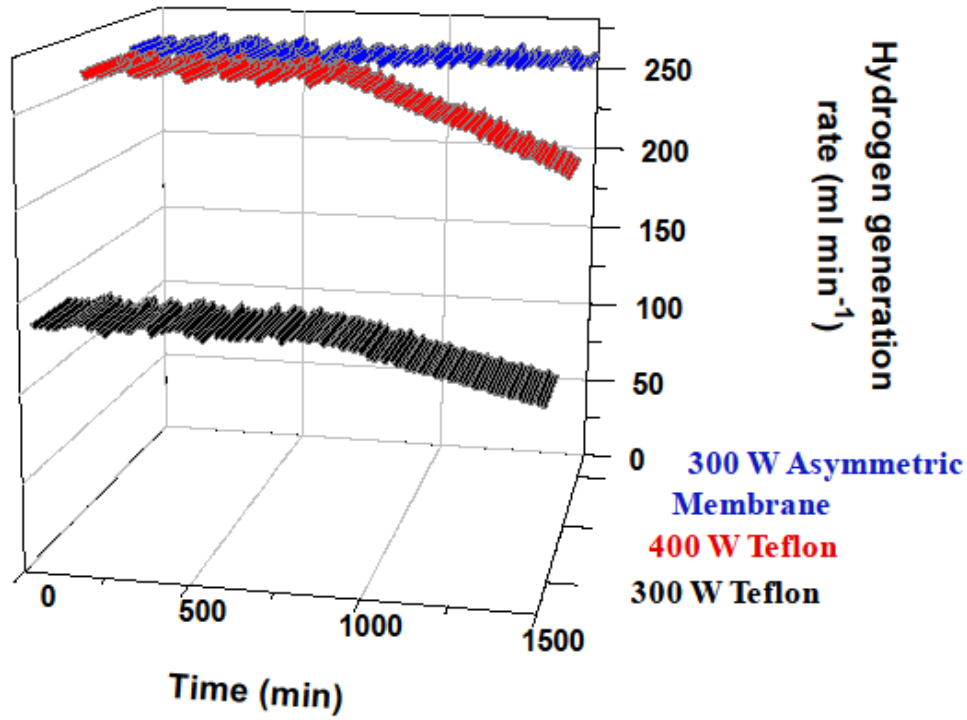
4.1.3 Alt taş etkisi ve katalizör sisteminin dayanıklılığı

İlginç şekilde alt taş olarak asimetrik zarlar kullanıldığında, alüminyumun daha düşük ikili saçırma gücü (300 W), TeflonTM alt taş üzerine alüminyumun ikili saçırma gücü 400 W olduğunda yapılan katalizör kaplamasına benzer hidrojen üretim hızları göstermiştir (Şekil 4.5). Bunun nedeni olarak katalizör kaplaması için gözenekli asimetrik zarların TeflonTM'a göre daha yüksek yüzey alanı sağlaması söylenebilir.



Şekil 4.4 : Alüminyum saçırma gücü ve ikili saçırma süresinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi (HCl, NaBH₄ derişimleri, seçimli aşındırma süresi ve besleme hızı sırasıyla kütlece %37, kütlece %1.6, 15 dakika ve 10 ml dk⁻¹'dir.) (Sankir, 2015).

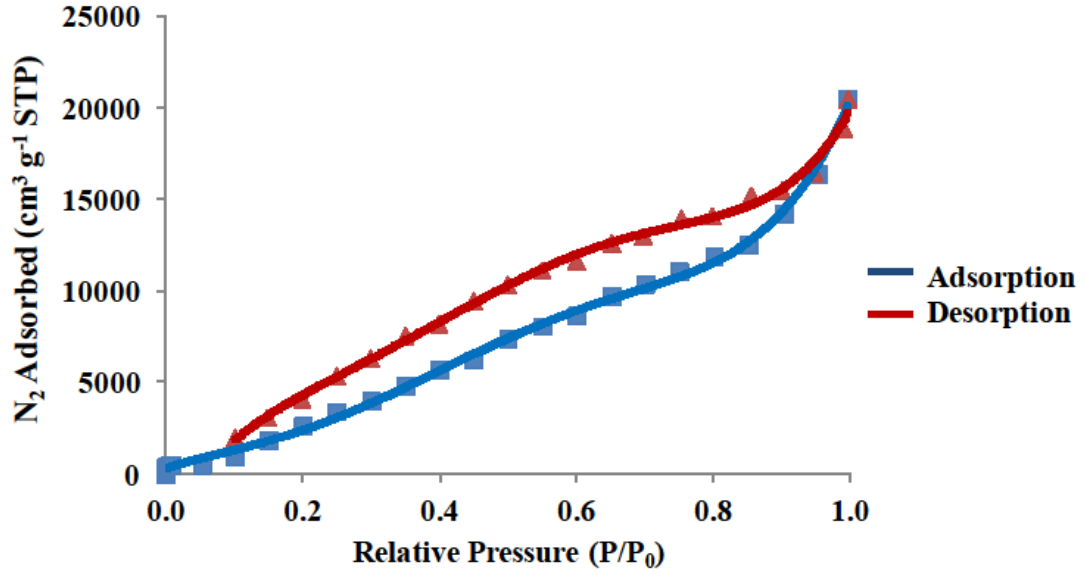
Katalitik aktivitenin yanı sıra, katalizör sisteminin dayanımı da önemli bir konudur. Sürekli hidrojen üretimi işlemi oluşturduğumuz sistemin herhangi bir performans kaybı olmaksızın hidrojen gazı üretebileceğini göstermiştir. Literatürde performans testleri genellikle birkaç dakikadan birkaç saate kadar limitlenmiştir. Bilgimiz dahilinde en yüksek çalışma süresi olarak 6 saat rapor edilmiş ve performans testi sonrasında yüzde 50 performans kaybı gözlenmiştir (Oh ve Kwon, 2013). Diğer yandan bu çalışmada alt taş olarak TeflonTM kullanıldığında 25 saat sonrasında yalnızca %20lik bir performans kaybı yaşanmıştır (Şekil 4.5). Fakat alt taş olarak asimetrik zarlar kullanıldığında sistem 25 saate kadar kararlı kalabilmektedir. Nedeni olarak asimetrik zarların çok pürüzlü ve gözenekli yüzey yapısının sağladığı daha iyi tutunma gösterilebilir (Şekil 4.2j-k).



Şekil 4.5 : Katalizör sistemlerinin dayanıklılığı (HCl, NaBH₄ derişimleri, seçimli aşındırma süresi ve besleme hızı sırasıyla kütlece %37, kütlece %1.6, 15 dakika ve 10 ml dk⁻¹'dir.) (Sankir, 2015).

Daha önce bahsedildiği üzere hidrojen üretim hızının rapor edilmesi için birçok yol vardır ve bunlar dikkatlice gözden geçirilmelidir. Bu hesaplamaların çoğu çok küçük sistemlerdeki başlangıç hızlarından normalize edilen verilerle dayanmaktadır. Ayrıca, bu çalışmaların çoğunda hidrojen üretim sıcaklıkları açık olarak rapor edilmemiştir. Bu normalize edilmiş verilerin sorgulanabilir olduğu daha önce gösterilmiştir (Sankir, 2014). Katalizör sistemi tabaka halinde hazırlandığı için “roll-to-roll” sistemi kullanılarak ve ikili saçtırma süresi ve gücü kontrol edilerek rahatlıkla ölçeklendirilebilir. İkili saçtırılmış ince filmlerin yüzey alanı 45.1 cm²'dir. Seçimli aşındırmada sonraki platin miktarı 45.1 cm²'de 2 mg'dır. Bu nedenle hidrojen üretim hızı literatürde rapor edilen en yüksek hız olan 130 L dk⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak hesaplanır. Diğer bir gösterimle hız 57.7 L m_{katalizör}⁻² olarak rapor edilebilir. Ayrıca devir hızı (turnover) frekansı 1130 mol H₂ mol_{katalizör}⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanır. Öte yandan katalizörün gerçek yüzey alanı rapor edilmelidir. Maalesef gerçek katalizörün alanını rapor eden çok az çalışma vardır (Huang, 2008, 2013a, 2013b; Zhuang, 2013). Bu çalışmalardaki gerçek katalizör alanı 1 ila 1055 m² g⁻¹ arasında değişmektedir ve çoğunlukla katalizörlerin normalize verileriyle karşılaşılan toz formları için rapor edilmiştir. Bu çalışmada BET analizine göre TeflonTM'un yüzey

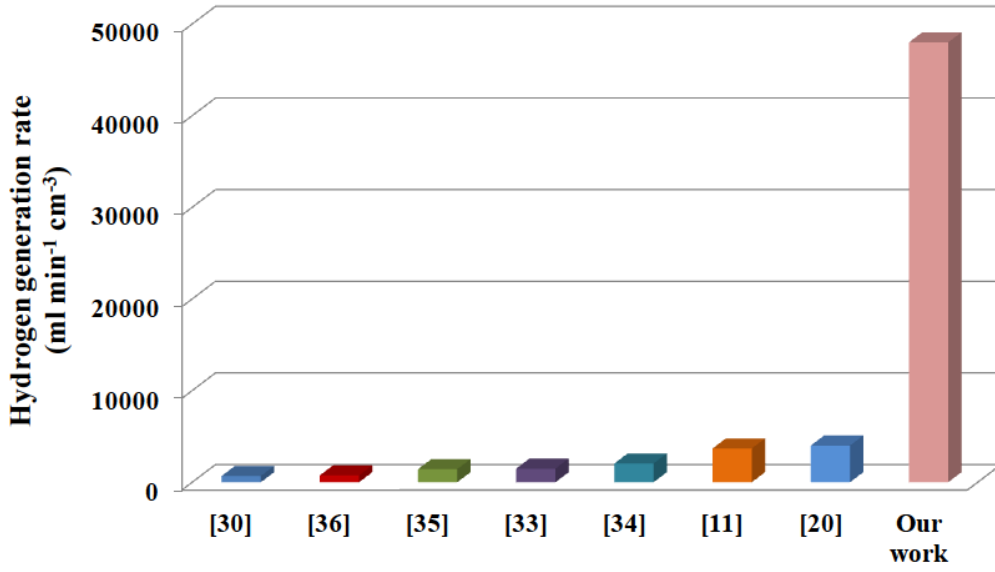
alanı $10.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Fakat katalizör kaplamasını ve Teflon™ alt taşı içeren katalizör sisteminin yüzey alanı seçimli aşındırma basamağından sonra $119.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e yükselmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.6'da görülebilir. Üretilen sistemin üstün katalitik aktivitesinin yüksek yüzey alanında kaynaklandığı kolaylıkla anlaşılabilir. Diğer bir deyişle, 45.1 cm^2 film yüzey alanında yalnızca 2.0 mg katalizör bulunmaktadır.



Şekil 4.6 : Katalizör sisteminin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Sankir, 2015).

Diğer yandan, hidrojen üretim katalizörleri genellikle 3D gözenekli yapıya sahiptir. Bu nedenle hacim bazlı hidrojen üretim hızları tartışılabilir ve rapor edilebilir. Hidrojen üretimi sırasında tepkimeler katalizörlerin yüzeyinde meydana gelir. Fakat uzunluk skalasındaki tepkimeler kütle bazlı ölçümlerde yer almazlar. Bu durum hacim bazlı hidrojen üretim hızlarında daha iyi yansıtılır. Literatürde hacim bazlı hidrojen üretim hızları $3 \text{ ila } 4000 \text{ ml dk}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ arasındadır (Yang, 2013; Ocon, 2013; Dursun, 2003; Huang, 2013a, 2013b; Liang, 2008; Eom, 2010). Bu çalışmada en yüksek hacim bazlı hidrojen üretim hızı olan $48000 \text{ ml dk}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ rapor edilmiştir (Şekil 4.7).

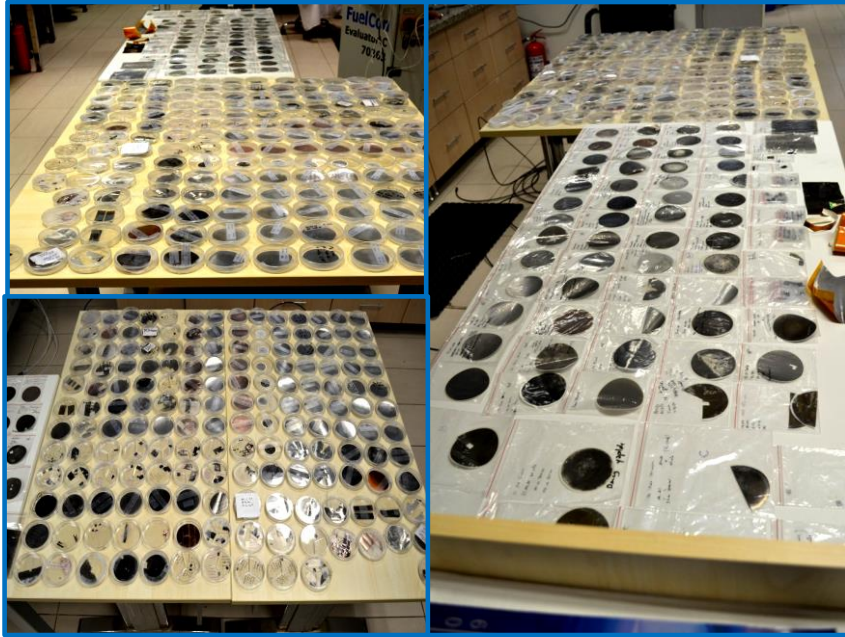
Ayrıca Şekil 4.8'de de bu çalışma kapsamında Enerji Araştırmaları Laboratuvarı'mızda gerçekleştirilen kaplama örnekleri ve kullanılan saçırma cihazının fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.7 : Hacim bazlı hidrojen üretim hızları (Sankir, 2015).



(a)



(b)

Şekil 4.8 : Enerji Araştırmaları Laboratuvarı'nda kullanılan (a) saçırma cihazı ve (b) gerçekleştirilen kaplama örnekleri.

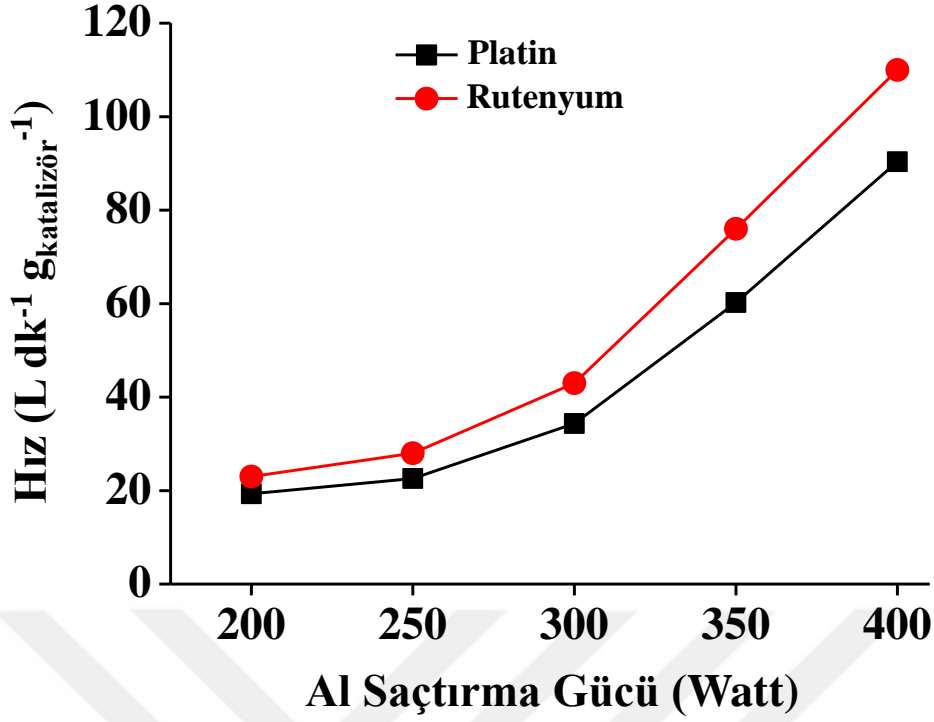
4.2 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi İçin Nanogözenekli Platin ve Rutenyum parçacıklar

Nanoparçacık katalizörler platin/rutenyum-alüminyum alaşımlarından hazırlanmıştır. Alaşımlar platin/rutenyum ve alüminyumun TeflonTM alt taş üzerine eş zamanlı saçtırılması ile elde edilmiştir. Ardından alüminyum hidroklorik asit (kütlece %37) ile 24 saat boyunca seçimli aşındırılarak uzaklaştırılmıştır. Geride kalan platin/rutenyum parçacıklar filtre edilip yıkandıktan sonra sodyum bor hidrürden hidrojen üretim performansları incelenmiştir.

Katalizörlerin katalitik aktivitesi boyut ile ilişkili olması sebebiyle parçacık boyutu kontrolü önemli bir parametre haline gelmektedir. Ayrıca metallerin saçtırma gücü alaşım kompozisyonunu ve dolayısıyla seçimli aşındırmayla üretilen parçacıkların boyutlarını etkilemektedir. Bu nedenle nanoparçacık performansı üzerinde önemli bir etken olan saçtırma gücü incelenmesi gereken bir konudur. Platin/rutenyum saçtırma gücü cihazda mümkün olan en düşük güç olan 50 W'ta tutulmuştur. Diğer yandan alüminyumun saçtırma gücü 200 ila 400 W (cihazda mümkün olan en yüksek güç) arasında değiştirilmiştir. EDX analizlerinden görüldüğü üzere (Çizelge 4.2) alüminyumun alaşımdan seçimli aşındırılmasından sonra parçacıklarda hiç alüminyum gözlenmemesi alüminyumun tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, alüminyumun saçtırma gücü 200 W'tan 400 W'a arttırıldığında platin ve rutenyumun 20°C'de hidrojen üretim hızları sırasıyla 20'den 90'a ve 23'ten 110 L dk⁻¹ g⁻¹_{katalizör}'e yükselmiştir. Elde edilen en yüksek hız olan 110 L dk⁻¹ g⁻¹_{katalizör} literatürde değerli metal tozları için rapor edilen değerlerden çok daha yüksektir.

Nanoparçacıkların katalitik aktivitelerinin alüminyum saçtırma gücüyle artması parçacık boyutundaki azalmadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Alüminyum saçtırma gücü arttığında, alaşıma daha çok alüminyumun katılması sebebiyle platin parçacıklarının arasındaki uzaklık giderek artmaktadır. Alüminyum miktarındaki artış platin parçacıklarının dağılımını arttırmaktadır. Bu nedenle birbirleriyle temas eden platin parçacıkları daha küçük parçacıklar halinde toplanmaktadır. Bu düşünce parçacık boyutu ölçümleriyle desteklenmektedir.



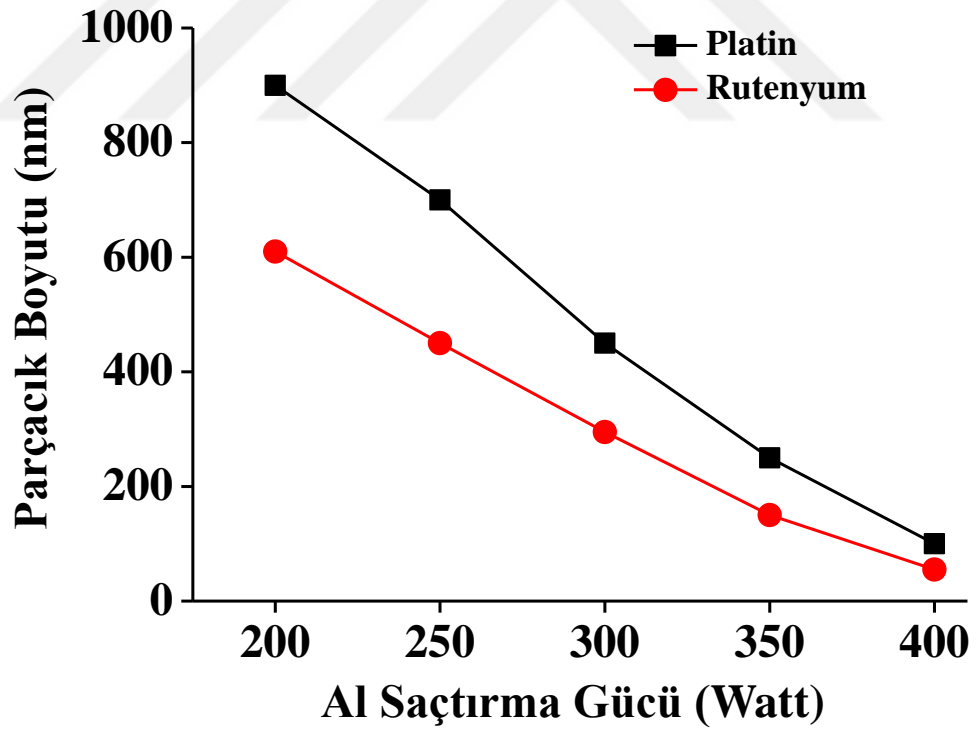
Şekil 4.9 : Alüminyum saçtırma gücüyle hidrojen üretim hızlarındaki değişim.

Çizelge 4.2 : Değişen alüminyum saçtırma güçlerine sahip platin/rutenyum-alüminyum alaşımların seçimli aşındırılmasından sonra elde edilen nanoparçacıkların EDX analiz sonuçları

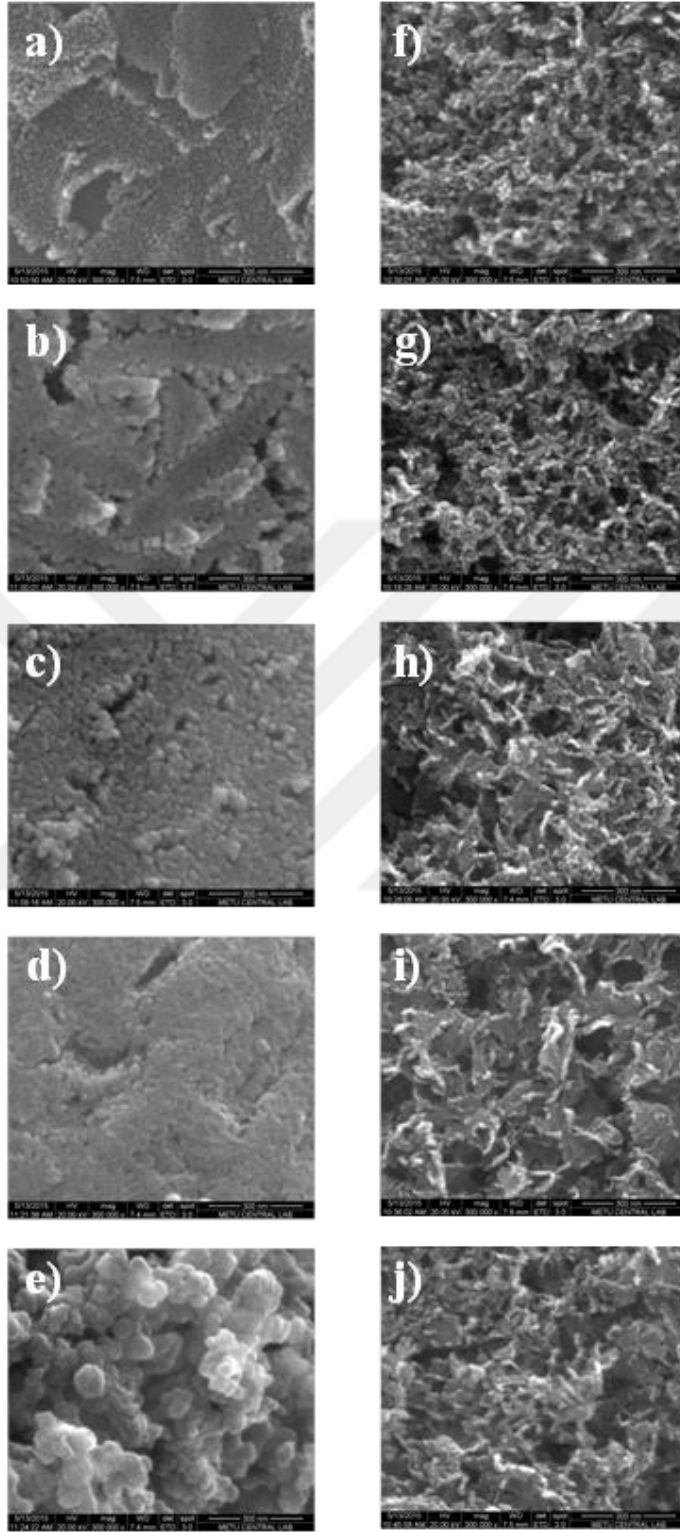
Alüminyum [Watt]	Seçimli Aşındırmadan Sonra Pt-Al (kütlece %)		Seçimli Aşındırmadan Sonra Ru-Al (kütlece%)	
	Pt	Al	Ru	Al
200	99.9	0.1	99.9	0.1
250	99.9	0.1	100	0
300	100	0	100	0
350	100	0	100	0
400	100	0	100	0

Platin/rutenyum-alüminyum alaşımlarının seçimli aşındırılmasından elde edilen parçacıkların parçacık boyutu analizi sonuçları Şekil 4.10'da görülmektedir. Alüminyum saçtırma gücü 200'den 400 W'a çıkarıldığında, platin ve rutenyumun parçacık boyutları sırasıyla 900'den 100 nanometreye ve 610'dan 55 nanometreye düşmektedir. Parçacıkların boyut ve şekil değişiklikleri SEM görüntülerinde de görülebilir (Şekil 4.11). Platin parçacıkların karakteristik boyutları artan alüminyum

saçtırma gücüyle azalmaktadır ve bu da parçacık boyutu analizi sonuçlarıyla uyumludur. Ayrıca alüminyum saçtırma gücü 400 W'a ulaştığında topaklaşmış film benzeri morfoloji parçacık benzeri morfolojiye dönüşmektedir. Bu nedenle parçacıkların yüzey alanını arttıran pürüzlülük artmıştır. Formasyondaki ve yüzey karakteristiklerindeki bu değişimlerin sonucu olarak 400 W alüminyum saçtırma gücüyle elde edilmiş platin sistemi, üretilen diğer tüm platin sistemlerinden daha yüksek olan $90 \text{ L dk}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ hidrojen üretim hızı göstermiştir. Platinde olduğu gibi rutenyumun karakteristik boyutları da artan alüminyum saçtırma gücüyle azalmaktadır. Fakat platinin tersine rutenyum gözenekli yapıda parçacık benzeri formasyonda topaklanır. Ekstra yüzey pürüzlülüğü sağlayan daha küçük karakteristik boyutların yanı sıra, topaklaşmış yapıdaki gözeneklilik de alüminyum saçtırma gücüyle birlikte artmaktadır. Morfoloji, karakteristik boyut ve gözeneklilikteki değişiklikler katalizör sisteminin yüzey alanını arttırdığı öngörülmektedir. Bu artışın sonucu olarak rutenyum parçacıklarının katalitik aktivitesi Al saçtırma gücü 400 W'a çıkarıldığında $110 \text{ L dk}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ hızına yükselmiştir.



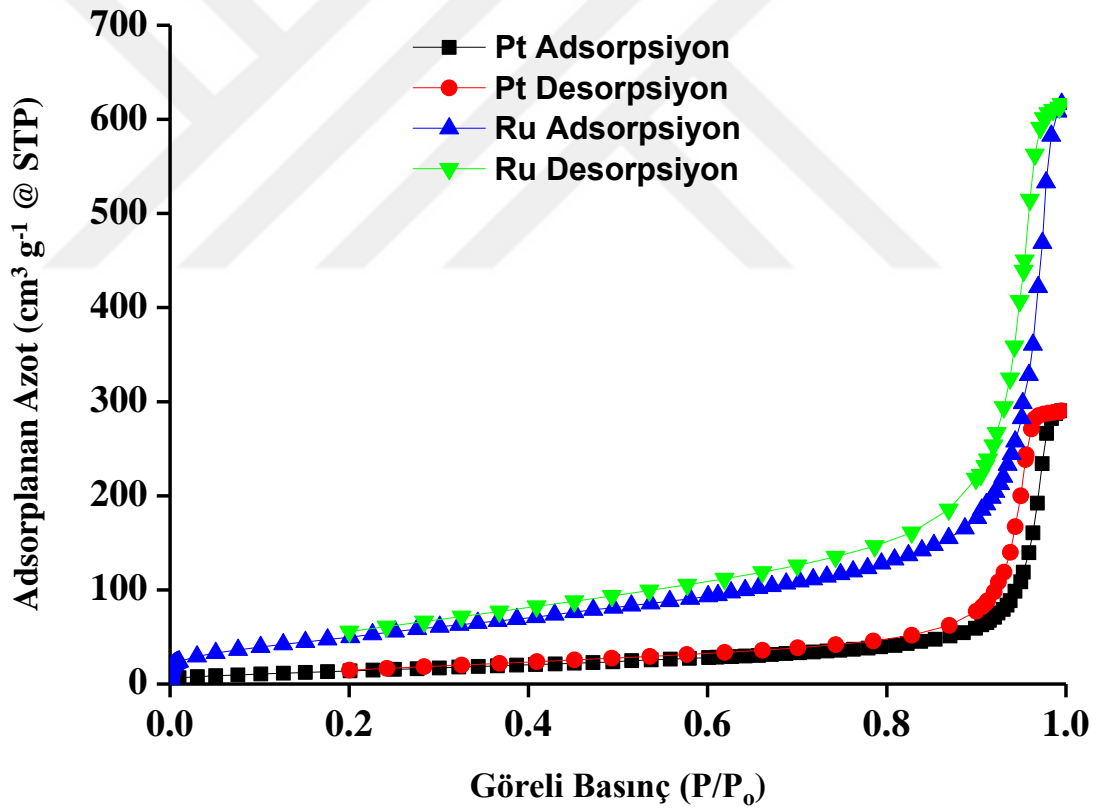
Şekil 4.10 : Alüminyum saçtırma gücüyle parçacık boyutlarındaki değişim.



Şekil 4.11 : 50 W platin (a-e) / rutenyum (f-j) ve 200-400 W alüminyumdan üretilen alaşımlardan elde edilen parçacıkların SEM görüntüleri.

Platin ve rutenyum parçacıklarının en yüksek hidrojen üretim hızları platin/rutenyum ve alüminyum saçırma güçleri sırasıyla 50 W ve 400 W olduğunda elde edilmiştir.

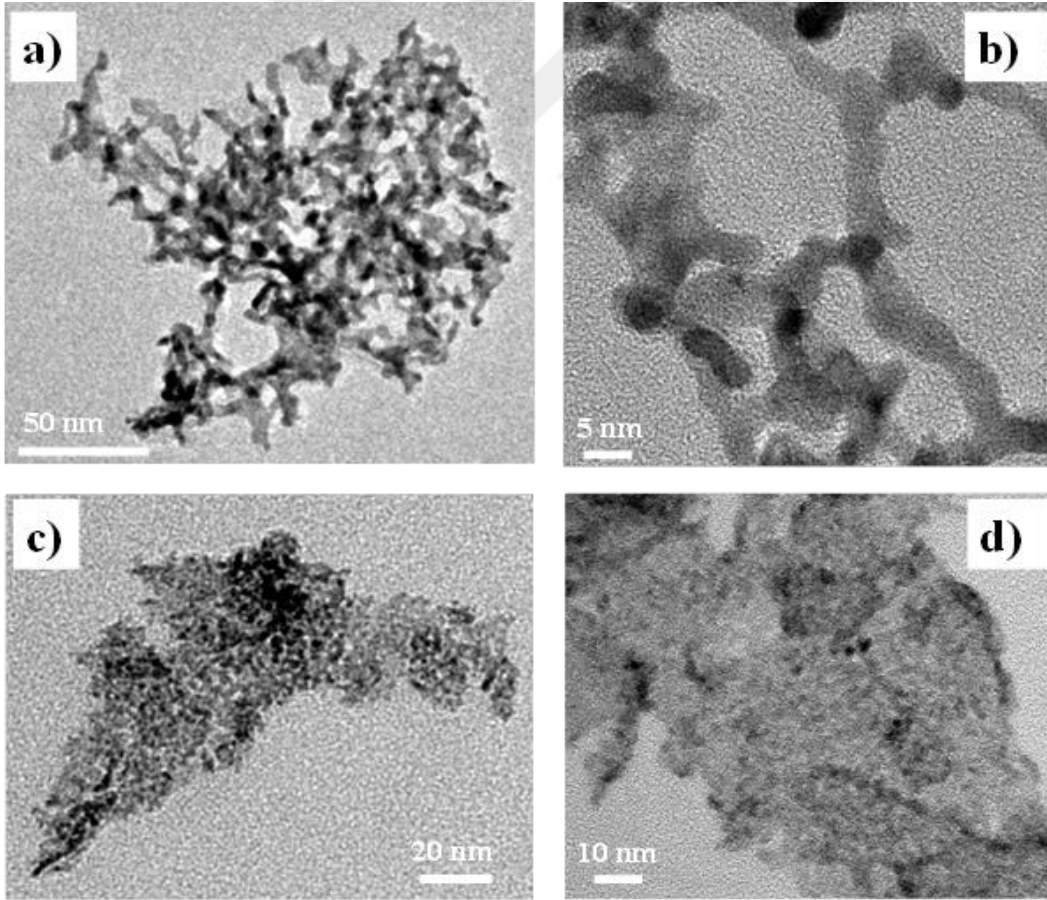
Bunun nedeni olarak en yüksek katalitik aktiviteyi sağlayan en küçük parçacık boyutu olduğu düşünülmektedir. Parçacık boyutunun yanı sıra boyutun bir fonksiyonu olan yüzey alanı da hidrojen üretim hızları üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. En yüksek hızlara sahip platin ve rutenyum parçacıkların BET analizlerinde yüzey alanları 55.5 ve $151.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürde bu çalışmadaki gibi herhangi bir kararlı hale getirici ya da destek görevi gören ajanlar kullanılmadığı zaman elde edilen parçacıklardan daha yüksektir. Bu nedenle bu değerli metalleri yüksek katalitik aktivitelerini yüksek yüzey alanlarına borçludur. Ayrıca, rutenyum platinden daha yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle rutenyumun hidrojen üretim hızı platinden daha fazladır. Platin ve rutenyum nanoparçacıklarının azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.12'de görülebilir.



Şekil 4.12 : 50 W platin/rutenyum ve 400 W alüminyum alaşımlarından elde edilen nanoparçacıkların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.

Parçacık boyutunun yanı sıra (rutenyum ve platin için sırasıyla 55 ve 100 nm) parçacıkların morfolojisi de yüksek yüzey alanında etkilidir. Şekil 4.13'te görüldüğü üzere platin parçacıkları değişken karakteristik boyutlarda eklemli morfoloji gösterir.

100 nanometre parçacık boyutuna sahip platin 3 nanometre çapında çubuk benzeri yapılara sahiptir. Birbirine bağlantılı çubukların arasında gözenek diye tabir edilebilecek açıklıklara sahiptir. Bu gözeneklerin çapları yaklaşık ortalama 4 nanometredir. Bu nedenle küçük çaplı çubuk benzeri yapı ve gözenekli morfoloji platin nanoparçacıkların yüzey alanını arttırmıştır. Diğer yandan, 55 nanometre parçacık boyutlu rutenyum nanoparçacıklar yaklaşık 3-4 nanometre boyutlara sahip çok küçük parçacıkların topaklaşmış formu gibi gözükmetedirler. Platin ve rutenyum saçtırma verimi konusunda kıyaslandığında, rutenyum platine göre daha düşük bir değere sahiptir. Bu nedenle artan alüminyum saçtırma gücünün değerli metal dağılımını ve dolayısıyla bu metal parçacıkların arasındaki mesafeyi arttırdığı durumda olduğu gibi, metalin daha düşük verimi daha az miktarın saçtırılmasına ve metalin alaşım bileşiminde daha yüksek dağılımına neden olmaktadır. Bu nedenle rutenyum için çubuk benzeri yapı yerine çok küçük parçacık oluşumu meydana gelmiştir.

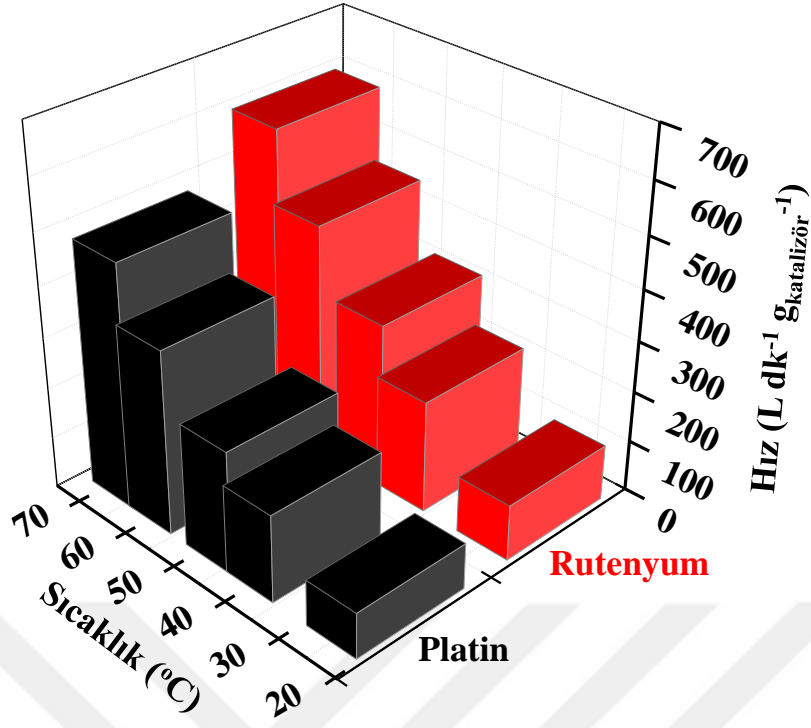


Şekil 4.13 : 50 W platin (a, b) / rutenyum (c, d) ve 400 W alüminyumdan üretilen alaşımlardan elde edilen nanoparçacıkların TEM görüntüleri.

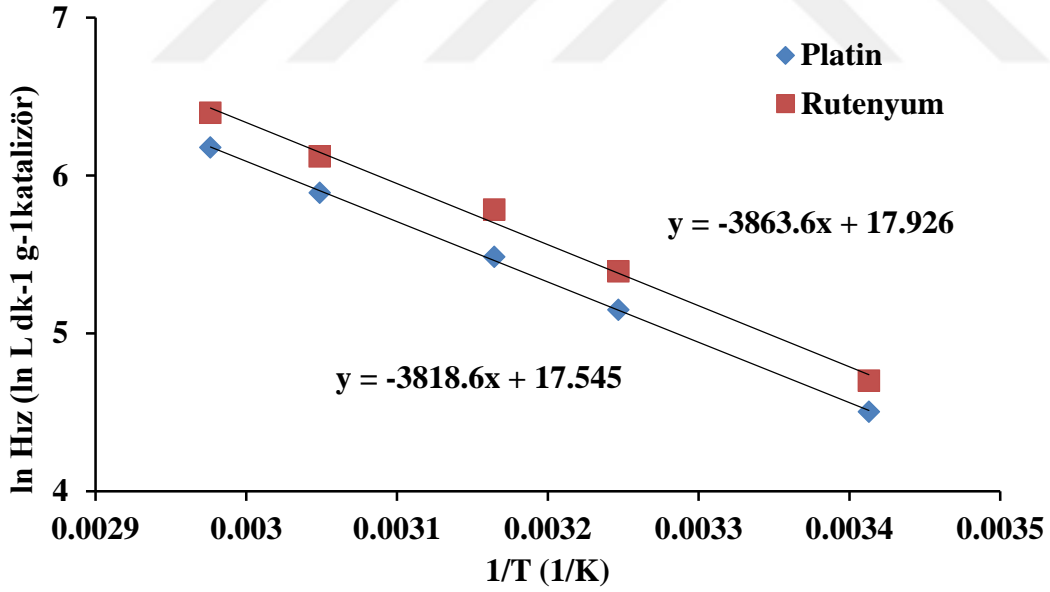
Parçacık boyutu ölçüm tekniği nedeniyle nanoparçacıklar bütün bir parçacık olarak ele alınırlar. Sistem parçacığın gözenekli ya da topaklaşmış olduğunu söylemez. Gözeneklilik hakkında bilgi vermez. Bu nedenle parçacık boyutu ölçümleri parçacığın gerçek boyutunu ve karakteristiğini yansıtmaz. Diğer yandan parçacık boyutu ve dağılımı hakkında kaba bir bilgi verir. Ayrıca, benzer morfolojiye sahip farklı parçacıkların görelî parçacık boyutu kıyaslamasında kullanılabilir.

Bunların yanında bu katalizör sistemlerinin gözenekli yapısı yan ürünlerin katalizör yapısı üzerinde ve içinde birikmesi problemini ortadan kaldıracak şekilde düşünülmektedir. Gözenekli yapı yan ürünlerin birikmesi için bir kaviteye sahip değildir.

Nanoparçacıkların yüksek katalitik aktivitesi sahip oldukları düşük aktivasyon enerjisiyle de alakalıdır. Aktivasyon enerjisi, hidrojen üretim hızının sıcaklıkla değişim grafiği kullanılarak (Şekil 4.14a) ln Hız'a karşı $1/T$ grafiğinin (Şekil 4.14b) eğiminden hesaplanabilir. Platin ve rutenyum nanoparçacıklarının sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi tepkimelerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 31.7 ve 32.1 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur.



(a)



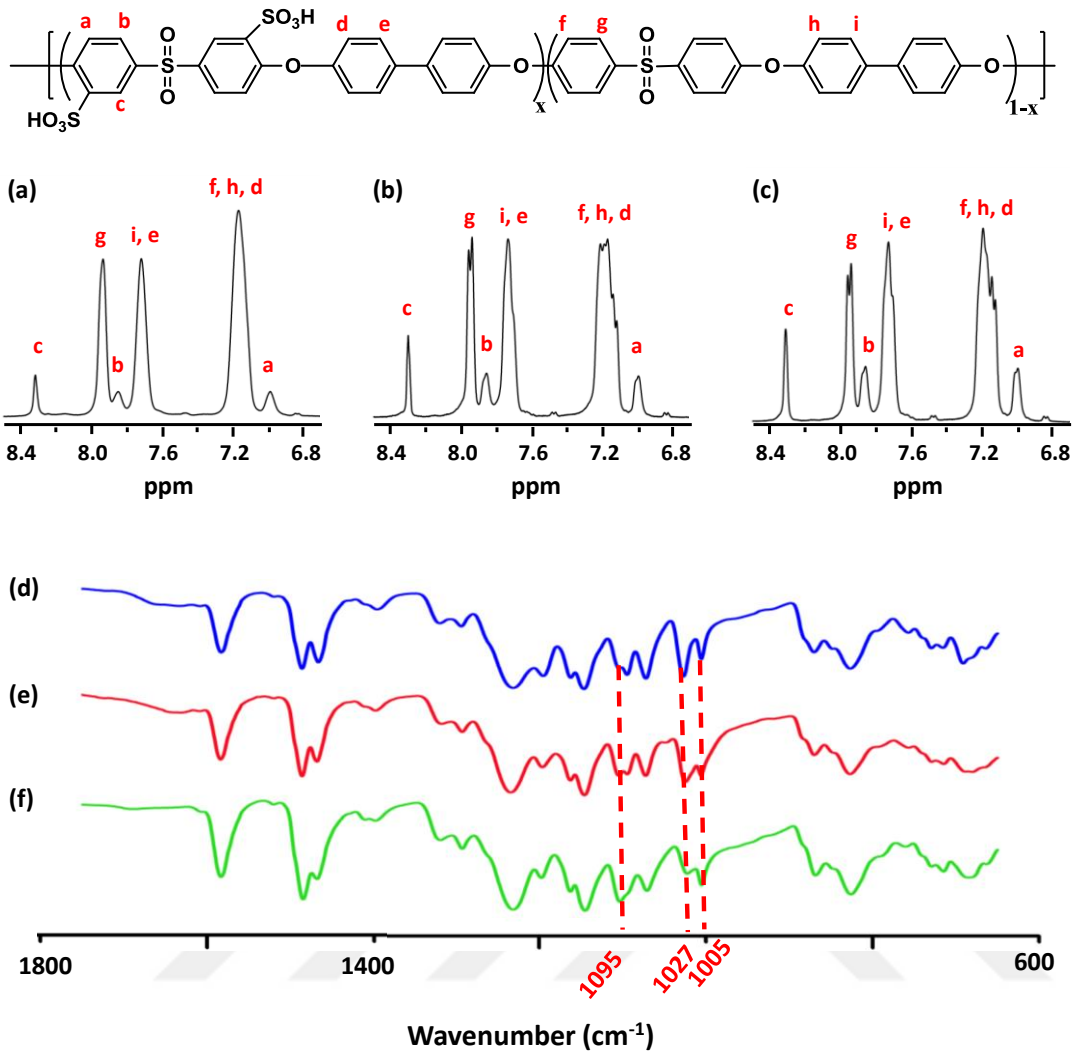
(b)

Şekil 4.14 : Hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi ve ln hız'a karşı 1/T grafiği.

4.3 Doğrudan İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarından Katalizörsüz Hidrojen Üretimi

4.3.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri

BPSH kopolimerlerinin kimyasal yapısı ve ikili sülfonlanma derecesi (molce yüzde 25, 35 ve 45) FTIR ve proton NMR spektrumları ile doğrulanmıştır (Şekil 4.15). FTIR analizleri monomerlerin kopolimer yapısına başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir. 1005 cm^{-1} değerindeki pik değeri karakteristik Ar-O-Ar difenil eter bağıdır. Ayrıca, 1027 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} değerlerindeki pikler ise sırasıyla, sülfonik asit gruplarının simetrik ve asimetrik titreşimsel gerinimini ifade etmektedir. Ek olarak, BPSH serisinin NMR spektrumu, istenilen ikili sülfonlanmaya başarılı bir şekilde ulaşıldığını göstermektedir. BPSH serisinin tuz formlarının viskozite değerleri ölçüm sırasında lityum halojen tuzları kullanılmadığında $1.0\text{-}1.1\text{ dL g}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Fakat küçük miktarda lityum bromür tuzu (0.05 M) kullanıldığında serinin IV değerleri $0.5\text{-}0.6\text{ dL g}^{-1}$ aralığında ölçülmüştür. Bunun nedeni yüklü bir makromolekülün içsel viskozitesinin ölçülmesindeki polielektrolit etkisidir (Sankir, 2007; Hickner, 2004; Wiles, 2005). Diğer bir deyişle, az miktarda LiBr kullanılması iyonik kümelenme sayesinde bu etkiyi efektif bir şekilde ortadan kaldırır ve daha önce kullanılan basit seyreltik çözelti viskozite ölçümlerinden daha doğru veriler alınmasını sağlar. Benzer şekilde GPC ölçümlerinden elde edilen moleküler ağırlık (sayıca ortalama moleküler ağırlık M_n , $45.0 \times 10^3\text{ g mol}^{-1}$) hidrojen üretim zarları için dayanıklı filmlerin döküm yapılabilmesi için yeterince yüksektir. Zarın tuz ve asit formları birbirleriyle IV değerleri ve sayıca ortalama moleküler ağırlıkları bazında karşılaştırılmıştır. Polimer çözeltileri zarın asit formundan hazırlandığı için hem GPC hem de IV deneylerinde birçok etkileşim ile sonuçlandığı için, zarın asit formu deney öncesinde tuz formuna geri döndürülür. Hem IV hem de M_n değerleri asitleme işleminden sonra değişikliğe uğramamıştır ve sırasıyla $0.5\text{-}0.6\text{ dL g}^{-1}$ and $45.0 \times 10^3\text{ g mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.15 : (a, f) BPSH 25, (b, e) BPSH 35 ve (c, d) BPSH 45'in sırasıyla ¹H-NMR ve FTIR spektrumları (Sankir, 2015).

Temel zar özellikleri zarların asidik grup içerikleri seçici olarak değiştirilerek ayarlanabilir. Bu içerik genellikle ikili sülfonlanma derecesinin ölçüsü olan iyon değişken kapasite (IEC) olarak tanımlanır. Molce yüzde 25, 35 ve 45 ikili sülfonlanma derecelerine sahip BPSH zarları sırasıyla 1.12, 1.52 and 1.95 mequiv g⁻¹ IEC değerlerine sahiptir (Çizelge 4.3). Ayrıca proton iletkenliği iyon değişken kapasitenin bir fonksiyonu olduğu için, Molce yüzde 25, 35 ve 45 ikili sülfonlanma derecelerine sahip BPSH serisinin iletkenlikleri sırasıyla 24, 76 and 141 mS cm⁻¹'dir. Benzer şekilde su tutma miktarları IEC değerleriyle orantılıdır ve ikili sülfonlanma derecesindeki artışla artar.

Çizelge 4.3 : BPSH serisi and N212TM,nin temel zar özellikleri (Zarların kalınlık ve alanları sırasıyla 50 µm ve 8.4 cm²'dir) (Sankir, 2015) (.

Zar	IEC [mequiv g ⁻¹]	Proton İletkenliği [mS cm ⁻¹]	Su Tutma [kütlece %]
BPSH 25	1.12	24	22
BPSH 35	1.52	76	41
BPSH 45	1.95	141	99
N212 TM	0.91	40	29

4.3.2 Hidrojen üretim performansı

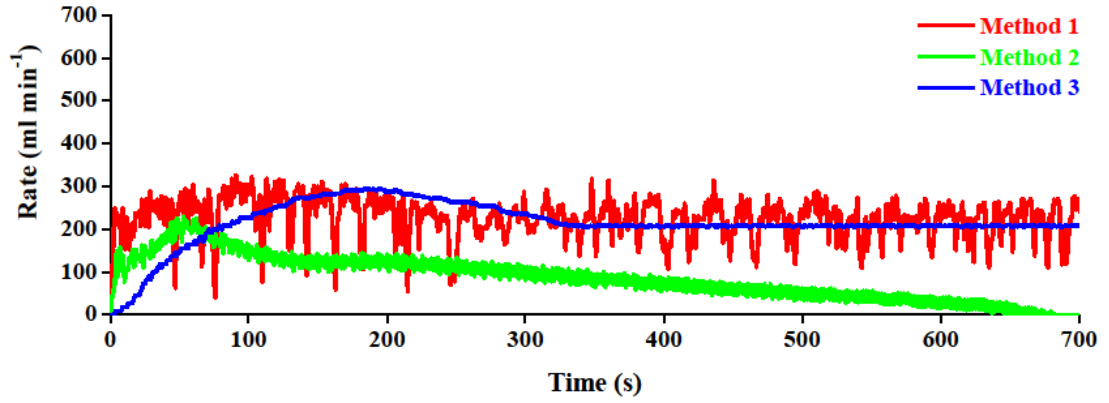
Hidrojen üretim performansı testi için asit çözeltisinin sodyum bor hidrür çözeltisinden proton değişken bir zar ile ayrıldığı iki kompartımanlı reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.3, 3.4b). Hidrojen üretim hızı zarların proton iletkenliklerinin ayarlanması ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla çeşitli yüzde ikili sülfonlanma derecelerine sahip BPSH zarları (molce yüzde 25, 35 ve 45) (Şekil 4.8) hazırlanmıştır (Park, 2008; Sankir, 2006, 2007; Kim, 2006; Wang, 2002; Semiz 2014a, 2014b). Hem BPSH hem de şu an en gelişmiş zar olan NafionTM,un hidrojen üretim performansları incelenmiştir. BPSH 25, 35 ve 45 için maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 124, 175 ve 235 mL dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Öte yandan NafionTM (N212TM) için bu değer 151.3 mL dk⁻¹'dir. Ayrıca sıcaklığın hidrojen üretim hızları üzerindeki etkisi de incelenmiştir. NafionTM,un hidrojen üretme performansı 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda proton iletkenliğindeki ciddi kayıp nedeniyle kötüleşmiştir. En önemlisi, son derece kararlı katalizörsüz hidrojen üretimi ile beslenmiş bir yakıt pili 300 saat boyunca çalıştırılmıştır. Ayrıca doğrudan ikili sülfonlanmış poli (arilen eter sülfon) kopolimerlerinin su tutma, proton iletkenliği ve iyon değişken kapasite gibi temel zar özelliklerinin hidrojen üretim performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

BPSH 45 ve N212TM katı asit olarak değerlendirildiğinde, BPSH 45 ve N212TM zarlarının (8.4 cm²) hidrojen üretim hızları sırasıyla 10 and 7 mL dk⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ayrıca hız özellikle yüzeydeki -SO₃H gruplarından sağlanan ulaşılabilir protonların ilk basamakta kolaylıkla tükenmesi nedeniyle zamanla azalmıştır. Ardından tepkime daha fazla difüzyon kontrollü hale gelmiştir. Bu da bor hidrürün zar yığını içerisinde daha fazla tepkimeye girmesini engellemektedir. Sonuç olarak zarların katı asit olarak doğrudan kullanımı yüksek ve kararlı hidrojen üretim hızları

sağlamamaktadır. Bu çalışmada anlatılan alternatif yaklaşımlar katalizörsüz hidrojen üretimi sırasındaki kararlılık sorunlarıyla ilgilenmektedir.

Diğer çalışmalarda olduğu gibi sodyum bor hidrürün sülfürik asit çözeltisi ile doğrudan tepkimesi sırasında hidrojen üretiminde çok fazla dalgalanmalar gözlemlenmiştir (Şekil 4.16) (Akdim, 2009; Murugesan, 2009; Kim, 2010; Shin, 2010; Prosini, 2006). Diğer yandan dalgalanmaların doğasının tepkiyenlerin eklenmesi sırasına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Sodyum bor hidrür çözeltisi (1.60 M) asit çözeltisiyle (50 ml, 1.65 M H₂SO₄) dolu olan reaktöre pompalandığında (Metot 1) dalgalanmalar çok fazla olmakta, fakat ortalama hidrojen üretim hızı çok değişmemektedir. Bunun nedeni sürekli taze sodyum bor hidrür çözeltisi beslemesi sırasındaki tepkimenin kolaylığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan Metot 2’de asit çözeltisi (1.65 M H₂SO₄) 3.4 mL dk⁻¹ akış hızıyla sodyum bor hidrür çözeltisi (50 ml, 1.60 M) içeren reaktöre beslenmektedir. Metot 1’de daha az dalgalanma gözlenmesine rağmen, toplam hidrojen üretim hızı tepkime süresince azalmaktadır. Asit çözeltisinin eklenmesi reaktördeki sodyum bor hidrür derişimini azaltmakta ve bu da tepkime hızının azalmasına neden olmaktadır. Metot 1 ve 2’deki bu tür dalgalanmalar yerleşik tepkimelerden doğrudan üretilen hidrojen ile beslenen yakıt pilleri için uygun değildir.

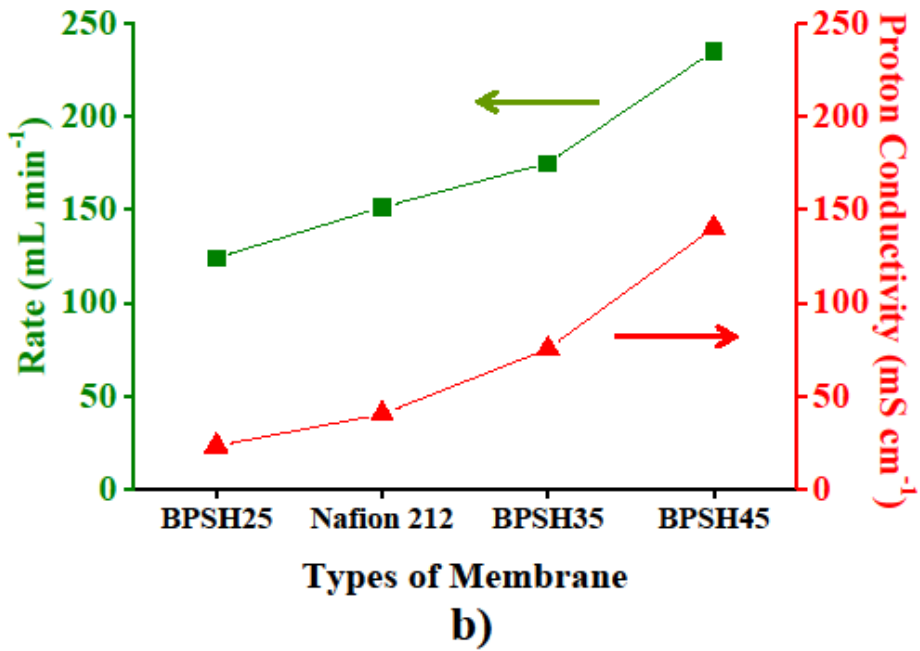
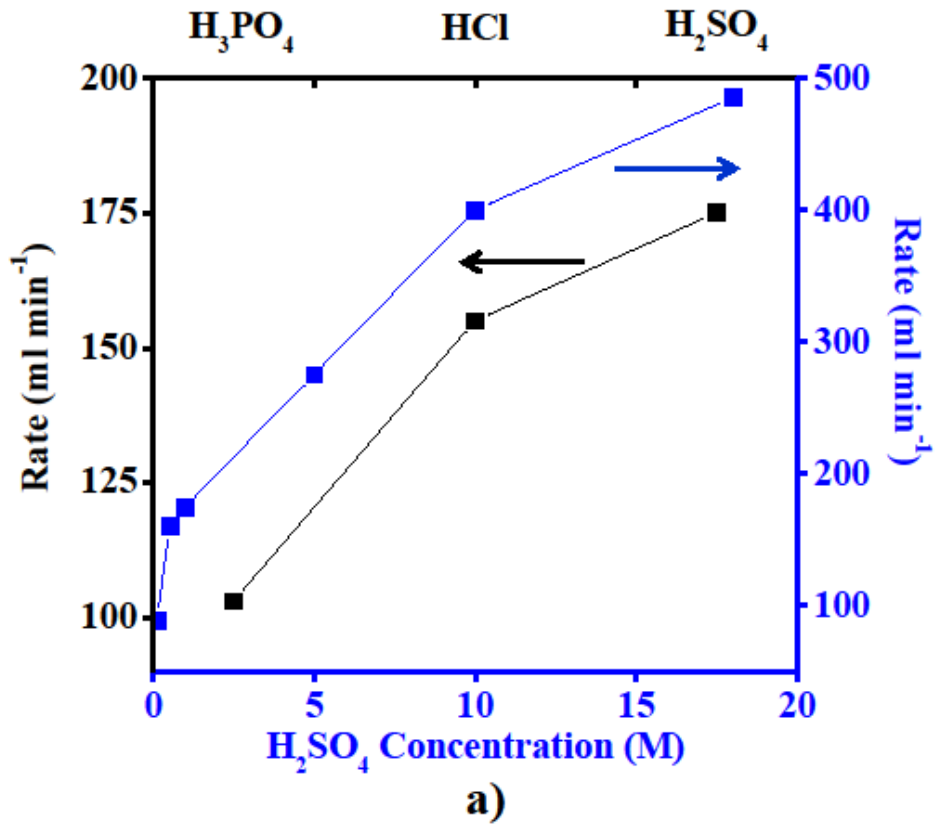
Metot 3’te bu çalışmayla ilk defa hidrojen üretimi asit (0.1-18 M, 50 mL) ve sodyum bor hidrür çözeltilerini (1.60 M, 50 mL) fiziksel olarak ayıran proton değişken zar ile sağlanmıştır. Bu metotla bir taraftan diğer tarafa proton transferi zarın iyon değişken kapasitesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle hidrojen üretim hızı zarın proton iletkenliğini değiştirilerek kolaylıkla kontrol edilebilir. Şekil 4.16’da görüldüğü üzere Metot 3’le çok kararlı 200 ml dk⁻¹ hidrojen üretim hızı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16 : Üç farklı yaklaşımın hidrojen üretim hızları (Metot 1-3 için asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.65 ve 1.60 M'dir) (.

Asit türünün hidrojen üretim performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla proton kaynağı olarak hidroklorik (HCl), sülfürik (H₂SO₄) ve fosforik (H₃PO₄) asit çözeltileri kullanılmıştır. Hidroklorik ve sülfürik asitin asit çözünme sabitleri (K_a) birden büyük olduğu için, bu asitlerin neredeyse doğrudan iyonlaşması birinci (K_{a1}) ve ikinci iyonlaşma sabitleri (K_{a2}) sırasıyla 7.25×10^{-3} ve 6.31×10^{-8} olan fosforik asitin sahip olduğundan daha yüksek hidrojen üretim hızları ile sonuçlanır (Qiang, 2004). Bu nedenle fosforik, hidroklorik ve sülfürik asidin hidrojen üretim hızları sırasıyla 103, 155 ve 175 ml dk⁻¹'dir (Şekil 4.17a).

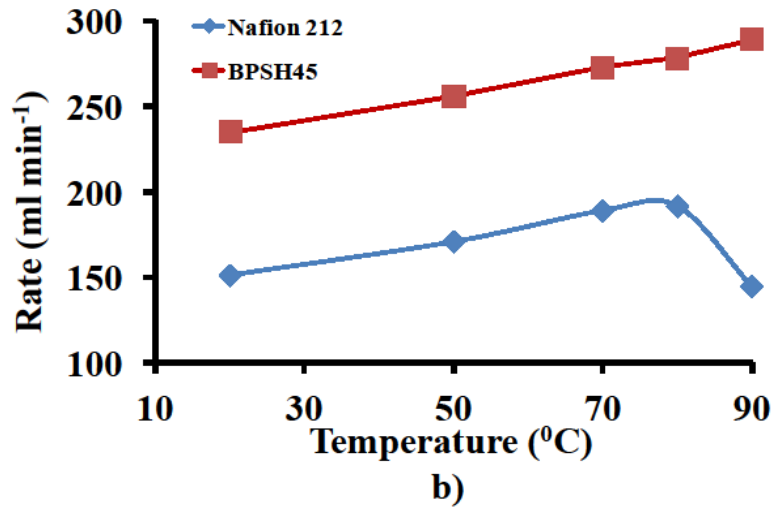
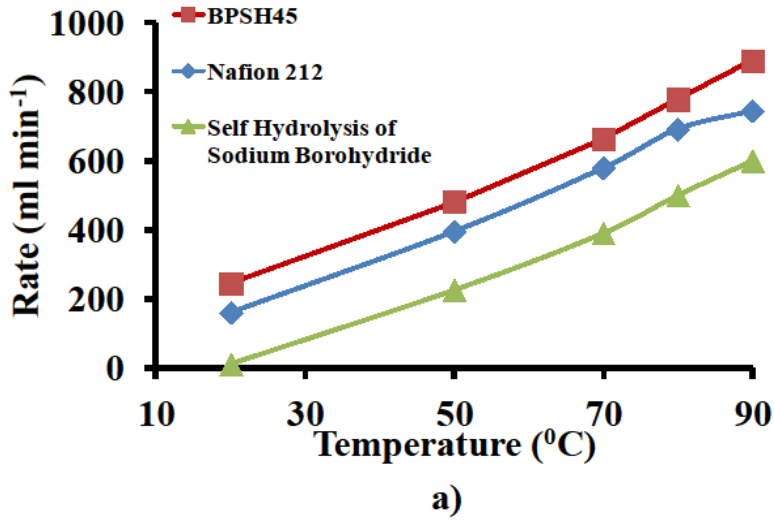
Asit derişiminin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla proton kaynağı olarak farklı derişimlerde sülfürik asit (0.1- 18 M) kullanılmıştır. Şekil 4.17a'dan kolaylıkla anlaşılacağı gibi hidrojen üretim hızı asit derişiminin bir fonksiyonudur. Bu nedenle ticari olarak bulunan en yüksek H₂SO₄ derişimi (18 M) kullanıldığında hidrojen üretim hızı 485 ml dk⁻¹ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.17 : (a) Asit türü ve derişiminin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi. (b) Proton iletkenliğinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi ((a) ve (b) için asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.6 M'dır) (Sankir, 2015).

Ardından BPSH zarlarının ikili sülfonlanma derecesinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu değerlendirme için sırasıyla molce yüzde 25, 35

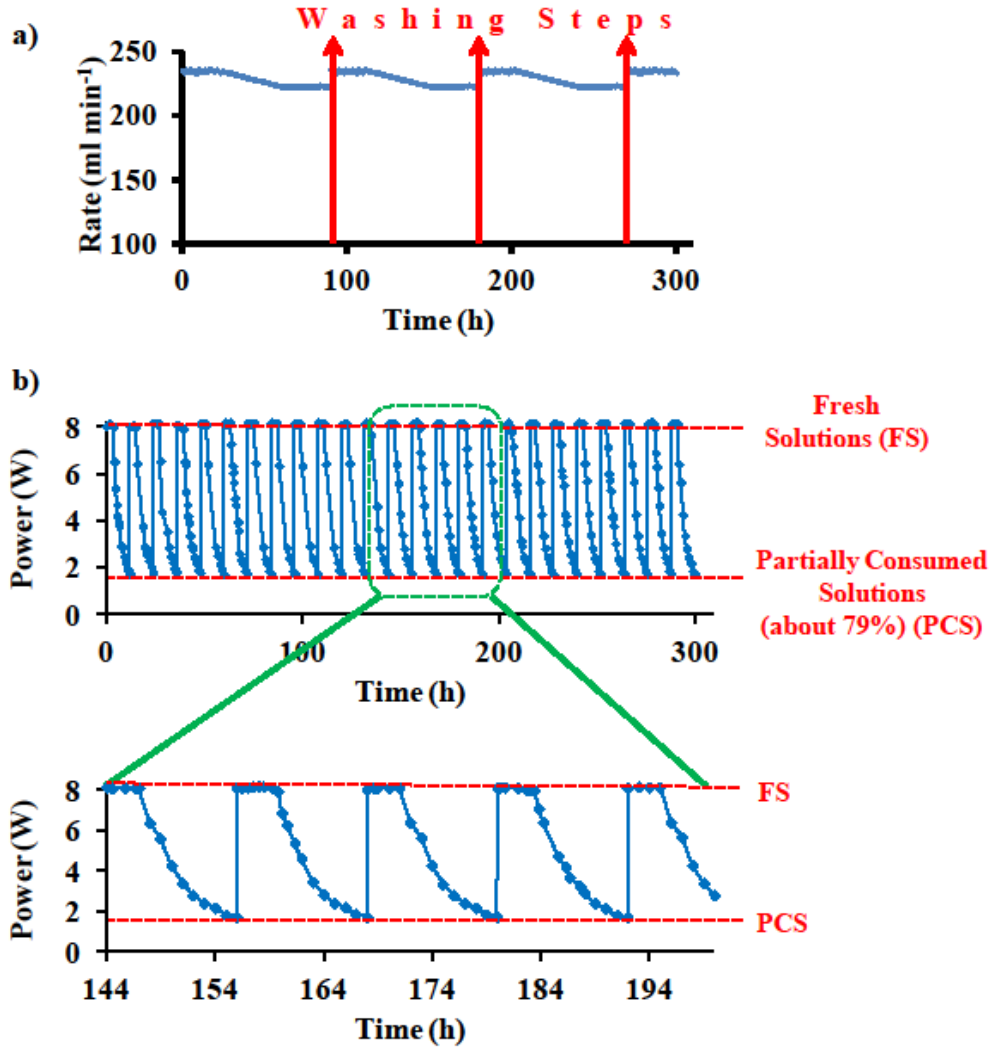
ve 45 ikili sülfonlanma derecelerine sahip olan BPSH25, BPSH35 ve BPSH45 zarları hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra karşılaştırma amaçlı olarak N212TM zarı kullanılmıştır. Testler 1.0 M H₂SO₄ çözeltisi ile yürütülmüştür. Elde edilen hidrojen üretim hızları Şekil 4.17b’de gösterilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı 235 ml dk⁻¹ BPSH 45 zarı kullanıldığında ölçülmüştür. Diğer yandan BPSH25, N212TM ve BPSH35 için hidrojen üretim hızları sırasıyla 124, 151.3 ve 175 ml dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Bunun yanında BPSH25, N212TM, BPSH35 ve BPSH45’in proton iletkenlikleri sırasıyla 24, 40, 76 ve 141 mS cm⁻¹’dir. Bu verilerden zarların hidrojen üretim performanslarının proton iletkenlik değerleriyle uyum içinde olduğu sonucuna varılabilir (Şekil 4.17b). Diğer bir deyişle hidrojen üretim hızları zarların proton iletkenlikleriyle artış göstermektedir. Ayrıca, bu kopolimer zarların proton iletkenlikleri sıcaklığın bir fonksiyonudur (Şekil 4.18). Daha önce rapor edildiği üzere NafionTM 80°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda proton iletkenliğini dramatik bir biçimde kaybeder (Kim, 2003a, 2003b). Fakat bizim zarlarımızın proton iletkenlikleri zarlar hidratlı olduğu sürece sıcaklık sınırlandırmalarından etkilenmezler (Kim, 2003a, 2003b). Diğer yandan, sıcaklıktaki artış daha yüksek hidrojen üretim hızlarının elde edilmesini sağlar. Şekil 4.18a’da görüldüğü üzere BPSH45 için hidrojen üretim hızlarının sıcaklığa göre değişim grafiğinin eğimi her sıcaklıkta artan bir eğilime sahiptir. Fakat NafionTM için 80°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise azalan bir eğim gözlenmektedir. Bu durum daha önce kanıtlanmış ve proton iletkenliğindeki kaybın artan sıcaklıkla birlikte yapısal değil fakat morfolojik varyasyonlar ile ilişkilendirilmiştir (Kim, 2003a, 2003b). Bilindiği üzere NaBH₄’ün kendiliğinden hidrolizinden kaynaklı hidrojen üretimi de bulunmaktadır. Ayrıca bu üretim sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu nedenle zarların sadece proton geçirgenliğinden kaynaklanan hidrojen üretim hızlarını daha iyi gözlemlemek için, NaBH₄’ün kendiliğinden hidrolizini de içeren hidrojen üretim hızının normalize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ölçülen toplam değerlerden kendiliğinden hidrolizden kaynaklı değer çıkartılır. Böylelikle sıcaklığın etkisi daha net fark edilmektedir. Şekil 4.18b’de görüldüğü üzere, N212TM zarı için hidrojen üretim hızı 80°C’nin üzerinde dramatik bir şekilde azalmaktadır. Fakat BPSH45 zarı için hidrojen üretim hızında ise sürekli bir artış meydana gelmekte ve 289 ml dk⁻¹’ye ulaşmaktadır. BPSH45 zarlarının en yüksek hidrojen üretim hızına sahip olması nedeniyle uzun süreli hidrojen üretim hızı testleri bu zarlarla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.18 : (a) BPSH45, N212TM ve NaBH₄'ün kendiliğinden hidrolizinin hidrojen üretim hızları. (b) N212TM ve BPSH45'in normalize edilmiş hidrojen üretim hızları ((a) ve (b) için asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.6 M'dır) (Sankir, 2015).

Şekil 4.19a'da görüldüğü üzere, hidrojen üretim hızı 24 saat boyunca 235 ml dk⁻¹'de sabit kalmıştır. Sonraki 36 saat boyunca ise yalnızca %6 oranında bir performans kaybı yaşanmıştır. Zarların, oluşan yan ürünlerin (sodyum borat tuzları) uzaklaştırılması amacıyla yıkandığında hidrojen üretim performansları kolaylıkla eski haline getirilmiştir. Bu nedenle daha uzun kullanım süreleri için her 24 saatte bir yıkama basamağına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sonuçlar katalizörsüz üretim sistemlerinin güvenilir hidrojen kaynağı olarak yakıt pilleri ile birlikte kullanılabilmesi konusunda ipucu vermektedir. Bunun yanında yıkama basamağı gereksinimini ortadan kaldırmak için akış hücresi içeren bir sistem (Metot 4) geliştirilmiştir (Semiz, 2014a, 2014b). Bu sürekli hidrojen üretim sistemiyle 8 W lık

bir yakıt pili yıkama işlemi gerekmeksizin yaklaşık 300 saat boyunca çalıştırılmıştır (Şekil 4.19b). 12 saat süresince aynı NaBH_4 ve asit çözeltileri sirküle edildiği için yakıt pilinin gücü 3 saat boyunca 8 W'ta sabit kalmış ve sonraki 9 saat boyunca ise 8 W'tan 1.7 W'a düşmüştür. Bu düşüş yakıt pilinin ihtiyaç duyduğu hidrojen miktarı (0.24 L dk^{-1}) ile üretilen hidrojen miktarı (0.05 L dk^{-1}) arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Fakat çözeltiler tazelenildiğinde yakıt pilinin gücü hemen 8 W değerine geri yükselmiştir. Böylelikle taze tepkiyenler kullanıldığı sürece bir yakıt pilini bu sistemle sürekli olarak çalıştırılabildiği gösterilmiştir. Ayrıca yıkama işlemi gereksinimi ortadan kaldırılmıştır. Pompalama esnasında tepkiyenlerin akışı ile basit bir karıştırma sağlanmakta ve yan ürün tuzlarının zar üzerinde birikmesi engellenmektedir.



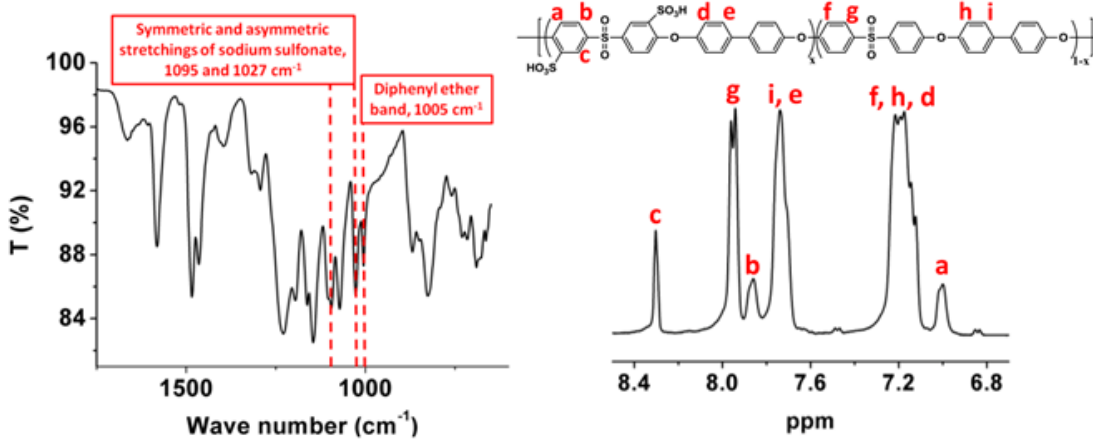
Şekil 4.19 : (a) Değişim (asit ve sodyum bor hidrür derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.6 M'dır) ve (b) akış hücresi için (asit ve sodyum bor hidrür derişimleri 1.0 M'dır) uzun süreli hidrojen üretim testleri (Sankir, 2015).

4.4 Vanadyum Redoks Bataryalar İçin Doğrudan Kopolimerleştirilmiş İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Zarları

4.4.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri

BPSH 35'in kimyasal yapısı ve sülfonlama derecesi FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ile doğrulanmıştır (Şekil 4.20). BPSH 35'in FTIR spektrumuna göre monomerler yapıya başarılı bir şekilde yerleştirilmiştir. 1005 cm^{-1} dalga sayısındaki pik karakteristik Ar-O-Ar difenil eter bağıdır. Diğer yandan 1027 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} dalga numaralarındaki pikler ise sülfonik asit grubu tuzlarının sırasıyla simetrik ve asimetric titreşimsel gerinimleridir. BPSH 35'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu hedeflendiği gibi yüzde 35 ikili sülfonlama derecesine ulaşıldığını göstermektedir.

BPSH 35 ve N212TM'nin IEC değerleri sırasıyla 1.54 ve 0.48'dir. BPSH 35'in daha yüksek IEC değeri N212TM'ye (40 mS cm^{-1}) oranla daha yüksek proton iletkenliği (75 mS cm^{-1}) sağlamıştır (Çizelge 4.4). NafionTM TeflonTM tipi florokarbon iskeletine sahip olmasından dolayı ikili sülfonlanmış kopolimere oranla daha düşük su tutuculuk özelliği gösterir. Ayrıca BPSH 35 zarının VO^{+2} geçirgenliği N212TM zarından daha düşüktür. Bu özellik ikili sülfonlanmış kopolimerin hacimli iskelet yapısıyla ilişkilendirilebilir. Katı aromatik iskelet vanadyum geçirgenliğini azaltan daha kapalı bir yapı oluşturur. NafionTM ise florokarbon iskeleti ve oda sıcaklığı altında β -gevşemesi nedeniyle daha yüksek geçirgenliğe sahiptir. Benzer davranış BPSH kopolimerlerinin metanol geçirgenliklerinde de gözlenmiştir (Sankir, 2007). Bu nedenle BPSH 35'in seçiciliği N212TM'den daha yüksektir.



Şekil 4.20 : BPSH35'in (a) FT-IR ve (b) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Semiz, 2014).

Çizelge 4.4 : BPSH 35 ve N212TM'nin temel zar özellikleri (Semiz, 2014).

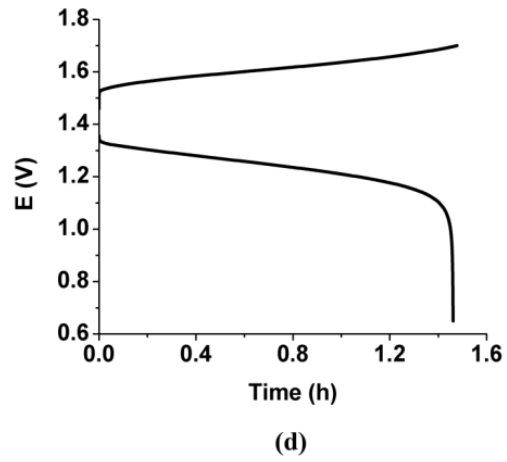
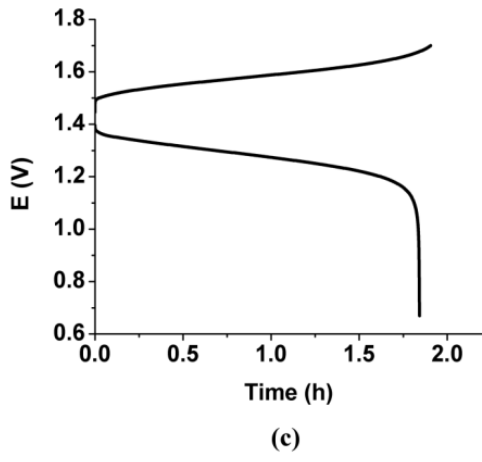
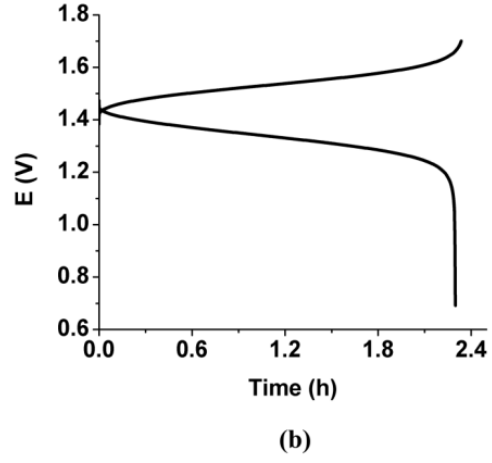
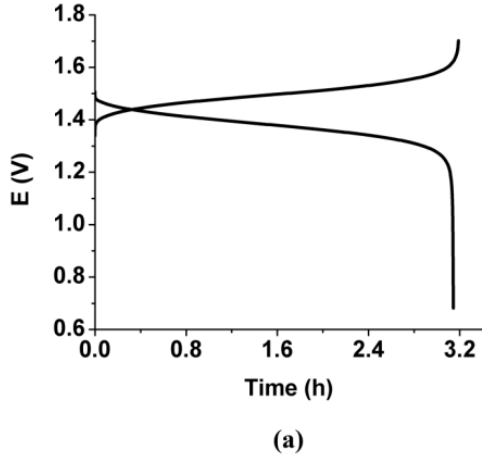
Zar	IEC (mequiv g ⁻¹)	Proton İletkenliği (mS cm ⁻¹)	Seçicilik (S m ⁻³ s)	Su tutma (kütlece %)	VO ²⁺ Geçirgenliği (m ² s ⁻¹)
BPSH 35	1.54	75	4.7x10 ¹³	40	1.6x10 ⁻¹³
N212 TM	0.92	40	3.1x10 ¹²	28	1.3x10 ⁻¹²

4.4.2 VRAB performansı

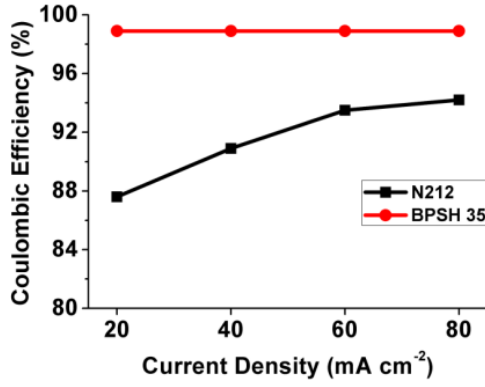
Şekil 4.21'de, BPSH 35'in şarj ve deşarj eğrileri gösterilmektedir. Kulombik verim yaklaşık %98.9'a ulaşmıştır. Akım yoğunluğundaki artış şarj ve deşarj sürelerinde azalmaya neden olmuştur. Bu da daha kısa şarj ve deşarj süreleri için daha düşük vanadyum geçişine yol açmıştır. Fakat omik polarizasyon baskın hale gelmiştir. Bu nedenle şarj ve deşarj voltajları arasındaki fark akım yoğunluğuyla artmıştır (Chen, 2013).

Şekil 4.22a'da görülebileceği gibi, BPSH 35'in CE'si akım yoğunluğu 20'den 80 mA cm⁻¹'e değiştirildiğinde sabit kalmıştır. Fakat N212TM'nin CE'si daha uzun çalışma süresinden kaynaklanan vanadyum geçişindeki artış nedeniyle %94.2'den %87.6'ya düşmüştür. Dört akım yoğunluğunun tümünde BPSH 35'in CE'si N212TM'den büyüktür. Bu sonuç BPSH 35 kopolimerinin vanadyum geçirgenliğinin N212TM'ye oranla daha düşük olmasına bağlanabilir (Çizelge 4.4).

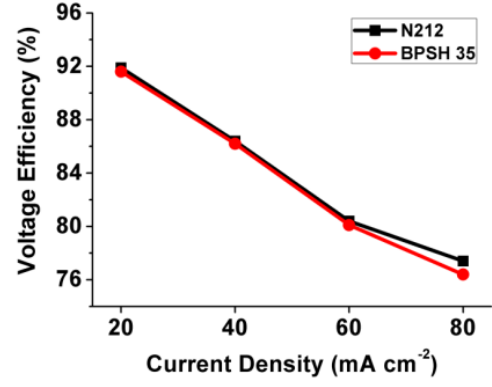
BPSH 35 ve N212TM zarlarının montajının yapıldığı hücrelerin VE değerleri Şekil 4.22b'de görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça her iki hücrenin de VE değeri omik polarizasyon etkisi nedeniyle beklenildiği gibi düşmektedir. BPSH 35'in N212TM'ye oranla daha yüksek proton iletkenliği ve daha düşük vanadyum geçirgenliğine rağmen VE değerleri tüm akım yoğunluklarında benzerdir. Benzer davranış başka çalışmalarda da rapor edilmiştir (Leung, 2013; Chen, 2013).



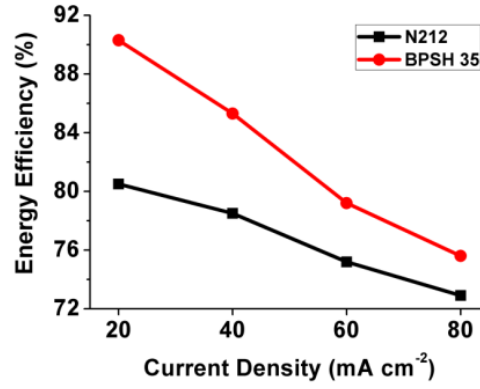
Şekil 4.21 : BPSH 35 ile montajlanmış vanadyum redoks bataryaların (a) 20 mA cm^{-2} , (b) 40 mA cm^{-2} , (c) 60 mA cm^{-2} ve (d) 80 mA cm^{-2} deki şarj-deşarj eğrileri (Semiz, 2014).



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.22 : BPSH 35 ile montajlanmış vanadyum redoks bataryaların (a) kulombik, (b) voltaj ve (c) enerji verimleri (Semiz, 2014).

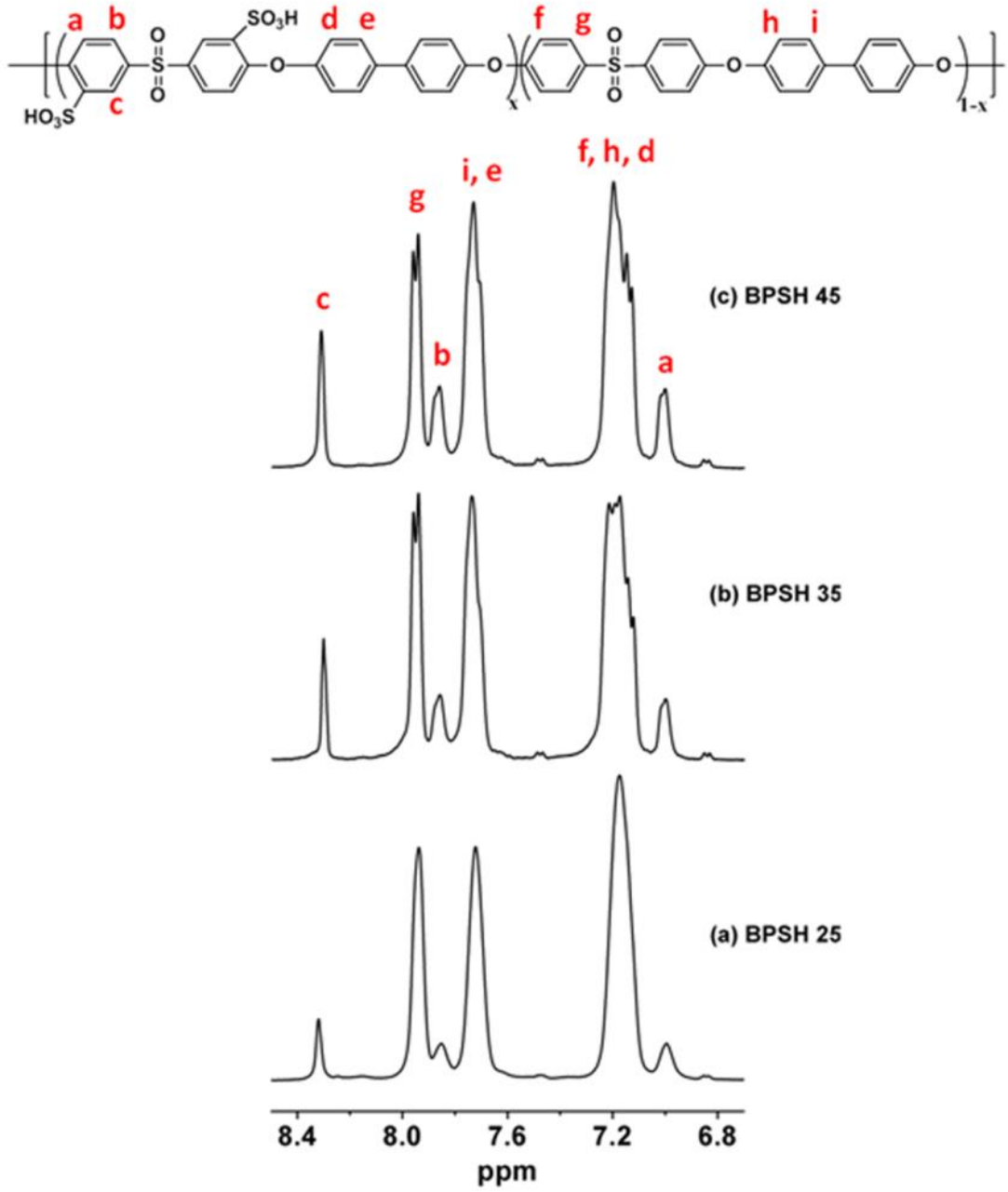
CE ve VE'nin çarpımı olan EE vanadyum redoks akış bataryasının çıkış enerjisinin giriş enerjisine oranı olarak da tanımlanabilir. BPSH 35 ve N212TM'nin EE değerleri Şekil 4.22c'de gösterilmiştir. BPSH 35 kopolimer zarı daha düşük VO⁺² geçirgenliğinden dolayı daha yüksek CE değerine sahiptir ve bu nedenle tüm akım yoğunluklarında N212TM'ye oranla daha yüksek EE'ye ulaşmıştır. Bu sonuçlar ışığında BPSH 35'in, enerji verimliliği konusunda N212TM'ye oranla daha gelecek vaat eden bir zar olduğu görülmüştür.

4.5 İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarının Temel Zar Özelliklerinin Vanadyum Redoks Akış Bataryası Performansı Üzerindeki Etkisi

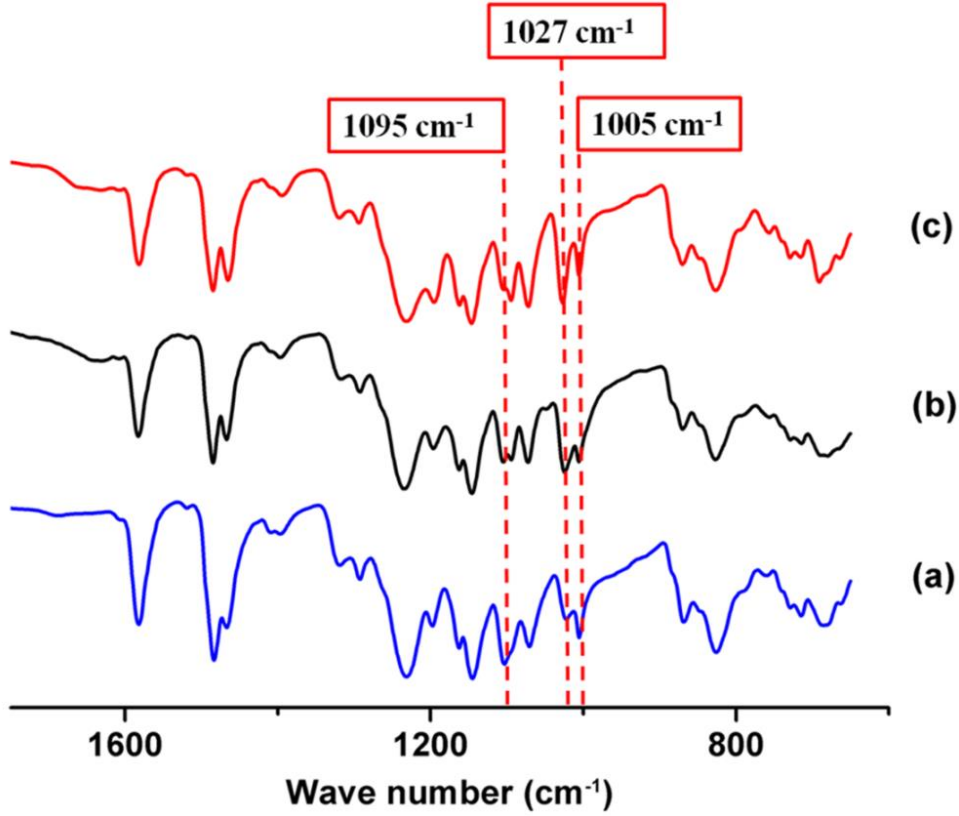
4.5.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri

BPSH kopolimerlerinin kimyasal yapısı ve ikili sülfonlanma dereceleri (25, 35 ve 45 mol yüzdeli) FTIR ve proton NMR spektrumları ile doğrulanmıştır (Şekil 4.23 ve 4.24). FTIR analizi monomerlerin başarılı bir şekilde kopolimer yapısına katıldığını göstermektedir. 1005 cm^{-1} dalga sayısındaki pik karakteristik Ar-O-Ar difenil eter bağıdır. 1027 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler sırasıyla sülfonik asit gruplarının simetrik ve asimetrik titreşim gerinimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca BPSH serisinin proton NMR spektrumu istenilen ikili sülfonlama derecesine başarıyla ulaşıldığını göstermektedir. Yüksek molekül ağırlıklı kopolimerlerin VRABlerde test edilmesi için BPSH serisinin içsel viskoziteleri 1.0-1.1 dL/g aralığında tutulmuştur.

VRAB zarlarında en yaygın kimyasal varyasyon zarın asidik grup miktarının değiştirilmesidir. Diğer bir deyişle, ikili sülfonlanma derecesinin ölçüsü olan IEC VRABlerin ileri araştırmalarındaki anahtar parametrelerden biridir. 25, 35 ve 45 mol yüzdeli ikili sülfonlanma derecelerine sahip BPSH zarları sırasıyla 1.11, 1.54 ve 1.92 mequiv g^{-1} IEC değerlerine sahiptir (Çizelge 4.5). NMR analizleri ve titrasyon ölçümlerinden hesaplanan IEC değerleri benzerdir. IEC'nin fonksiyonu olan proton iletkenliği 23'ten 140 mS cm^{-1} 'e değişim göstermektedir. Benzer şekilde su tutma miktarları (kütlece %23-98) IEC değerleriyle orantılıdır. Daha önce gösterildiği üzere temel zar özellikleri belli IEC değerinde değişime uğrar (Wang, 2002). Bu eşik değerinin altında temel zar özellikleri artan IEC değerleriyle lineer olarak artar. Fakat perkolasyon değerinden hemen sonra ikili sülfonlanmış kopolimerler morfolojik olarak daha açık yapı oluştururlar ve temel zar özellikleri şiddetli bir şekilde değişir. Bu nedenle bu çalışmanın amaçlarından biri daha iyi VRAB performansına ulaşmak için bu temel zar özelliklerini kontrol etmektir. Çok düşük IEC değerleri zayıf zar taşınım karakteristiklerine, yüksek mol yüzdeli ikili sülfonlama (molce yüzde 60 ve üzeri) değerleri ise mekanik olarak kararsız yüksek oranda şişmiş hidrojellere yol açar.



Şekil 4.23 : (a) BPSH 25, (b) BPSH 35 ve (c) BPSH 45'in kimyasal yapıları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Semiz, 2014).



Şekil 4.24 : (a) BPSH 25, (b) BPSH 35 ve (c) BPSH 45'in FTIR spektrumları (Semiz, 2014).

BPSH 25 ve BPSH 35 benzer vanadyum geçirgenlik göstermelerine rağmen, BPSH 45'in vanadyum geçirgenliği BPSH 25 ve BPSH 35'ten yaklaşık olarak 100 kat daha fazladır. Bunun nedeni büyük ihtimalle artan ikili sülfonlama derecesiyle birlikte oluşan daha açık ve sürekli hidrofilik bölge yapısıdır (Kim, 2006). Ayrıca BPSH 35 zarının vanadyum geçirgenliği N212TM zarından daha düşüktür. Bu özellik ikili sülfonlanmış kopolimerin hacimli iskelet yapısıyla ilişkilendirilebilir. Katı aromatik iskelet vanadyum geçirgenliğini azaltan daha kapalı bir yapı oluşturur. NafionTM ise florokarbon iskeleti ve oda sıcaklığı altında β -gevşemesi nedeniyle daha yüksek geçirgenliğe sahiptir. Benzer davranış BPSH kopolimerlerinin metanol geçirgenliklerinde de gözlenmiştir (Kim, 2006). N212TM şu anki kullanılan zar teknolojisi olduğu için Çizelge 4.5'e kıyaslama amacıyla eklenmiştir. N212TM'nin BPSH serisinden daha düşük IEC değerine sahip olmasına rağmen vanadyum geçirgenliğinin BPSH 35'ten yaklaşık on kat daha fazla olduğu vurgulanması önem arz eden bir bulgudur.

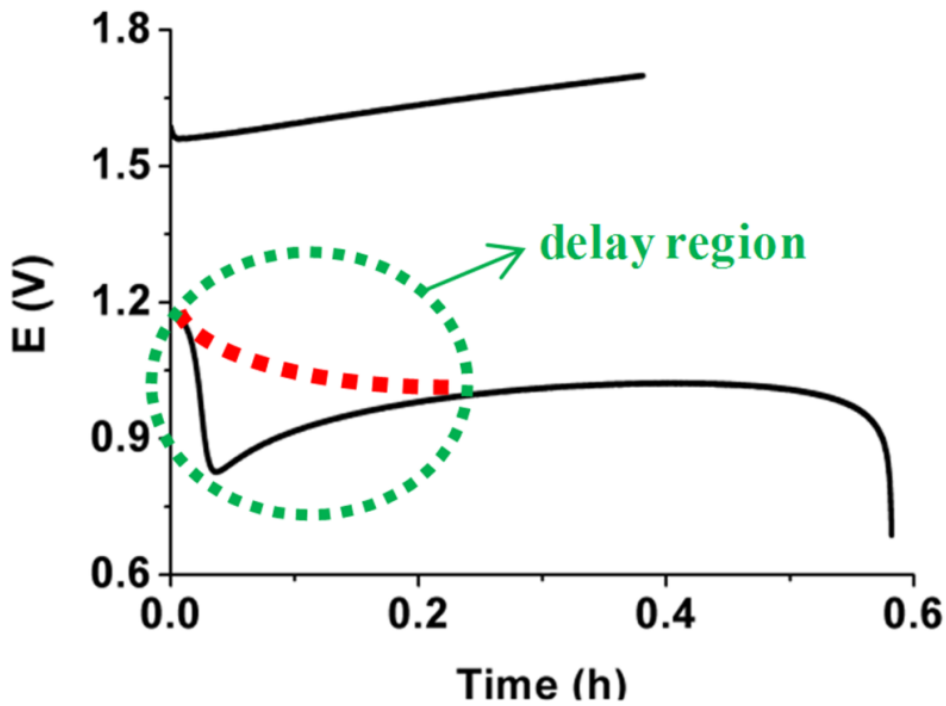
Çizelge 4.5 : BPSH serisi ve N212TM'nin temel zar özellikleri (Semiz, 2014).

Zar	IEC (NMR) (mequiv g ⁻¹)	IEC (Titrasyon) (mequiv g ⁻¹)	Proton İletkenliği (mS cm ⁻¹)	Su tutma (kütlece %)	VO ²⁺ Geçirgenliği (m ² s ⁻¹)
BPSH 25	1.11	1.10	23	23	1.1x10 ⁻¹³
BPSH 35	1.54	1.52	75	40	1.6x10 ⁻¹³
BPSH 45	1.92	1.89	140	98	1.6x10 ⁻¹¹
N212 TM	0.92	0.91	40	28	1.3x10 ⁻¹²

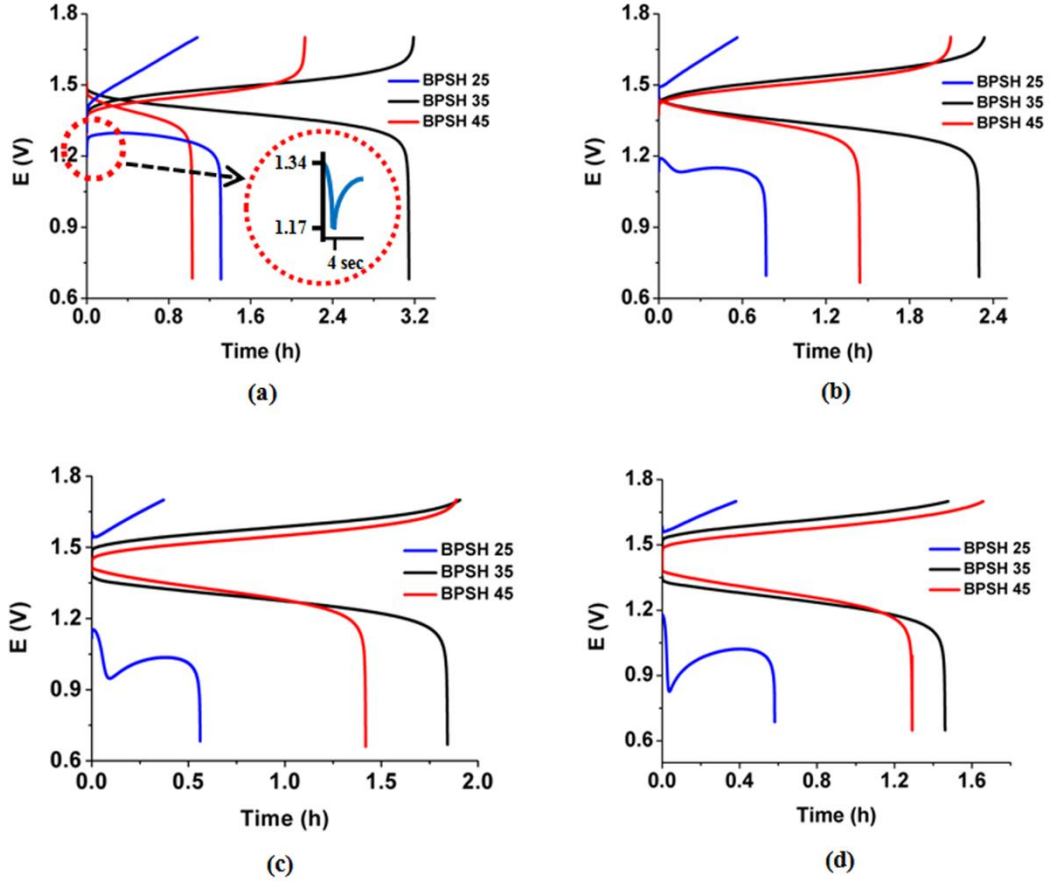
4.5.2 VRAB performansı

BPSH serisinin şarj ve deşarj eğrileri Şekil 4.25 ve 4.26'da gösterilmiştir. Diğer çalışmalarda da genellikle gözlemlendiği gibi daha yüksek akım yoğunluklarında omik polarizasyon nedeniyle şarj ve deşarj voltajları arasındaki fark artmıştır (Chen, 2013). Omik polarizasyonu düşüren daha yüksek proton iletkenliği şarj ve deşarj voltajları arasındaki farkın düşmesine neden olmuştur. Şekil 4.25 BPSH 25 kopolimerinin alışılmadık deşarj davranışını göstermektedir. İlk olarak 1.2 V'dan 0.83 V'a ani bir düşüş meydana gelmiştir. Ardından şarj oluyormuş gibi davranmış ve gerilim 1.0 V civarına artmıştır. Sonrasında noktali çizgiyle işaretlenmiş normal deşarj yolunu izlemiştir. Bilgimiz dahilinde böyle bir anormallik daha önce rapor edilmemiştir. BPSH 25 sahip olduğu en düşük IEC nedeniyle BPSH serisi içerisinde en düşük proton iletkenliğine sahiptir (Çizelge 4.5). Bu anormalliğin BPSH 25'in düşük proton iletkenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şarj işlemi meydana gelirken şarj aleti belirlenen akım yoğunluğunun sağlandığından emin olmak için belli bir limit içinde gerekli enerjiyi besler. Bu nedenle şarj işlemi sırasında voltajda dalgalanma gözlenmez. Bunun yanında BPSH 25'in şarj işlemi için diğer BPSH serisi zarlarından daha yüksek enerji gereksinimini gösteren daha yüksek eğimli şarj eğrisi gözlenmiştir. Deşarj esnasında görece çok düşük proton iletkenliğine sahip BPSH 25 zarının montajının yapıldığı VRAB, deşarj aleti tarafından çekilmek istenilen akımı korumak için voltajı ayarlamak zorundadır. Deşarj süresince BPSH 35 ve BPSH 45 için voltajda alışılmış bir düşüş gözlenirse de, BPSH 25 için bu sıradan olmayan deşarj işlemi gözlenmiştir. Bu davranış VRABler 20 ve 80 mA cm⁻²

akım yoğunluklarında deşarj edildiğinde sırasıyla 10 ve 21 dakika boyunca gerçekleşmiştir. Bu davranış gecikme süresi olarak tanımlanmış ve Şekil 4.25'te gecikme bölgesi olarak gösterilmiştir. Gecikme bölgesinden sonra voltaj yavaşça kendini alışılmış deşarj yoluna ayarlar. Bu gecikme herhangi bir batarya için istenmeyen bir özelliktir. Bu nedenle düşük proton iletkenliğinden kaynaklanan yavaş tepki süresine sahip BPSH 25 VRABler için avantajlı değildir (Şekil 4.25). Makul bir VRAB performansı gözlenmesi için BPSH serisinin proton iletkenliğinin önemli bir parametre olduğu sonucuna varılabilir.



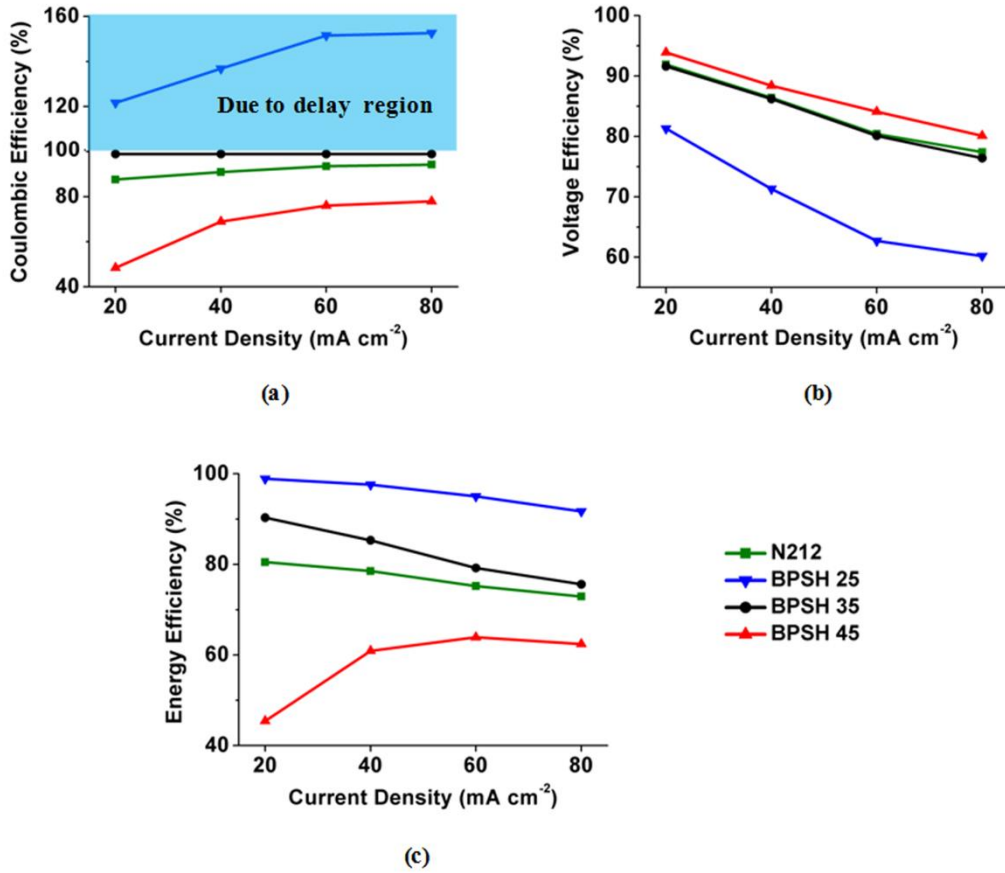
Şekil 4.25 : BPSH 25 monte edilmiş vanadyum redoks akış bataryasının 80 mA cm^{-2} akım yoğunluğundaki şarj ve deşarj eğrisi. Noktalı çizgi konvansiyonel deşarj eğrisini göstermektedir. Gecikme bölgesi voltajdaki dalgalanmaların meydana geldiği alanı belirtmektedir (Semiz, 2014).



Şekil 4.26 : 25, 35 ve 45 monte edilmiş vanadyum redoks akış bataryalarının (a) 20 mA cm^{-2} , (b) 40 mA cm^{-2} , (c) 60 mA cm^{-2} ve (d) 80 mA cm^{-2} akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri (Semiz, 2014).

Akım yoğunluğuna göre zarların verimliliği Şekil 4.27’de gösterilmiştir. BPSH 25’te gözlemlenen gecikme süresi yüzünden,deşarj süresi şarj süresinden daha yüksektir. Bu nedenle BPSH 25’in CE’si %100’den daha fazladır. Deşarj sürecinde voltajdaki istenmeyen değişimler nedeniyledeşarj hızında dalgalanma meydana gelmiştir. Başka bir deyişle düşük proton iletkenliği yüzünden BPSH 25 için alışılmışdeşarj yolu gözlenmemiştir. BPSH 35’in CE’si dört akım yoğunluğunun tamamında nerdeyse sabit kalmış ve %98.9 değerine sahip olmuştur. Diğer yandan akım yoğunluğu 80 mA cm^{-2} ’den 20 mA cm^{-2} ’ye değiştiğinde BPSH 45’in CE’si %77.9’dan %48.4’e düşmüştür. Bu düşüş şarj vedeşarj işlemleri sırasında daha uzun çalışma sürelerinden kaynaklanan daha yüksek vanadyum geçirgenliğiyle ilişkilendirilebilir. Genel eğilim olarak BPSH 25’in CE’si BPSH 35, BPSH 45 ve N212TM’den daha yüksek ve BPSH 45’in CE’si de N212TM’den daha düşüktür. Ayrıca BPSH 35 ve N212TM’nin VE değerleri benzerken, BPSH 45’in VE’si N212TM, BPSH 25 ve BPSH 35’ten daha büyüktür.

BPSH serisinin su tutuculuğu sülfonlama derecesi (ya da IEC) ile birlikte artmaktadır. Bu nedenle seride proton iletkenliğindeki artış su tutuculuğundaki artışa sebep olmaktadır. Omik polarizasyonu düşüren proton iletkenliğindeki artış şarj ve deşarj voltajları arasındaki farkın düşmesini sağlar. Fakat daha yüksek proton iletkenliği daha yüksek vanadyum geçirgenliğini de beraberinde getirir. Bu nedenle daha iyi VRABler dizayn etmek için VRABlerin verimleri ve temel zar özellikleri arasındaki ilişki optimize edilmelidir. Bu şekilde öngörülebilir VRAB performanslarına ulaşılabilir.



Şekil 4.27 : BPSH 25, BPSH 35, BPSH 45 ve N212TM monte edilmiş vanadyum akış bataryalarının (a) kulombik, (b) voltaj ve (c) enerji verimleri (Semiz, 2014).

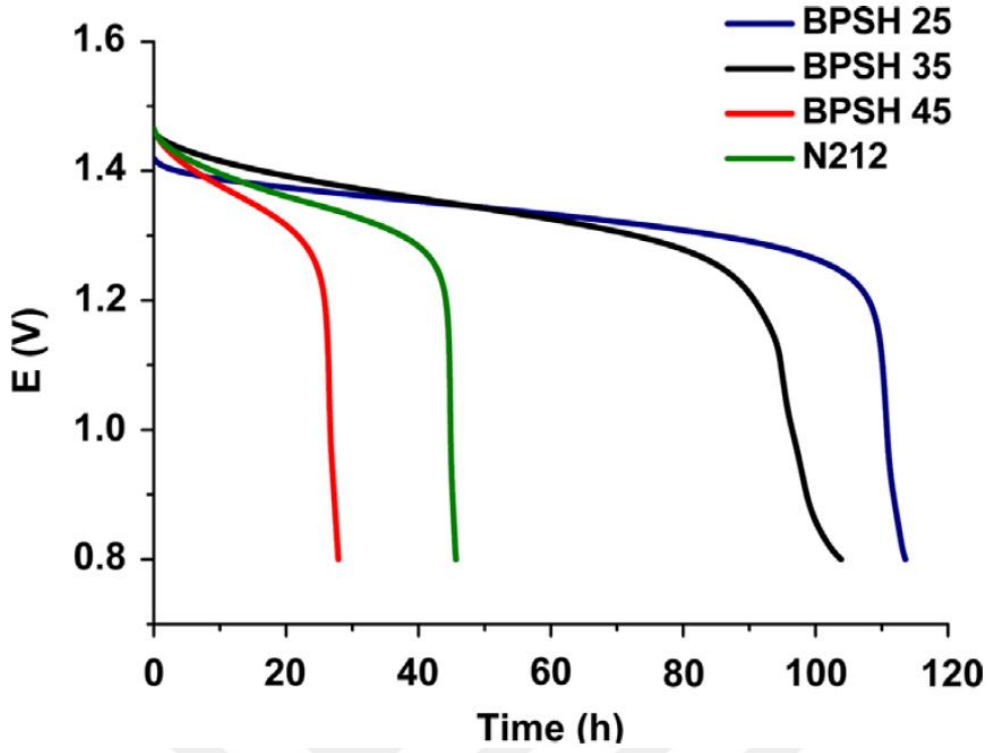
Omik polarizasyondaki artış nedeniyle dört zarın tamamının VE değerleri artan akım yoğunluğuyla azalmaktadır. BPSH 45 en yüksek VE'ye sahiptir. Bu özelliği serideki en yüksek proton iletkenliğine sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde şarj ve deşarj işlemleri arasındaki voltaj farkı artan proton iletkenliğiyle düşüş göstermiştir.

Genel olarak VRABlerin CE'leri artan akım yoğunluğuyla beraber artış gösterir (Leung, 2013; Jia, 2010). Uzun çalışma süresinden kaynaklanan daha yüksek vanadyum geçirgenliği şarj-deşarj süresini düşürür. Bu nedenle CE performanslarının esas olarak vanadyum geçirgenliğine bağlı olduğu açıkça gösterilmiştir. En düşük vanadyum geçirgenliklerinden birine sahip olan BPSH 35 zarlarının CE değerleri %98.9 olacak kadar yüksektir (Çizelge 4.5). BPSH 25 en düşük vanadyum geçirgenliğine sahip olmasına rağmen, düşük proton iletkenliği yüzünden bozulmuş bir performans göstermektedir. BPSH 45 en yüksek vanadyum geçirgenliğine sahiptir ($1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Seride en yüksek proton iletkenliği ve dolayısıyla en yüksek VE değerine sahip olmasına rağmen bu özelliği kötü CE değeriyle örtüşmektedir.

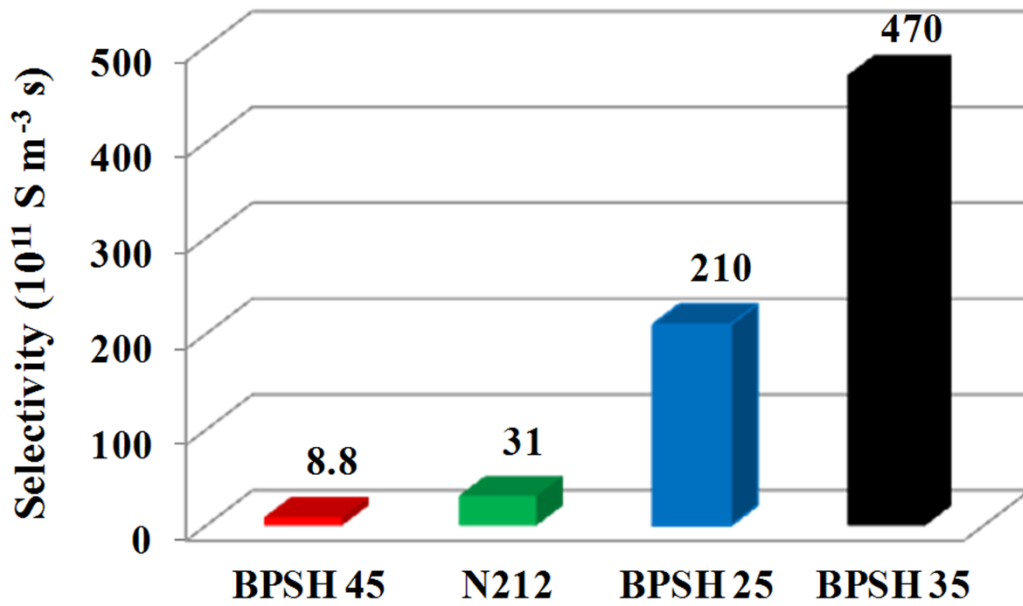
EE, bataryanın CE ve VE değerlerinin çarpımı ya da çıkış ve giriş enerjilerinin oranı olduğundan, BPSH 25 en yüksek CE ve makul VE değerleri sayesinde en yüksek EE'ye sahiptir. Fakat BPSH 25 en yüksek CE ve EE değerlerine sahip olmasına rağmen, gecikme bölgesinden olumsuz etkilenmesi sebebiyle, en kararlı ve verimli zar olarak BPSH 35 sonucuna varılmaktadır.

VRAB koşulları altında açık devre voltajı (OCV) yüklerin sürekli azalan durumlarındaki dört vanadyum iyonunun zarın karşı tarafına geçiş hızlarını gösterebilmektedir. Diğer bir deyişle, OCV VRAB'nin kendiliğindendeşarj hızının bir göstergesidir. Şekil 4.28'de görüldüğü üzere kendiliğindendeşarj VO^{+2} geçirgenliği ile ilişkilidir. Azalma eğimleri ve kendiliğindendeşarj sürelerinden anlaşıldığı üzere BPSH 25 ile oluşturulan VRAB'nin kendiliğindendeşarjdan en az etkilenen olduğu gözükmektedir.

Seçicilik tanımı zar performanslarını daha iyi tanımlayabilir. Seçicilik proton iletkenliğinin vanadyum geçirgenliğine oranı olarak tarif edilir. BPSH 35 en seçici zar olarak gözlemlenmiştir (Şekil 4.29). BPSH 35'in N212^{TM} 'den 15 kat daha fazla seçicilik göstermesi önemli bir sonuç olarak göze çarpmaktadır. BPSH 45 en yüksek proton iletkenliğine sahip olmasına rağmen, en kötü vanadyum geçirgenliğinden olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle BPSH 45, N212^{TM} 'nin dörtte bir oranında olan en kötü seçiciliği göstermiştir. BPSH 25 N212^{TM} 'den daha iyi seçicilik göstermesine rağmendeşarj işlemi esnasındaki gecikme zamanında kaynaklanan bozulmuş performansı nedeniyle kullanışlı değildir.



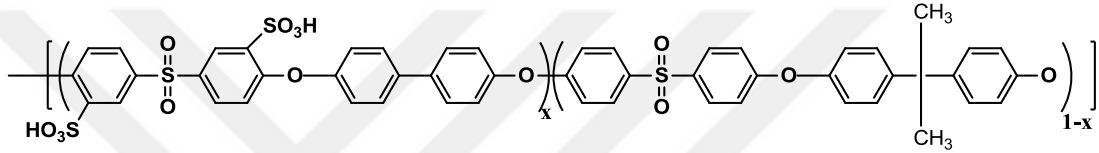
Şekil 4.28 : BPSH 25, BPSH 35, BPSH 45 ve N212TM monte edilmiş vanadyum akış bataryalarının OCV değerlerinin zamanla değişimi (Semiz, 2014).



Şekil 4.29 : BPSH 25, BPSH 35, BPSH 45 ve N212TM zarlarının seçicilik değerleri (Semiz, 2014).

4.6 Doğrudan Sülfonlanmış Tamamen Florlanmış Poli(arilen eter sülfon) (6FBPSH) Zarların İçsel Malzeme Özelliklerinin VRAB Performansı Üzerindeki Etkisi

Daha önceki çalışmamızda doğrudan kopolimerleştirilmiş ikili sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) (BPSH) zarlarının belirli IEC'deki etkinliği gösterilmiştir. Bu çalışmada daha önceki çalışmaları geliştirmek, ayarlanabilir içsel zar özellikleri (IEC, su tutma, proton iletkenliği, vanadyum geçirgenliği gibi) ve VRAB performansı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması için amacıyla farklı sülfonlama derecelerine sahip (molce yüzde 25, 35 ve 45) tamamen florlanmış poli(arilen eter sülfon) (6FBPSH) (Şekil 4.30) zarları incelenmiştir.

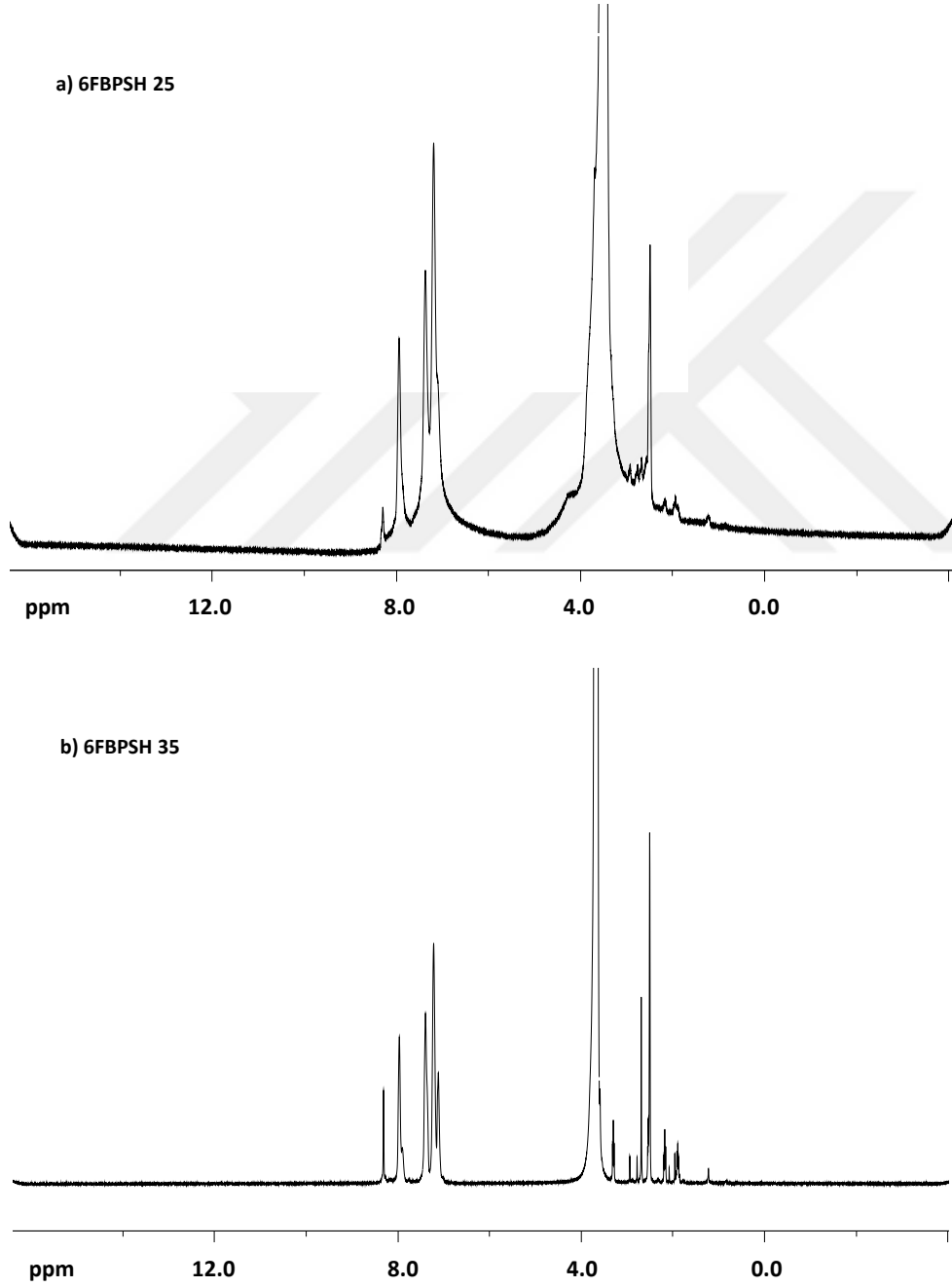


Şekil 4.30 : 6FBPSH'nin kimyasal yapısı.

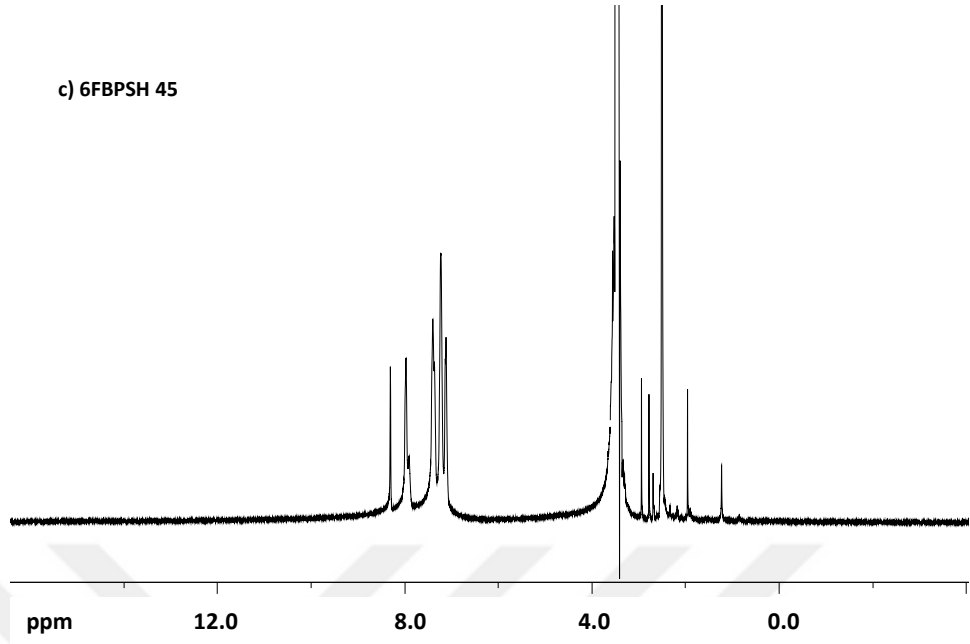
4.6.1 Zar karakterizasyonu ve özellikleri

6FBPSH kopolimerlerinin kimyasal yapısı ve ikili sülfonlanma dereceleri (molce yüzde 25, 35 ve 45) FTIR ve proton NMR spektrumları ile doğrulanmıştır (Şekil 4.31 ve 4.32). FTIR analizleri monomerlerin kopolimer yapısına başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir. 1005 cm^{-1} değerindeki pik değeri karakteristik Ar-O-Ar difenil eter bağıdır. Ayrıca, 1027 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} değerlerindeki pikler ise sırasıyla, sülfonik asit gruplarının simetrik ve asimetrik titreşimsel gerinimini ifade etmektedir. Ayrıca 6FBPSH serisinin NMR spektrumu, istenilen ikili sülfonlanmaya başarılı bir şekilde ulaşıldığını göstermektedir. 6FBPSH serisinin tuz formlarının viskozite değerleri ölçüm sırasında lityum halojen tuzları kullanılmadığında 1.0-1.1 dL g^{-1} aralığında bulunmuştur. Fakat küçük miktarda lityum bromür tuzu (0.05 M) kullanıldığında serinin IV değerleri 0.5-0.6 dL g^{-1} aralığında ölçülmüştür. Bunun nedeni yüklü bir makromolekülün içsel viskozitesinin ölçülmesindeki polielektrolit etkisidir (Sankir, 2007; Hickner, 2004; Wiles, 2005). Diğer bir deyişle, az miktarda LiBr kullanılması iyonik kümelenme sayesinde bu etkiyi efektif bir şekilde ortadan kaldırır ve daha önce kullanılan basit seyreltik çözelti viskozite ölçümlerinden daha doğru veriler alınmasını sağlar. Benzer şekilde GPC ölçümlerinden elde edilen moleküler ağırlık (sayıca ortalama moleküler ağırlık M_n , $45.0 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) hidrojen

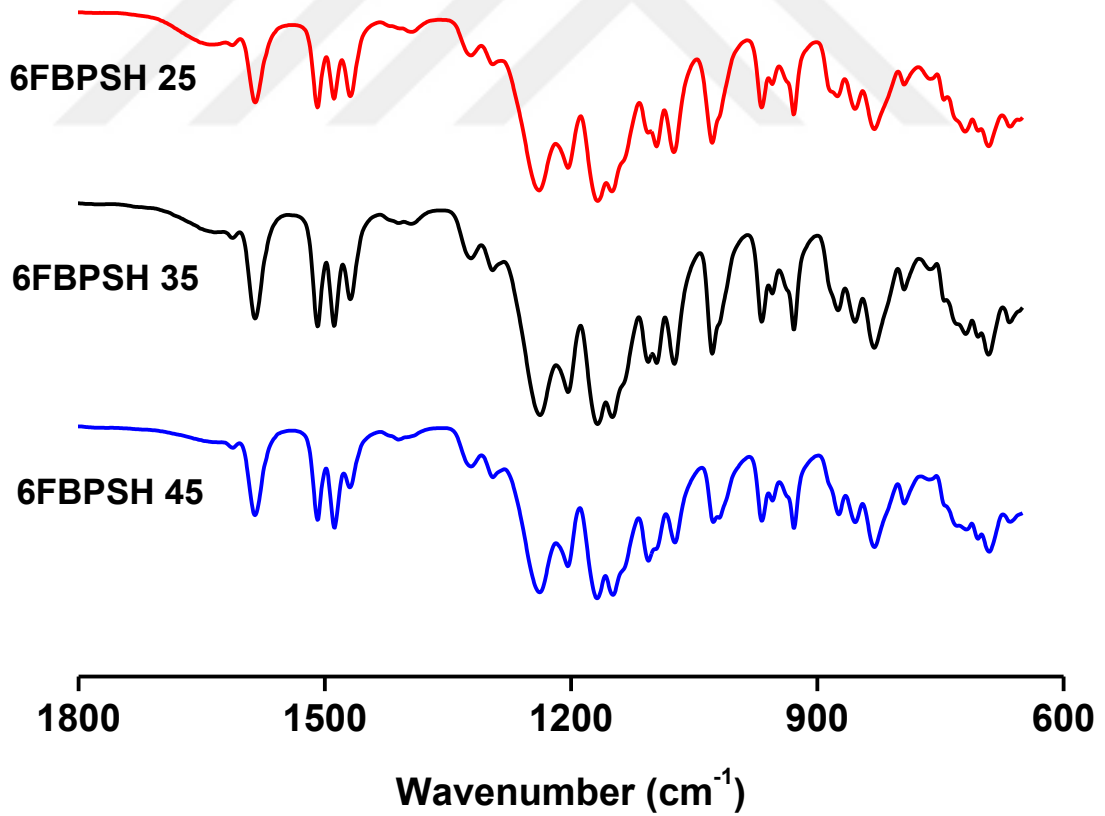
üretim zarları için dayanıklı filmlerin döküm yapılabilmesi için yeterince yüksektir. Zarin tuz ve asit formları birbirleriyle IV değerleri ve sayıca ortalama moleküler ağırlıkları bazında karşılaştırılmıştır. Polimer çözeltileri zarin asit formundan hazırlandığı için hem GPC hem de IV deneylerinde birçok etkileşim ile sonuçlandığı için, zarin asit formu deney öncesinde tuz formuna geri döndürülür. Hem IV hem de M_n değerleri asitleme işleminden sonra değişikliğe uğramamıştır ve sırasıyla $0.5-0.6 \text{ dL g}^{-1}$ and $46.0 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.31 : (a) 6FBPSH 25, (b) 6FBPSH 35 ve (c) 6FBPSH 45'in ¹H-NMR spektrumları.



Şekil 4.31 (devam) : (a) 6FBPSH 25, (b) 6FBPSH 35 ve (c) 6FBPSH 45'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.



Şekil 4.32 : 6FBPSH 25, 6FBPSH 35 ve 6FBPSH 45'in FTIR spektrumları.

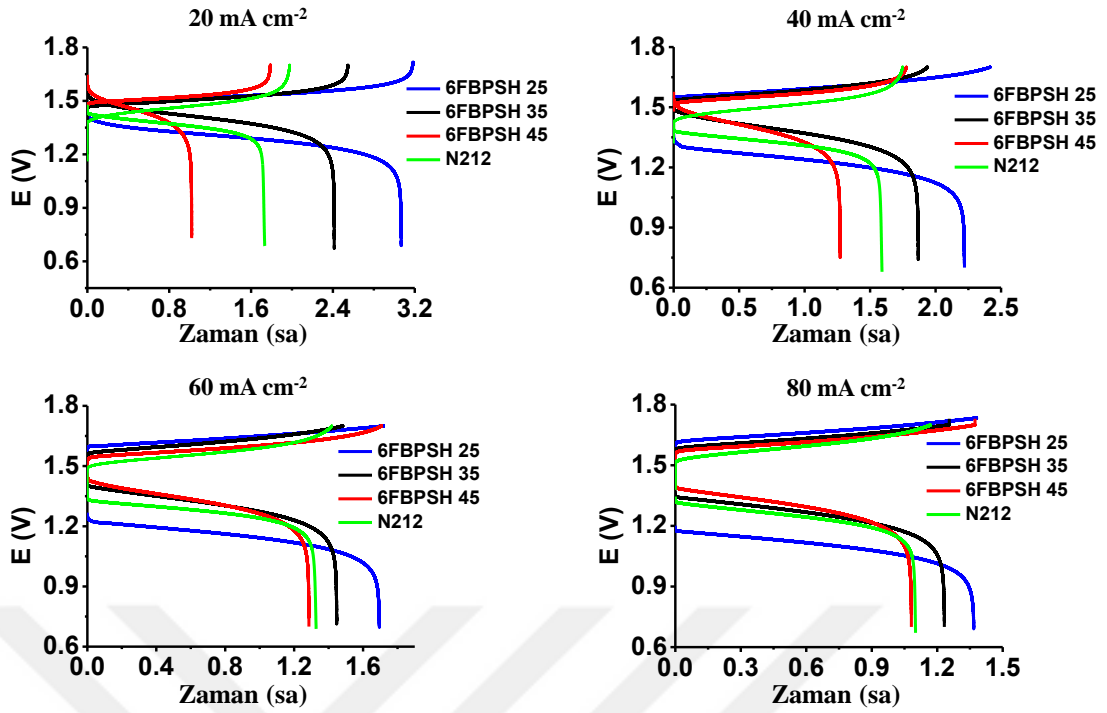
Farklı sülfonlama derecelerine sahip (molce yüzde 25 (6FBPSH 25), 35 (6FBPSH 35) ve 45 (6FBPSH 45)) tamamen florlanmış poli(arilen eter sülfon) zarlarının IEC, proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenliklerini de içeren temel zar özellikleri Çizelge 4.6’da listelenmiştir. Sülfonlama derecesindeki artış ve beraberinde getirdiği daha yüksek hidrofilitik su tutmada ve IEC’de artışa yol açar. Ayrıca IEC ile ilişkilendirilen proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenliği de artan sülfonlama derecesiyle artış gösterir. IEC ile tanımlanan zardaki daha fazla fonksiyonel grup ya da aktif köşelerin vanadyum iyonları ve protonların iletiminde kullanılabilmesi ve bu sayede daha yüksek proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenliğine yol açması sebebiyle bu eğilim beklenen bir durumdur. Proton iletkenliği söz konusu olduğunda en yüksek artış 6FBPSH 45 ile elde edilmiştir. Fakat aynı zar 6FBPSH 35’ten yaklaşık yüz kat daha fazla vanadyum geçirgenliği göstermiştir. Bu da daha fazla vanadyum çapraz geçişine ve ilgili performans kayıplarıyla sonuçlanmaktadır. N212TM,nin özellikleri 6FBPSH zarları ile kıyaslandığında, 6FBPSH 35 ve 6FBPSH 45 N212TM,den daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir. Fakat 6FBPSH 45 N212TM,ye oranla yaklaşık on kat daha fazla vanadyum geçirgenliği göstermiştir. Bu nedenle 6FBPSH 35 zarı, proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenliği arasındaki denge söz konusu olduğunda en optimum zar özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.6 : 6FBPSH serisi ve N212TM,nin temel zar özellikleri.

Zar	IEC (NMR) (mequiv g ⁻¹)	IEC (Titrasyon) (mequiv g ⁻¹)	Proton İletkenliği (mS cm ⁻¹)	Su tutma (kütlece %)	VO ²⁺ Geçirgenliği (m ² s ⁻¹)
6FBPSH 25	0.84	0.85	26	13	9.5x10 ⁻¹⁴
6FBPSH 35	1.14	1.13	55	22	1.3x10 ⁻¹³
6FBPSH 45	1.46	1.44	130	40	1.4x10 ⁻¹¹
N212 TM	0.91	0.91	40	29	1.3x10 ⁻¹²

4.6.2 VRAB hücre performansı

Farklı sülfonlama derecelerine sahip 6FBPSH zarlarının monte edildiği VRABlerin çeşitli akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.33’te gösterilmektedir. Artan akım yoğunluğuyla birlikte zar türünden bağımsız olarak şarj voltajı artmış,deşarj voltajı da azalmıştır.



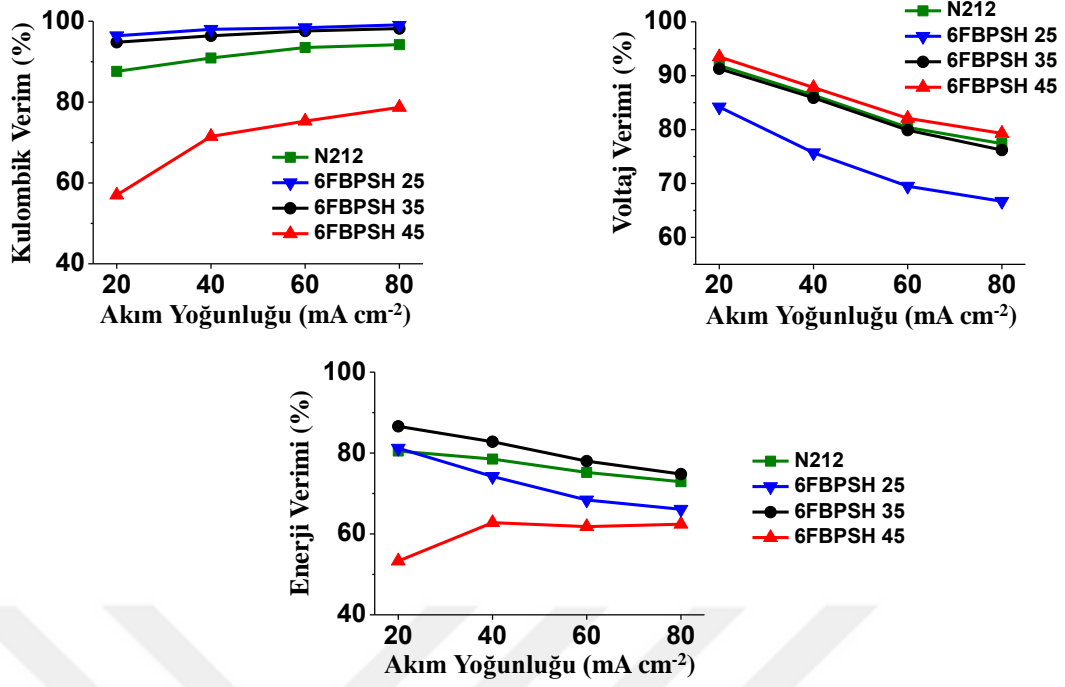
Şekil 4.33 : 6FBPSH ve N212TM zarları ile üretilen VRABlerin farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 4.33 ayrıca farklı sülfonlama derecelerindeki 6FBPSH zarları ile oluşturulan VRABlerin şarjdeşarj sürelerini de göstermektedir. Uygulanan tüm akım yoğunluklarındadeşarj süresi, sülfonlama derecesi ve ilgili IEC değerleri azaldıkça artış göstermiştir. Bu eğilim daha düşük IEC değerlerine sahip zarların daha düşük vanadyum geçirgenliğine sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum kesim voltajına kadar daha fazla aktif türlerindeşarj olmasını sağlar. Yüksek akım yoğunluklarında daha yüksek omik direnç sebebiyle hücre kesim voltajına daha erken ulaşıldığı gözlenmiştir. Şarj süreleri söz konusu olduğunda benzer davranış 20 mA cm⁻² ve 40 mA cm⁻² akım yoğunluklarında da görülmüştür. Fakat daha yüksek akım yoğunluklarında omik direnç ve vanadyum geçirgenliğinin birleşik etkisi test edilen zarların sülfonlama dereceleri ve şarj süreleri arasındaki ilişkinin belirlenmesini karmaşık hale getirmektedir. Bu nedenle şarj süreleri ile sülfonlama derecesi ve ilişkili IEC arasında belirli bir eğilim gözlemlenmemiştir.

Sülfonlama derecesinin 6FBPSH zarları ve N212TM'nin elektrokimyasal performansları üzerindeki etkilerinin daha derinlemesine araştırılması amacıyla çeşitli akım yoğunlukları için enerji analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.34'te gösterilmiştir. Tipik olarak VRABlerin verimleri CE, Ve ve EE olarak adlandırılan üç metrik ile ölçülür. CE elektronların sistem içine ve dışına ne kadar iyi

transfer edildiğini tanımlar ve yan tepkimeler ve aktif türlerin çapraz geçişini içeren tüm faradayik kayıpların ölçümü için kullanılabilir. 6FBPSH zarları için artan akım yoğunluğu ile iyileştirilmiş elektrolit harcaması ve dolayısıyla çapraz geçiş için azalmış süre yüzünden CE'nin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.34a'da görüldüğü üzere sülfonlama derecesindeki artışla birlikte CE tüm akım yoğunlukları için azalmaktadır. Bu durum daha yüksek IEC ve vanadyum geçirgenliğine sahip zarlar için daha yüksek olan vanadyum çapraz geçişi ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca 6FBPSH 25 ve 6FBPSH 35'in uygulanan tüm akım yoğunluklarında N212TM, den daha yüksek CE değerlerine sahip olması önemli bir konudur ve bu durum Çizelge 4.6'da rapor edilen vanadyum geçirgenlikleri ile uyum içerisindedir. VRABlerin çeşitli akım yoğunluklarındaki VEleri Şekil 4.34b'de gösterilmiştir. 6FBPSH zarları için VE değerleri sülfonlama derecesindeki artış ya da akım yoğunluğundaki düşüş ile artmaktadır. Bu artma beklenen bir durumdur. Çünkü sülfonlama derecesindeki artış ya da akım yoğunluğundaki düşüş, daha yüksek VElere yol açan hücrenin omik polarizasyonundaki düşüşü ifade eder. Fakat molce yüzde 25'ten yüzde 35'e olan artış, yüzde 35'ten 45'e olan artıştan çok daha belirgin olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak da omik kayıpların ve vanadyum çapraz geçişlerinin birleşik etkisi gösterilmektedir.

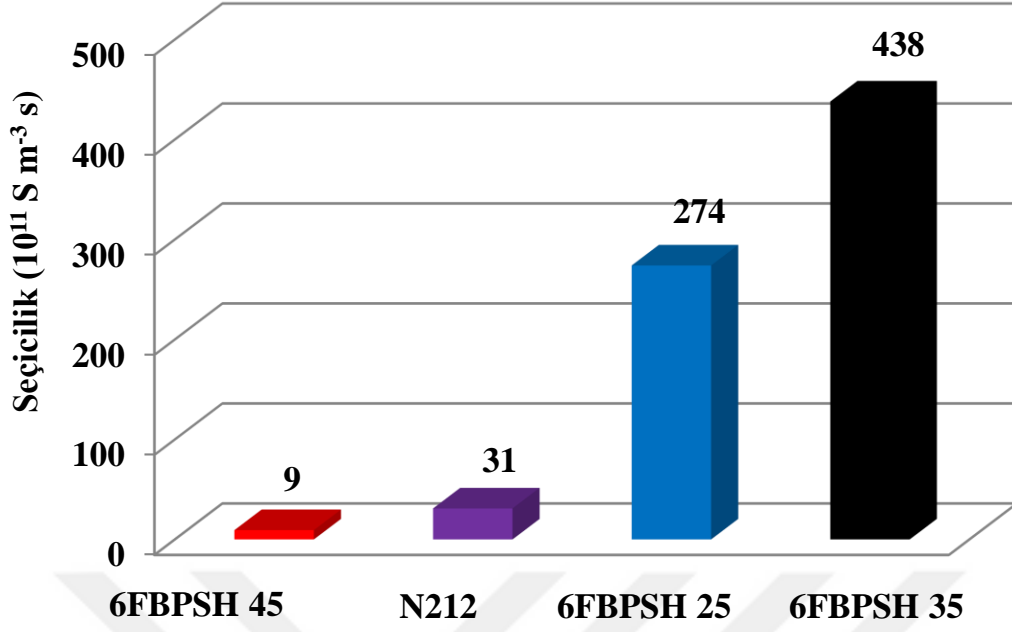
Şekil 4.34c 6FBPSH zarları ve N212TM ile oluşturulan VRABlerin EElerini göstermektedir. CE ve EE'nin çarpımı olarak EE, enerji çıkışının enerji girişine oranını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu nedenle VRAB'nin tüm verimini ortaya koymaktadır. Şekil 4.34c'den görülebildiği üzere 6FBPSH 45 monte edilen VRAB tüm akım yoğunluklarında en düşük EE değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, eğer 6FBPSH zarlarının sülfonlama derecesi molce yüzde 45'ten daha fazla arttırılırsa daha yüksek vanadyum geçirgenliğinin negatif etkisi, azalan omik direncin pozitif etkisine baskın gelmesi sonucu daha kötü hücre performansına yol açacağını göstermiştir. Diğer yandan 6FBPSH 35 zarı monte edilen VRAB'nin tüm akım yoğunluklarında diğer N212TM, yi de içeren diğer zarlar arasında en yüksek EE değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 6FBPSH 35 zarı, içsel proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenliğinin optimum birleşimi ile birlikte omik direnç ve vanadyum çapraz geçişi arasındaki en iyi dengeye sahip olduğunu göstermiştir.



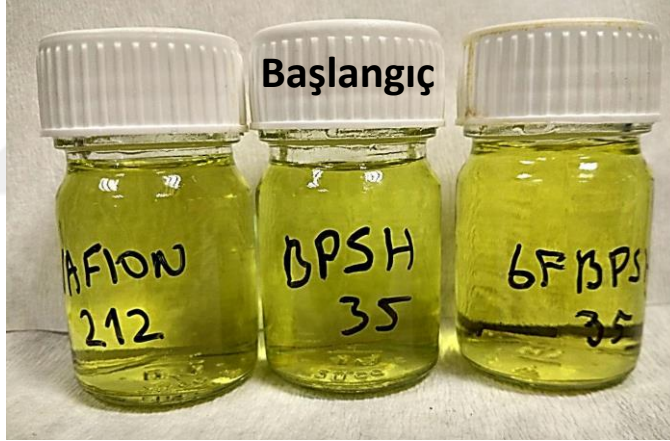
Şekil 4.34 : 6FBPSH ve N212TM zarları ile üretilen VRABlerin farklı akım yoğunluklarındaki (a) kulombik, (b) voltaj ve (c) enerji verimleri.

İyon değişken zarin performansını ölçmenin diğer bir yaygın yolu da onun proton iletkenliğinin vanadyum geçirgenliğine oranı olan seçiciliğini belirlemektir. Tanım olarak daha yüksek seçicilik genellikle daha iyi zar performansı sağlar. 6FBPSH zarları ve N212TM'nin seçicilikleri Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Test edilen tüm zarların arasında, 6FBPSH 35 ve 6FBPSH 45 sırasıyla en yüksek ve en düşük seçiciliği göstermiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.34c'de rapor edilen tüm akım yoğunluklarındaki EE değerleriyle uyum göstermektedir. Daha da önemlisi N212TM ile kıyaslandığında 6FBPSH 35 zarı için seçicilik yaklaşık 14 kat artış göstermekte ve ayrıca 6FBPSH 35 N212TM'den daha yüksek EE değerine sahip olmaktadır.

Ayrıca 6FBPSH 35 zarının dayanıklılığının test edilmesi amacıyla zarlar 0.1 M V⁺⁵ çözeltisi içinde bekletilmiştir. 50 gün sonunda V⁺⁵'in zarı oksitlemesi ve farklı renklere sahip daha düşük oksidasyon basamağına sahip vanadyum (V⁺⁴-mavi, V⁺³-yeşil gibi) bileşenlerine döndüğünü gösteren herhangi bir renk değişikliği gözlenmemiştir (Şekil 4.36). Ayrıca florsuz yapıda olan BPSH 35 de kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Yapıdaki florun dayanıklılığı arttıracığı düşünülmektedir.



Şekil 4.35: 6FBPSH ve N212TM zarlarının seçicilik değerleri.



Şekil 4.36 : V⁵⁺ çözeltisi içerisinde bekletilen 6FBPSH 35, BPSH 35 ve N212TM zarlarının 50 gün sonraki görüntüsü.

5. DEĞERLENDİRMELER

5.1 Nanoçiçek Platin Filmlerden Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretim hızı raporlama yöntemlerinden bağımsız olarak platin ve alüminyum alaşımlarının seçimli aşındırmasından elde edilen nanoçiçek platin katalizörler literatürdeki en yüksek hidrojen üretim hızını göstermiştir. Hacim bazlı hidrojen üretim hızlarının katalitik aktiviteyi daha iyi tanımladığı gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen hacim bazlı hız literatürde rapor edilen diğer herhangi bir sistemden açık ara daha yüksek olan $48000 \text{ ml dk}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ 'tür. Ayrıca asimetrik zarlar üzerindeki ince film katalizörlerde 25 saat boyunca kararlı olan hidrojen üretim hızı gözlenmiştir. Gelecek çalışmalar daha yüksek hidrojen gazı üretim hızlarına ulaşmak için rutenyum, altın ve paladyum gibi değerli metallerin morfolojisinin optimize edilmesi üzerine hedeflenmiştir.

5.2 Kimyasal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi İçin Nanogözenekli Platin ve Rutenyum Parçacıklar

Bu çalışmada platin/rutenyum –alüminyum alaşımlarından seçimli aşındırma işlemi ile gözenekli platin ve rutenyum nanoparçacıklar hazırlanmıştır. Alüminyum alaşımdan hidroklorik asit ile ayrıştırılmıştır. Geride nanogözenekli platin/rutenyum parçacıkları kalmıştır. Bu parçacıklar sodyum bor hidrürden hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Hem platin hem de rutenyumun hidrojen üretim performansının alüminyum saçtırma gücünün bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Platin ve rutenyum parçacıkların en yüksek hidrojen üretim hızları, platin/rutenyum ve alüminyum saçtırma güçleri sırasıyla 50 ve 400 W olduğunda, sırasıyla 90 ve 110 L $\text{dk}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca platin ve rutenyum parçacıkları için aktivasyon enerjileri sırasıyla 31.7 ve 32.1 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

5.3 Doğrudan İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarından Katalizörsüz Hidrojen Üretimi

Bu çalışmada farklı ikili sülfonlanma derecelerine sahip proton değişken zar özellikli ikili sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) kopolimerlerinden son derece kararlı katalizörsüz hidrojen üretimi gösterilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı 18 M H₂SO₄ kullanıldığında 485 ml dk⁻¹ olarak gözlenmiştir. Ayrıca hidrojen üretim hızının proton iletkenliğinin bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir. Bunların yanında 235 ml dk⁻¹ hidrojen üretim hızı 24 saat boyunca sabit kalmıştır. 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, üretilen zarların hidrojen üretim hızı NafionTM'unkinden daha yüksektir. Üstelik 8 W lık bir yakıt pili bu çalışmada geliştirilen hidrojen üretim sistemi ile yaklaşık 300 saat boyunca beslenmiştir. Son olarak ikili sülfonlanma derecesine bağlı olarak bu zarlar belirli hidrojen üretim prosesleri (örnek olarak mikro yakıt pilleri, yerleşik hidrojen üretimi) için uygun hale getirilebileceği düşünülmektedir.

5.4 Vanadyum Redoks Bataryalar İçin Doğrudan Kopolimerleştirilmiş İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Zarları

%35 sülfonlanma dereceli ikili sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) kopolimeri (BPSH) sentezlenmiş ve VRAB'de test edilmek için iyonomerik zar haline dönüştürülmüştür. İkili sülfonlanmış komonomerlerin doğrudan kopolimerizasyon metodunun, kesin ikili sülfonlanma derecesi sağladığı kanıtlanmıştır. N212TM'ye oranla BPSH 35'in daha yüksek IEC, proton iletkenliği ve daha düşük vanadyum geçirgenliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle BPSH 35 zarının seçiciliği N212TM'den daha yüksektir. Ayrıca BPSH 35 N212TM'ye oranla tüm akım yoğunluklarında daha yüksek kulombik (%98.9) ve enerji verimi (%75.6-90.3) göstermiştir. Bunun nedeni BPSH 35'in daha düşük VO⁺² geçirgenliğidir. Bu sonuçlarla ikili sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) kopolimerinden elde edilen zarın NafionTM'a alternatif olabilecek gelecek vaat eden bir zar olduğu gösterilmiştir.

5.5 İkili Sülfonlanmış Poli(arilen eter sülfon) Kopolimer Zarlarının Temel Zar Özelliklerinin Vanadyum Redoks Akış Bataryası Performansı Üzerindeki Etkisi

Bu çalışmada doğrudan kopolimerizasyonla üretilmiş ikili sülfonlanmış poli(arilen eter sülfon) zarlarının (BPSH) yapı-özellik-performans ilişkileri incelenmiştir. Farklı sülfonlanma derecelerine sahip BPSH kopolimerleri sentezlenmiş ve zar olarak VRAB'de performansları ölçülmüştür. IEC, su tutuculuk, proton iletkenliği, vanadyum geçirgenliği ve seçicilik gibi temel zar özellikleri ile VRAB performansları arasında öngörülebilir bir ilişki olduğu gösterilmiştir. VE proton iletkenliğinin (ya da IEC) bir fonksiyonu olduğu ispat edilmiştir. BPSH 25 serideki en düşük IEC ve proton iletkenliğine sahiptir. Bu nedenle performansı katastrofiktir. Çok düşük VE değerinden önemli ölçüde olumsuz olarak etkilenmektedir. BPSH 45 yüksek proton iletkenliği sayesinde en yüksek voltaj verimini göstermiştir. Diğer yandan CE'yi doğrudan etkileyen vanadyum geçirgenliği ikili sülfonlanma derecesi ile artmaktadır. Bu nedenle BPSH 45 yüksek vanadyum geçirgenliği yüzünden kötü CE değeri göstermiştir. BPSH 25'in bozulmuş performansı nedeniyle BPSH 35'in en kararlı ve verimli zar olduğu gösterilmiştir. Bu sonuç BPSH 35'in BPSH 25'ten daha yüksek proton iletkenliğine sahip olmasıyla ilişkilidir. Ayrıca hem BPSH 25 hem de BPSH 35 benzer vanadyum geçirgenlikleri göstermiştir. Bu nedenle BPSH 35'in serideki en yüksek seçiciliğe sahip zar olduğu gösterilmiştir. BPSH'in seçicilik ve dolayısıyla VRAB performanslarındaki iyileştirmeler alternatif kopolimer zarlar kullanan gelecek nesil VRABlerin geliştirilmesinde hayati öneme sahiptir.

5.6 Doğrudan Sülfonlanmış Tamamen Florlanmış Poli(arilen eter sülfon) (6FBPSH) Zarların İçsel Malzeme Özelliklerinin VRAB Performansı Üzerindeki Etkisi

Farklı sülfonlama derecelerindeki 6FBPSH zarları (molce yüzde 25, 35 ve 45) sentezlenmiş ve zarların ayarlanabilir içsel özellikleri (iyon değişken kapasite, proton iletkenliği, vanadyum geçirgenliği gibi) ve VRAB performansı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması için VRAB çalışmasında test edilmiştir. Sülfonlama derecesi arttıkça hem proton iletkenliği hem de vanadyum geçirgenliği artmış ve bu da omik direnç ve vanadyum çapraz geçişi arasındaki dengeyi göstermiştir. Bu dengeyi daha derinlemesine araştırmak için 6FBPSH zarlarının performansları şarj-deşarj verim analizleri aracılığıyla karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre 6FBPSH 35'in en

yüksek EE değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu da 6FBPS 35'in omik direnç ve vanadyum çapraz geçişi arasındaki optimum dengeye sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç ayrıca bu zarın test edilen tüm zarlar arasında en yüksek seçicilik değerine sahip olmasıyla uyum içerisindedir. Bunlara ek olarak 6FBPSH 35 zarı N212TM,den ortalama %4 (20 mA cm⁻²'de %7 ve 80 mA cm⁻²'de %1) daha yüksek EE değeri göstermiştir. Bu sonuç da optimize edilmiş IEC'ye sahip 6FBPSH zarlarının VRAB uygulamalarında kullanılmak üzere iyi bir aday olarak yorumlanabileceğini göstermiştir. Son olarak bu çalışmadan elde edilen bilgiler, gelecek nesil elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri için ayarlanabilir içsel malzeme özelliklerine sahip alternatif iyon değişken zarların geliştirilmesinin önemini göstermiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirdiğimiz çalışmalar ve elde ettiğimiz sonuçlardan kazandığımız deneyim ve bilgi birikimiyle dört adet patent başvurusunda bulunulmuştur (Sankır ve diğ., 2014a, 2014b, 2015a, 2015b). Patentlerle ilgili bilgiler "EKLER" kısmında yer almaktadır.

6. GELECEK ÇALIŞMALAR

Hidrojen üretimi konusunda platin ve rutenyumun başka metallerle (bakır, kobalt, demir, vb.) alaşımları ve seçimli aşındırmalarının çalışılması planlanmaktadır. Ayrıca diğer soy metallerin hidrojen üretim performansları da bu yaklaşımla ele alınacaktır. Soy metallerin yanı sıra alaşımlama-seçimli aşındırma yaklaşımı soy olmayan metallerde de kullanılması düşünülmektedir. Bunların yanı sıra katalizörsüz hidrojen üretimi konusunda farklı yapı ve özelliklere sahip proton iletken zarlar da çalışılacaktır. Hidrojen üretimi konusunda geliştirilecek olan bu sistemler, hidrojen üretim kartuşları yapımında kullanılması planlanmaktadır. Özellikle insansız hava araçları gibi yakıt piliyle çalışan ve ağırlığın önemli olduğu uygulama alanlarında kullanılabilen kartuşlar dizayn edilmesi, üretilmesi ve test edilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca bu çalışmaların patentlenmesi de düşünülmektedir.

Vanadyum redoks akış bataryalarında proton iletken zarların yanı sıra kendiliğinden iletken olmayan simetrik ve asimetrik zarların da performansları incelenecektir. Ayrıca yeni kompozit zar sistemlerinin üretilmesi ve performanslarını test edilmesi planlanmaktadır. Zar yüzeylerinin saçtırma sistemiyle kaplanması da uygulanması planlanan diğer bir çalışmadır. Bu sayede vanadyum geçişinin azaltılabileceği ve akış bataryası performansının artırılabilceği düşünülmektedir. Zarların yanı sıra akış bataryaları için farklı yakıtların sentezlenmesi düşünülmektedir. Farklı redoks çiftleri kullanılarak daha verimli ve yüksek dayanımlı akış bataryalarının üretilmesi hedeflenmektedir. Bunların yanında elektrot olarak karbon keçe kullanmayan akış bataryası sistemlerinin de üretilmesi planlanmaktadır. Kanallı grafit plakalar kullanılarak elde edilebilecek bu sistemlerde kanallı yapıların çalışılması ve kanal geometrilerinin akış bataryası performansına nasıl etki ettiğinin araştırılması hedeflenmektedir. Ayrıca grafit plakaların yanı sıra yakıt pillerinde kullanılan gaz difüzyon tabakalarının da akış bataryalarında kullanılarak performanslarının araştırılması planlanmaktadır. Geliştirilecek olan bu sistemler daha sonra yığın yapımında kullanılması ve yüksek güçlü akış bataryalarının üretilmesi hedeflenmektedir.



KAYNAKLAR

- Akdim, O., Demirci, U. B., Muller, D., Miele, P.,** (2009). Cobalt (II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2631–2637.
- Akdim, O., Demirci, U.B., Miele, P.,** (2009). Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7231-7238.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M.,** (2000). An ultrasafe hydrogen generator: Aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *Journal of Power Sources*, 85, 186–189.
- Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B.,** (2006). Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution, *Materials Letters*, 60, 2236-2239.
- Basu, S.,** A Study of Hydrogen Generation and Storage in Ammonia Borane Based Systems, *Doktora Tezi*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, (2010).
- Baydaroglu, F., Ozdemir, E., Hasimoglu, A., Ozdemir, E.,** (2014). An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1516–1522.
- Boran, A., Erkan, S., Özkar, S., Eroglu, I.,** (2013). Kinetics of hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride on Pt/C catalyst in a flow reactor, *International Journal of Energy Research*, 37, 443-448.
- Bozkir, S., Sankir, M., Semiz, L., Sankir, N. D., Usanmaz, A.,** (2012). High performance chromium (VI) removal from water by polyacrylonitrile-co-poly (2-ethyl hexylacrylate) and polyaniline nanoporous membranes, *Polymer Engineering & Science*, 52, 1613-1620.

- Brack, P., Dann, S. E., Wijayantha, K. G. U.,** (2015). Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions, *Energy Science & Engineering*, 3 (3), 174-178.
- Chandra, M., Xu, Q.,** (2006). Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system, *Journal of Power Sources*, 159, 855-860.
- Chandra, M., Xu, Q.,** (2007). Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts, *Journal of Power Sources*, 168, 135-142.
- Chen, D. Y., Wang, S. J., Xiao, M., Han, D. M., Meng, Y. Z.,** (2011) Synthesis of Sulfonated Poly(fluorenyl ether thioether ketone)s with Bulky-Block Structure and Its Application in Vanadium Redox Flow Battery, *Polymer*, 52, 5312–5319.
- Chen, D. Y., Wang, S. J., Xiao, M., Meng, Y. Z.,** (2010). Synthesis and Characterization of Novel Sulfonated Poly(Arylene Thioether) Ionomers for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *Energy & Environmental Science*, 3, 622–628.
- Chen, D. Y., Wang, S. J., Xiao, M., Meng, Y. Z.,** (2010). Synthesis and Properties of Novel Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Ionomers for Vanadium Redox Flow Battery, *Energy Conversion and Management*, 51, 2816–2824.
- Chen, D., Wang, S., Xiao, M., Meng, Y.,** (2010). Preparation and properties of sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, 195, 2089-2095.
- Chen, D., Wang, S., Xiao, M., Meng, Y.,** (2010). Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 195, 7701-7708.
- Chen, D., Hickner, M. A., Agar, E., Kumbur, E. C.,** (2013). Optimized Anion Exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 7559-7566.
- Chen, D., Hickner, M. A., Agar, E., Kumbur, E. C.,** (2013). Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries, *Electrochemistry Communications*, 26, 37-40.

- Chen, D., Hickner, M. A., Wang, S., Pan, J., Xiao, M., Meng, Y.,** (2012). Directly fluorinated polyaromatic composite membranes for vanadium redox flow batteries, *Journal of Membrane Science*, 415–416, 139–144.
- Chen, D., Kim, S., Li, L., Yang, G., Hickner, M. A.,** (2012). Stable fluorinated sulfonated poly(arylene ether) membranes for vanadium redox flow batteries, *RSC Advances*, 2, 8087-8094.
- Chen, D., Kim, S., Sprenkle, V., Hickner, M. A.,** (2013). Composite blend polymer membranes with increased proton selectivity and lifetime for vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 231, 301-306.
- Chen, F., Liu, J., Chen, H., Yan, C.,** (2012). Study on Hydrogen Evolution Reaction at a Graphite Electrode in the All-Vanadium Redox Flow Battery, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3750 – 3764.
- Chen, Y., Kim, H.,** (2008). Ni/Ag/silica nanocomposite catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ solution, *Materials Letters*, 62, 1451–1454.
- Chikashige, Y., Chikyu, Y., Miyatake, K., Watanabe, M.,** (2005). Poly(arylene ether) Ionomers Containing Sulfofluorenyl Groups for Fuel Cell Applications, *Macromolecules*, 38, 7121-7126.
- Chinnappan, A., Kim, H., Baskar, C., Hwang, I. T.,** (2012). Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts containing transition metal complexes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 10240-10248.
- Dai, H. B., Gao, L. L., Liang, Y., Kang, X. D., Wang, P.,** (2010). Promoted hydrogen generation from ammonia borane aqueous solution using cobalt–molybdenum–boron/nickel foam catalyst, *Journal of Power Sources*, 195, 307-312.
- Dai, H. B., Liang, Y., Wang, P., Cheng, H. M.,** (2008). Amorphous cobalt–boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 177, 17-23.
- Dai, H. B., Ma, G. L., Kang, X. D., Wang, P.,** (2011). Hydrogen generation from coupling reactions of sodium borohydride and aluminum powder with aqueous solution of cobalt chloride, *Catalysis Today*, 170, 50-55.

- Dai, H., Liang, Y., Wang, P., Yao, X. D., Rufford, T., Lu, M.,** (2008). High-performance cobalt–tungsten–boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4405–4412.
- Dai, W., Shen, Y., Li, Z., Yu, L., Xi, J., Qiu, X.,** (2014). SPEEK/Graphene oxide nanocomposite membranes with superior cyclability for highly efficient vanadium redox flow battery, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 12423-12432 (Reproduced from {Dai, W., Shen, Y., Li, Z., Yu, L., Xi, J., Qiu, X., (2014). SPEEK/Graphene oxide nanocomposite membranes with superior cyclability for highly efficient vanadium redox flow battery, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 12423-12432} with permission of The Royal Society of Chemistry.).
- Delmas, J., Laversenne, L., Rougeaux, I., Capron, P., Garron, A., Bennici, S., Swierczynski, D., Auroux, A.,** (2011). Improved hydrogen storage capacity through hydrolysis of solid NaBH₄ catalyzed with cobalt boride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2145-2153.
- Deshpande, K. A.,** An Experimental Study of Ammonia Borane Based Hydrogen Storage Systems, *Yüksek Lisans Tezi*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, (2010)
- Ding, C., Zhang, H., Li, X., Liu, T., Xing, F.,** (2013). Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 1281-1294.
- Dursun, A., Pugh, D. V., Corcoran, S. G.,** (2003). A steady-state method for determining the dealloying critical potential, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, 32-34.
- Dursun, A., Pugh, D. V., Corcoran, S. G.,** (2003). Dealloying of Ag-Au Alloys in Halide-Containing Electrolytes-Affect on Critical Potential and Pore Size, *Journal of The Electrochemical Society*, 150, 355-360.
- Einsla, M. L., Kim, Y. S., Hawley, M., Lee, H. S., McGrath, J. E., Liu, B., Guiver, M. D., Pivovar, B. S.,** (2008). Toward Improved Conductivity of Sulfonated Aromatic Proton Exchange Membranes at Low Relative Humidity, *Chemistry of Materials*, 20, 5636–5642.
- Eom, K., Kim, M., Kim, R., Nam, D., Kwon, H.,** (2010). Characterization of hydrogen generation for fuel cells via borane hydrolysis using an electroless-deposited Co–P/Ni foam catalyst, *Journal of Power Sources*, 195, 2830-2834.

- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A.,** (2009). Efficient catalytic properties of Co–Ni–P–B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2893–2900.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A.,** (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co–B amorphous catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 68–74.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Filippi, M.,** (2009). Studies on catalytic behavior of Co–Ni–B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298, 1–6.
- Galinski, H., Ryll, T., Schlagenhauf, L., Rechberger, F., Ying, S., Gauckler, L. J., Mornaghini, F. C. F., Ries, Y., Spolenak, R., Dobeli, M.,** (2011). Dealloying of Platinum-Aluminum Thin Films: Dynamics of Pattern Formation, *Physical Review Letters*, 107, 225503, 1-4.
- Guo, Y., Dong, Z., Cui, Z., Zhang, X., Ma, J.,** (2012). Promoting effect of W doped in electrodeposited Co–P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1577-1583.
- Guo, Y., Feng, Q., Dong, Z., Ma, J.,** (2013). Electrodeposited amorphous Co–P catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378, 273-278.
- Harrison, W. L., Wang, F., Mecham, J. B., Bhanu, V. A., Hill, M., Kim, Y. S., McGrath, J. E.,** (2003). Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly(arylene ether) copolymers. I, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2264-2276.
- Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., McGrath, J. E.,** (2004). Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chemical Reviews*, 104, 4587-4612.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P. K., Wei, Z.,** (2008). Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co–B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33,7110-7115.

- Huang, Z. M., Su, A., Liu, Y. C.,** (2013). Hydrogen generation with sodium borohydride solution by Ru catalyst, *International Journal of Energy Research*, 37, 1187-1195.
- Huang, Z. M., Su, A., Liu, Y. C.,** (2013). Hydrogen generator system using Ru catalyst for PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) applications, *Energy*, 51, 230-236.
- Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C., Muthaiah, A,** (2007). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173, 450–457.
- Jena, P.,** (2011). Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 206-211.
- Jia, C., Liu, J., Yan, C.,** (2010). A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 195, 4380–4383.
- Jian, X. G., Yan, C., Zhang, H. M., Zhang, S. H., Liu, C., Zhao, P.,** (2007). Synthesis and Characterization of Quaternized Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) for Anion Exchange Membrane, *Chinese Chemical Letters*, 18, 1269–1272.
- Jizhong, C., Ziqiang, X., Bei, L.,** (2013). Research on the characteristics of the vanadium redox-flow battery in power systems applications, *Journal of Power Sources*, 241, 396-399 (Reprinted from *Journal of Power Sources*, 241, Jizhong, C., Ziqiang, X., Bei, L., Research on the characteristics of the vanadium redox-flow battery in power systems applications, 396-399, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Kaufman, C. M., Sen, B.,** (1985). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metal and their salts, *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, 307-313.
- Kear, G., Shah, A. A., Walsh, F. C.,** (2012). Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects, *International Journal of Energy Research*, 36, 1105-1120.
- Kim, D.-R., Cho, K.-W., Choi, Y.-I., Park, C.-J.,** (2009). Fabrication of porous Co–Ni–P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH₄ solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2622–2630.

- Kim, H. J., Shin, K.-J., Kim, H.-J., Han, M. K., Kim, H., Shul, Y.-G., Jung, K. T.,** (2010). Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12239-12245.
- Kim, J. G., Lee, S. H., Choi, S. I., Jin, C. S., Kim, J. C., Ryu, C. H., Hwang, G. J.,** (2010). Application of Psf-PPSS-TPA composite membrane in the all-vanadium redox flow battery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 756-762.
- Kim, S. Tighe, T. B., Schwenger, B., Yan, J., Zhang, J., Liu, J., Yang, Z., Hickner, M. A.,** (2011). Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1201-1213.
- Kim, S., Yan, J., Schwenger, B., Zhang, J., Li, L., Liu, J., Yang, Z. G., Hickner, M. A.,** (2010). Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 1650-1653.
- Kim, S., Yan, J., Schwenger, B., Zhang, J., Li, L., Liu, J., Yang, Z. G., Hickner, M. A.,** (2010). Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 1650-1653.
- Kim, T.,** (2011). Hydrogen generation from sodium borohydride using microreactor for micro fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1404-1410 (Reprinted from International Journal of Hydrogen Energy, 36, Kim, T., Hydrogen generation from sodium borohydride using microreactor for micro fuel cells, 1404-1410, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Kim, T.,** (2014). NaBH₄ (sodium borohydride) hydrogen generator with a volume-exchange fuel tank for small unmanned aerial vehicles powered by a PEM (proton exchange membrane) fuel cell, *Energy*, 69, 721-727 (Energy, 69, Kim, T., NaBH₄ (sodium borohydride) hydrogen generator with a volume-exchange fuel tank for small unmanned aerial vehicles powered by a PEM (proton exchange membrane) fuel cell, 721-727, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Kim, Y. S., Donga, L., Hickner, M. A., Pivovar, B. S., McGrath, J. E.,** (2003). Processing induced morphological development in hydrated

sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes, *Polymer*, 44, 5729-5736.

Kim, Y. S., Einsla, B., Sankir, M., Harrison, W., Pivovar, B. S., (2006). Structure–property–performance relationships of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s as a polymer electrolyte for fuel cell applications, *Polymer*, 47, 4026-4035.

Kim, Y. S., Wang, F., Hickner, M., McCartney, S., Hong, Y. T., Harrison, W., Zawodzinski, T. A., Mcgrath, J. E., (2003). Effect of acidification treatment and morphological stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer proton-exchange membranes for fuel-cell use above 100°C, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 2816-2828.

Kojima, Y., Suzuki, K.-I., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., (2004). Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride, *Journal of Power Sources*, 125, 22-26 (Reprinted from *Journal of Power Sources*, 125, Kojima, Y., Suzuki, K.-I., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride, 22-26, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).

Kojima, Y., Suzuki, K.-I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029–1034.

Kothandaraman, C. P., Subramanian, S., (2004). Heat and Mass Transfer Data Book, fifth ed., *New Age International (P) Ltd., Publishers*, New Delhi.

Kreevoy, M. M., Hutchins, J. E. C., (1972). H₂BH₃ as an intermediate in tetrahydridoborate hydrolysis, *Journal of the American Chemical Society*, 94, 6371-6376.

Kreuer, K. D., (2001). On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 185, 29-39 (Reprinted from *Journal of Membrane Science*, 94, Kreuer, K. D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, 29-39, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).

- Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y., Kim, C. S.,** (2005). PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions, *Journal of Power Sources*, 143, 17-23.
- Lee, J., Kong, K.-Y., Jung, C. R., Cho, E., Yoon, S. P., Han, J.,** (2007). A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution, *Catalysis Today*, 120, 305–310.
- Leung, P. K., Xu, Q., Zhao, T. S., Zeng L., Zhang, C.,** (2013). Metallic multilayered films electrodeposited over titanium as catalysts for methanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 105, 584-592.
- Li, H., Liao, J., Zhang, X., Liao, W., Wen, L., Yang, J., Wang, H., Wang, R.,** (2013). Controlled synthesis of nanostructured Co film catalysts with high performance for hydrogen generation from sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 239, 277-283.
- Li, S.-C., Wang, F.-C.,** (2016). The development of a sodium borohydride hydrogen generation system for proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3038-3051 (Reprinted from *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, Li, S.-C., Wang, F.-C., The development of a sodium borohydride hydrogen generation system for proton exchange membrane fuel cell, 3038-3051, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., Vankelecom, I.,** (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy & Environmental Science*, 4, 1147-1160 (Reproduced from {Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., Vankelecom, I., (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy & Environmental Science*, 4, 1147-1160} with permission of The Royal Society of Chemistry.).
- Li, Y., Zhang, H., Zhang, H., Cao, J., Xu, W., Li, X.,** (2014). Hydrophilic porous poly(sulfone) membranes modified by UV-initiated polymerization for vanadium flow battery application, *Journal of Membrane Science*, 454, 478–487.
- Li, Y., Zhang, Q., Zhang, N., Zhu, L., Zheng, J., Chen, B. H.,** (2013). Ru–RuO₂/C as an efficient catalyst for the sodium borohydride hydrolysis to hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 13360–13367.

- Li, Z., Dai, W., Yu, L., Liu, L., Xi, J., Qiu, X., Chen, L.,** (2014). Properties investigation of sulfonated poly(ether ether ketone)/ polyacrylonitrile acid–base blend membrane for vanadium redox flow battery application, *Applied Materials & Interfaces*, 6, 18885-18893 (Reprinted with permission from (Li, Z., Dai, W., Yu, L., Liu, L., Xi, J., Qiu, X., Chen, L., (2014). Properties investigation of sulfonated poly(ether ether ketone)/ polyacrylonitrile acid–base blend membrane for vanadium redox flow battery application, *Applied Materials & Interfaces*, 6, 18885-18893). Copyright (2016) American Chemical Society.).
- Liang, J., Li, Y., Huang, Y., Yang, J., Tang, H., Wei, Z., Shen, P. K.,** (2008). Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co–B/Pd catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4048-4054.
- Liang, Y., Dai, H. B., Ma, L. P., Wang, P., Cheng, H. M.,** (2010). Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3023-3028.
- Liang, Y., Wang, P., Dai, H.-B.,** (2010). Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Alloys Compounds*, 491, 359–365.
- Lin, C.-H., Yang, M.-C., Wei, H.-J.,** (2015). Amino-silica modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 282, 562-571 (Reprinted from *Journal of Power Sources*, 282, Lin, C.-H., Yang, M.-C., Wei, H.-J., Amino-silica modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery, 562-571, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Ling, X., Jia, C., Liu, J., Yan, C.,** (2012). Preparation and characterization of sulfonated poly (ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Membrane Science*, 415–416, 306–312.
- Liu, B., Li, Q.,** (2008). A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7385–7391.

- Liu, Z., Guo, B., Chan, S. H., Tang, E. H., Hong, L.**, (2008). Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions, *Journal of Power Sources*, 176, 306–311.
- Lotspeich, C.**, (2002). Flow batteries: has really large scale battery storage come of age?, *2002 ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Buildings-Commercial Buildings: Technologies, Design, Performance Analysis, and Building Industry Trends*, 3.211-3.224.
- Lu, A., Chen, Y., Jin, J., Yue, G.-H., Peng, D.-L.**, (2012). CoO nanocrystals as a highly active catalyst for the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Power Sources*, 220, 391–398.
- Lu, Y.-C., Chen, M.-S., Chen, Y.-W.**, (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4254–4258.
- Luo, Q. T., Zhang, H. M., Chen, J., Qian, P., Zhai, Y. F.**, (2008). Modification of nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications, *Journal of Membrane Science*, 311, 98–103.
- Luo, Q. T., Zhang, H. M., Chen, J., You, D. J., Sun, C. X., Zhang, Y.**, (2008). Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery, *Journal of Membrane Science*, 325, 553–558.
- Macksasitorn, S., Changkhamchom, S., Sirivat, A., Siemanond, K.**, (2012). Sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) membranes for vanadium redox flow batteries, *High Performance Polymers*, 24, 603–608.
- Mai, Z. S., Zhang, H. M., Li, X. F., Bi, C., Dai, H.**, (2011). Sulfonated Poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Application, *Journal of Power Sources*, 196, 482–487.
- Mai, Z. S., Zhang, H. M., Li, X. F., Xiao, S. H., Zhang, H. Z.**, (2011). Nafion/polyvinylidene fluoride blend membranes with improved ion selectivity for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*, 196, 5737–5741.

- Mohammadi, T., Skyllas-Kazacos, M.,** (1995). Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications, *Journal of Membrane Science*, 98, 77-87.
- Moussa, G., Moury, R., Demirci, U. B., Sener, T., Miele, P.,** (2013). Boron-based Hydrides for Chemical Hydrogen Storage, *International Journal of Energy Research*, 37, 825-842.
- Muir, S. S., Chen, Z., Wood, B. J., Wang, L., Lu, G. Q., Yao, X.,** (2014). New electroless plating method for preparation of highly active Co-B catalysts for NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 414-425.
- Murugesan, S., Subramanian, V.,** (2009). Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices, *Journal of Power Sources*, 187, 216-223.
- Niu, W., Ren, D., Han, Y., Wu, Y., Gou, X.,** (2012). Optimizing preparation of carbon supported cobalt catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis, *Journal of Alloys Compounds*, 543, 159-166.
- Ocon, J. D., Tuan, T. N., Yi, Y., de Leon, R. L., Lee, J. K., Lee, J.,** (2013). Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe-B nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 243, 444-450.
- Oh, T. H., Kwon, S.,** (2013). Performance evaluation of hydrogen generation system with electroless-deposited Co-P/Ni foam catalyst for NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6425-6435.
- Ozkar, S., Zahmakıran, M.,** (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, *Journal of Alloys Compounds*, 404-406, 728-731.
- Parasuraman, A., Lim, T. M., Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M.,** (2013). Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications, *Electrochimica Acta*, 101, 27-40.
- Park, H. B., Freeman, B. D., Zhang, Z.-B., Sankir, M., McGrath, J. E.,** (2008). Highly Chlorine-Tolerant Polymers for Desalination, *Angewandte Chemie*, 120, 6108-6113; **Park, H. B., Freeman, B. D., Zhang, Z.-B., Sankir, M., McGrath, J. E.,** (2008). Highly Chlorine-Tolerant Polymers for Desalination, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 6019-6024.

- Park, J., Shakkthivel, P., Kim, H., Han, M.-K., Jang, J., Kim, Y.,** (2008). Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1845–1852.
- Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, N., Miotello, A.,** (2010). Co–P–B catalyst thin films prepared by electroless and pulsed laser deposition for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride: A comparison, *Thin Solid Films*, 518, 4779–4785.
- Patel, N., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B.,** (2008). Structured and nanoparticle assembled Co-B thin films prepared by pulsed laser deposition: a very efficient catalyst for hydrogen production, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 6968–6976.
- Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A.,** (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study, *Journal of Power Sources*, 188, 411–420.
- Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A.,** (2010). Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Journal of Catalysis*, 271, 315–324.
- Patel, N., Miotello, A., Bello, V.,** (2011). Pulsed Laser Deposition of Co-nanoparticles embedded on B-thin film: A very efficient catalyst produced in a single-step process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 31–38.
- Pena-Alonso, R., Sicurelli, A., Callone, E., Carturan, G., Raj, R.,** (2007). A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells, *Journal of Power Sources*, 165, 315–323.
- Pfeil, T. L., Pourpoint, T. L., Groven, L. J.,** (2014). Effects of crystallinity and morphology of solution combustion synthesized Co₃O₄ as a catalyst precursor in hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2149–2159.
- Price, A., Bartley, S., Male S., Cooley, G.,** (1999). A novel approach to utility scale energy storage [regenerative fuel cells], *Power Engineering Journal*, 13, 122-129.
- Prosini, P. P., Gislou, P.,** (2006). A hydrogen refill for cellular phone, *Journal of Power Sources*, 161, 290-293.

- Qiang, Z., Adams, C.,** (2004). Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics, *Water Research*, 38, 2874-2890.
- Rakap, M., Kalu, E. E., Ozkar, S.,** (2011). Cobalt– nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO_2 (Co–Ni–P/Pd- TiO_2) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Alloys Compounds*, 509, 7016–7021.
- Retnamma, R., Novais, A. Q., Rangel C. M.,** (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 9772–9790.
- Ryll, T., Galinski, H., Schlagenhauf, L., Rechberger, F., Ying, S., Gauckler, L. J., Mornaghini, F. C. F., Ries, Y., Spolenak, R., Dobeli, M.,** (2011). Dealloying of platinum-aluminum thin films: Electrode performance, *Physical Review B*, 84, 184111, 1-5.
- Sang, S. B., Wu, Q. M., Huang, K. L.,** (2007). Preparation of zirconium phosphate (ZrP)/Nafion1135 composite membrane and H^+/VO^{2+} transfer property investigation, *Journal of Membrane Science*, 305, 118–124.
- Sankir, M., Bhanu, V. A., Ghassemi, H., Wiles, K. B., Hill, M. H., Harrison, W., Sumner, M., Glass, T. E., Riffle, J. S., McGrath, J. E.,** (2003). *Polymer Preprints (American Chemical Society Division of Polymer Chemistry)*, 44, 1079.
- Sankir, M., Bhanu, V. A., Harrison, W. L., Ghassemi, H., Wiles, K. B., Glass, T. E., Brink, A. E., Brink, M. H., McGrath, J. E.,** (2006). Synthesis and Characterization of 3,3 -Disulfonated-4,4 - dichlorodiphenyl Sulfone (SDCDPS) Monomer for Proton Exchange Membranes (PEM) in Fuel Cell Applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4595-4602.
- Sankir, M., Kim, Y. S., Pivovar, B. S., McGrath, J. E.,** (2007). Proton exchange membrane for DMFC and H_2 /air fuel cells: Synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether benzonitrile) copolymers, *Journal of Membrane Science*, 299, 8-18.
- Sankir, M., Semiz, L., Can, E. K., Sankır, N. D., Aydın, E.,** “Bir Toplama Tankı” PT 2015/01077.

- Sankir, M., Semiz, L., Can, E. K., Sankir, N. D., Aydın, E.,** “Hollow fiber Yapılı Fotoelektrokimyasal Bir Güneş Hücresi” PT 2015/00066.
- Sankir, M., Semiz, L., Can, E. K., Sankir, N. D., Aydın, E.,** “Yığın Yapılı Foto Elektrokimyasal Bir Güneş Hücresi” PT 2014/16033.
- Sankir, M., Semiz, L., Sankir, N. D.,** (2015). Catalyst free hydrogen generation from directly disulfonated poly (arylene ether sulfone) copoly mermembranes, *Journal of Membrane Science*, 496, 318-328 (Reprinted from Journal of Membrane Science, 496, Sankir, M., Semiz, L., Sankir, N. D., Catalyst free hydrogen generation from directly disulfonated poly (arylene ether sulfone) copoly mermembranes, 318-328, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Sankir, M., Semiz, L., Sankir, N. D., Serin, R. B., Can, E. K.,** “Hidrojen gazı üretimi için tasarlanmış bir kartuş yapısı” PT 2014/ 14378.
- Sankir, M., Semiz, L., Serin, R. B., Sankir, N. D.,** (2015). Hydrogen generation from nanoflower platinum films, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 8522-8529 (Reprinted from International Journal of Hydrogen Energy, 40, Sankir, M., Semiz, L., Serin, R. B., Sankir, N. D., Hydrogen generation from nanoflower platinum films, 8522-8529, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Sankir, M., Semiz, L., Serin, R. B., Sankir, N. D., Baker, D.,** (2015). Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, *Advanced Catalytic Materials*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (Reprinted with permission from (Sankir, M., Semiz, L., Serin, R. B., Sankir, N. D., Baker, D., (2015). Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, *Advanced Catalytic Materials*, John Wiley & Sons Inc.)).
- Sankir, M., Serin, R. B., Semiz, L., Sankir, N. D.,** (2014). Unusual behavior of dynamic hydrogen generation from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2608-2613.
- Schreiber, M., Harrer, M., Whitehead, A., Bucsich, H., Dragschitz, M., Seifert, E., Tymciw, P.,** (2012). Practical and commercial issues in the design and manufacture of vanadium flow batteries, *Journal of Power Sources*, 206, 483-489 (Reprinted from Journal of Power Sources, 206, Schreiber, M., Harrer, M., Whitehead, A., Bucsich, H., Dragschitz, M., Seifert, E., Tymciw, P., Practical and commercial

issues in the design and manufacture of vanadium flow batteries, 483-489, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).

- Schulte, D., Drillkens, J., Schulte, B., Sauer, D.U.,** (2010). Nafion hybrid membranes for use in redox flow batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 157, A989-A992.
- Schwenzer, B., Kim, S., Vijayakumar, M., Yang, Z. G., Liu, J.,** (2011). Correlation of structural differences between Nafion/polyaniline and Nafion/polypyrrole composite membranes and observed transport properties, *Journal of Membrane Science*, 372, 11-19.
- Semiz, L.,** İnsansız Hava Araçları İçin PEM Tipi Yakıt Pili Üretilmesi ve Test Edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Ankara, (2012).
- Semiz, L., Sankir, N. D., Sankir, M.,** (2014). Directly Copolymerized Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 3060-3067.
- Semiz, L., Sankir, N. D., Sankir, M.,** (2014). Influence of the basic membrane properties of the disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes on the vanadium redox flow battery performance, *Journal of Membrane Science*, 468, 209-215 (Reprinted from Journal of Membrane Science, 468, Semiz, L., Sankir, N. D., Sankir, M., Influence of the basic membrane properties of the disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes on the vanadium redox flow battery performance, 209-215, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Seo, S. J., Kim, B. C., Sung, K. W., Shim, J., Jeon, J. D., Shin, K. H., Shin, S. H., Yun, S. H., Lee, J. Y., Moon, S. H.,** (2013). Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications, *Journal of Membrane Science*, 428, 17–23.
- Shin, J.-H., Yoon, J. H., Lee, S. H., Park, T. H.,** (2010). Hydrogen production from formic acid in pH-stat fed-batch operation for direct supply to fuel cell, *Bioresource Technology*, 101, S53–S58.
- Skyllas-Kazacos, M., Kazacos, G., Poon, G., Verseema, H.,** (2010). Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries, *International Journal of Energy Research*, 34, 182-189.

- Stuart, R. V.,** (1983). Vacuum Technology, Thin Films and, Sputtering, An Introduction, *Academic Press, Inc.*, New York.
- Sukkar, T., Skyllas-Kazacos, M.,** (2003). Modification of membranes using polyelectrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery, *Journal of Membrane Science*, 222, 249-264.
- Supansomboon, S., Porkovich, A., Dowd, A., Arnold, M. D., Cortie, M. B.,** (2014). Effect of Precursor Stoichiometry on the Morphology of Nanoporous Platinum Sponges, *Applied Materials & Interfaces*, 6, 9411-9417.
- Tang, A., McCann, J., Bao, J., Skyllas-Kazacos, M.,** (2013). Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 242, 349-356.
- Teng, X. G., Zhao, Y. T., Xi, J. Y., Wu, Z. H., Qiu, X. P., Chen, L. Q.,** (2009). Nafion/organic silica modified TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions, *Journal of Membrane Science*, 341, 149-154.
- Teng, X., Dai, J., Su, J., Zhu, Y., Liu, H., Song, Z.,** (2013). A high performance polytetrafluoroethylene/Nafion composite membrane for vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, 240, 131-139.
- Teng, X.G., Lei, J., Gu, X.C., Dai, J.C., Zhu, Y.M., Li, F.Q.,** (2012). Nafion-sulfonated organosilica composite membrane for all vanadium redox flow battery, *Ionics*, 18, 513-521.
- Tomoda, K., Hoshi, N., Haruna, J., Cao, M., Yoshizaki, A., Hirata, K.,** (2014). Hydrolysis rate improvement in hydrogen generation system fueled by powdery sodium borohydride for fuel-cell vehicle, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 50 (4), 2741-2748 ([2014] IEEE. Reprinted, with permission, from [Tomoda, K., Hoshi, N., Haruna, J., Cao, M., Yoshizaki, A., Hirata, K., Hydrolysis rate improvement in hydrogen generation system fueled by powdery sodium borohydride for fuel-cell vehicle, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2014]).
- Vafiadis, H., Skyllas-Kazacos, M.,** (2006). Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell, *Journal of Membrane Science*, 279, 394-402.

- Vernekar, A. A., Bugde, S. T., Tilve, S.,** (2012). Sustainable hydrogen production by catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using recyclable Co–Co₂B and Ni–Ni₃B nanocomposites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 327–334.
- Walter, J. C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., Revankar, S.,** (2008). Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, *Journal of Power Sources*, 179, 335–339.
- Wang, F., Hickner, M., Ji, Q., Harrison, W., Mecham, J., Zawodzinski, T. A., McGrath, J. E.,** (2001). Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization, *Macromolecular Symposia*, 175, 387–395.
- Wang, F., Hickner, M., Kim, Y. S., Zawodzinski, T. A., McGrath, J. E.,** (2002). Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 197, 231–242.
- Wang, F., Sylvia, J. M., Jacob, M. M., Peramunage, D.,** (2013). Amphiphilic block copolymer membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 242, 575-580 (Reprinted from *Journal of Power Sources*, 242, Wang, F., Sylvia, J. M., Jacob, M. M., Peramunage, D., Amphiphilic block copolymer membrane for vanadium redox flow battery, 575-580, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Wang, N., Peng, S., Lu, D., Liu, S., Liu, Y., Huang, K.,** (2011). Nafion/TiO₂ hybrid membrane fabricated via hydrothermal method for vanadium redox battery, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 1577-1584.
- Wang, N., Yu, J., Zhou, Z., Fang, D., Liu, S., Liu, Y.,** (2013). SPPEK/TPA composite membrane as a separator of vanadium redox flow battery, *Journal of Membrane Science*, 437, 114–121.
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L., Yang, Z.,** (2013). Recent progress in redox flow battery research and development, *Advanced Functional Materials*, 23, 970–986.
- Wang, Y., Wang, S., Xiao, M., Han, D., Hickner, M. A., Meng, Y.,** (2013). Layer-by-layer self-assembly of PDDA/PSS-SPFEK composite membrane with low vanadium permeability for vanadium redox flow battery, *RSC Advances*, 3, 15467-15474) (Reproduced from {Wang, Y., Wang, S., Xiao, M., Han, D., Hickner, M. A., Meng, Y., (2013).

Layer-by-layer self-assembly of PDDA/PSS-SPFEK composite membrane with low vanadium permeability for vanadium redox flow battery, RSC Advances, 3,15467-15474} with permission of The Royal Society of Chemistry.).

- Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H.,** (2004). Thin Film Materials Technology, Sputtering of Compound Materials, *William Andrew, Inc.*, New York.
- Wei, W., Zhang, H., Li, X., Mai, Z., Zhang, H.,** (2012). Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, 208, 421-425 (Reprinted from Journal of Power Sources, 208, Wei, W., Zhang, H., Li, X., Mai, Z., Zhang, H., Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application, 421-425, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Wei, X., Li, L., Luo, Q., Nie, Z., Wang, W., Li, B., Xia, G. G., Miller, E., Chambers, J., Yang, Z.,** (2012). Microporous separators for Fe/V redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 218, 39-45.
- Wiles, K. B., Wang, F., McGrath, J. E.,** (2005). Directly Copolymerized Poly(arylene sulfide sulfone) Disulfonated Copolymers for PEM-Based Fuel Cell Systems. I. Synthesis and Characterization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 2964–2976.
- Wu, C., Zhang, H., Yi, B.,** (2004). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells, *Catalysis Today*, 93–95, 477–483.
- Xi, J. Y., Wu, Z. H., Qiu, X. P., Chen, L. Q.,** (2007). Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 166, 531–536.
- Xi, J. Y., Wu, Z. H., Teng, X. G., Zhao, Y. T., Chen, L. Q., Qiu, X. P.,** (2008). Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 1232–1238.
- Xi, J., Wu, Z., Qiu, X., Chen, L.,** (2007) Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 166, 531-536.

- Xi, J., Zhang, W., Li, Z., Zhou, H., Liu, L., Wu, Z., Qiu, X.,** (2013). *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 4700 – 4711.
- Xi, X., Ding, C., Zhang, H., Li, X., Cheng, Y., Zhang, H.,** (2015). Solvent responsive silica composite nanofiltration membrane with controlled pores and improved ion selectivity for vanadium flow battery application, *Journal of Power Sources*, 274, 1126-1134 (Reprinted from *Journal of Power Sources*, 274, Xi, X., Ding, C., Zhang, H., Li, X., Cheng, Y., Zhang, H., Solvent responsive silica composite nanofiltration membrane with controlled pores and improved ion selectivity for vanadium flow battery application, 1126-1134, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Xu, D., Dai, P., Guo, Q., Yue, X.,** (2008). Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7371–7377.
- Xu, Q., Chandra, M.,** (2006). Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature, *Journal of Power Sources*, 163, 364-370.
- Xu, W., Li, X., Cao, J., Zhang, H., Zhang, H.,** (2014). Membranes with well-defined ions transport channels fabricated via solvent-responsive layer-by-layer assembly method for vanadium flow battery, *Scientific Reports* 4, Article number: 4016, 1-9.
- Yang, J., Cheng, F., Liang, J., Chen, J.,** (2011). Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane with a nanoporous cobalt–tungsten–boron–phosphorus catalyst supported on Ni foam, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1411-1417.
- Yang, L., Su, J., Meng, X., Luo, W., Cheng, G.,** (2013). In situ synthesis of graphene supported Ag@CoNi core–shell nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane, *Journal Of Materials Chemistry A*, 1, 10016-10023.
- Yuan, X., Jia, C., Ding, X.-L., Ma. Z.-F.,** (2012). Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt–Manganese–Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 995–1001.

- Zeng, J., Jiang, C. P., Wang, Y. H., Chen, J. W., Zhu, S. F., Zhao, B. J., Wang, R.,** (2008). Studies on polypyrrole modified nafion membrane for vanadium redox flow battery, *Electrochemistry Communications*, 10, 372–375.
- Zhang, B., Zhang, S., Xing, D., Han, R., Yin, C., Jian, X.,** (2012). Quaternized poly(phthalazinone ether ketone ketone) anion exchange membrane with low permeability of vanadium ions for vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, 217, 296-302.
- Zhang, F. X., Zhang, H. M., Qu, C.,** (2012). Influence of Solvent on Polymer Prequaternization toward Anion-Conductive Membrane Fabrication for All-Vanadium Flow Battery, *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 9016–9022.
- Zhang, H. Z., Zhang, H. M., Li, X. F., Mai, Z. S., Wei, W. P.,** (2012). Silica Modified Nanofiltration Membranes with Improved Selectivity for Redox Flow Battery Application, *Energy & Environmental Science*, 5, 6299–6303.
- Zhang, H. Z., Zhang, H. M., Li, X. F., Mai, Z. S., Zhang, J. L.,** (2011). Nanofiltration (NF) Membranes: The Next Generation Separators for All Vanadium Redox Flow Batteries (VRBs)?, *Energy & Environmental Science*, 4, 1676–1679.
- Zhang, H. Z., Zhang, H. M., Zhang, F. X., Li, X. F., Li, Y., Vankelecom, I.,** (2013). Advanced Charged Membranes with Highly Symmetric Spongy Structures for Vanadium Flow Battery Application, *Energy & Environmental Science*, 6, 776–781.
- Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S., Gore, J. P.,** (2007). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis, *Journal of Power Sources*, 164, 772–781.
- Zhang, Q., Dong, Q. F., Zheng, M. S., Tian, Z. W.,** (2012). The Preparation of a Novel Anion-Exchange Membrane and Its Application in All-Vanadium Redox Batteries. *Journal of Membrane Science*, 421–422, 232–237.
- Zhang, S. H., Yin, C. X., Xing, D. B., Yang, D. L., Jian, X. G.,** (2010). Preparation of Chloromethylated/Quaternized Poly(phthalazinone ether ketone) Anion Exchange Membrane Materials for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *Journal of Membrane Science*, 363, 243–249.

- Zhang, X., Zhao, J., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J.,** (2010). Electroless-deposited Co–P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8363–8369.
- Zhao, P., Zhang, H., Zhou, H., Chen, J., Gao, S., Yi, B.,** (2006). Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack, *Journal of Power Sources*, 162, 1416-1420 (Reprinted from *Journal of Power Sources*, 162, Zhao, P., Zhang, H., Zhou, H., Chen, J., Gao, S., Yi, B., Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack, 1416-1420, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Zhao, X. S., Fu, Y. Z., Li, W., Manthiram, A.,** (2012). Hydrocarbon blend membranes with suppressed chemical crossover for redox flow batteries, *RSC Advances*, 2, 5554–5556.
- Zhou, X. L., Zhao, T. S., An, L., Wei, L., Zhang, C.,** (2015). The use of polybenzimidazole membranes in vanadium redox flow batteries leading to increased coulombic efficiency and cycling performance, *Electrochimica Acta*, 153, 492-498 (Reprinted from *Electrochimica Acta*, 153, Zhou, X. L., Zhao, T. S., An, L., Wei, L., Zhang, C., The use of polybenzimidazole membranes in vanadium redox flow batteries leading to increased coulombic efficiency and cycling performance, 492-498, Copyright (2016), with permission from Elsevier.).
- Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X.,** (2012). Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Power Sources*, 211, 33–39.
- Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X.,** (2013). Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10864–10870.
- Zhuang, D. W., Kang, Q., Muir, S. S., Yao, X., Dai, H. B., Ma, G. L., Wang, P.,** (2013). Evaluation of a cobalt–molybdenum–boron catalyst for hydrogen generation of alkaline sodium borohydride solution–aluminum powder system, *Journal of Power Sources*, 224, 304-311.

EKLER

EK 1: Hidrojen gazı üretimi için tasarlanmış bir kartuş yapısı (PT 2014/ 14378)

EK 2: Hollow Fiber Yapılı Fotoelektrokimyasal Bir Güneş Hücresi (PT 2015/ 0006624)

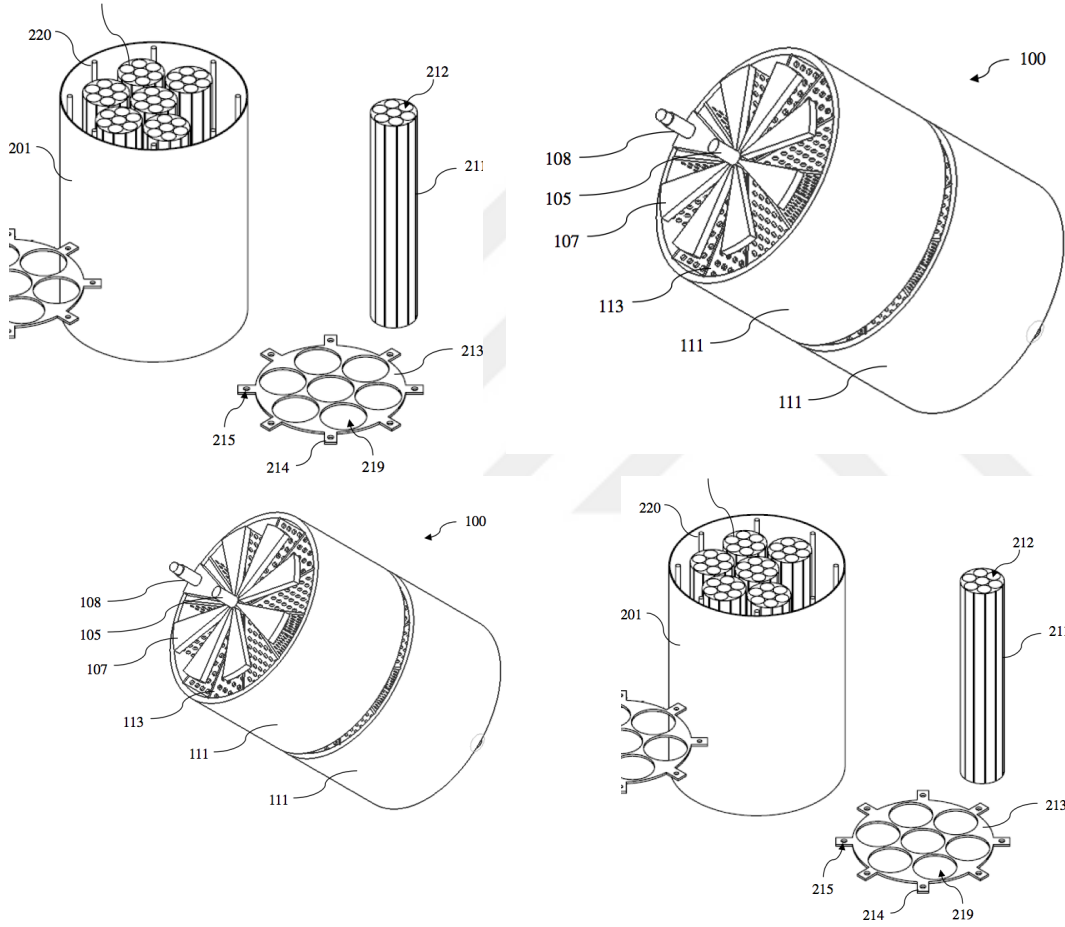
EK 3: Yığın Yapılı Foto Elektrokimyasal Bir Güneş Hücresi (PT 2014/ 16033)

EK 4: Bir Toplama Tankı (PT 2015/ 01077)



EK 1

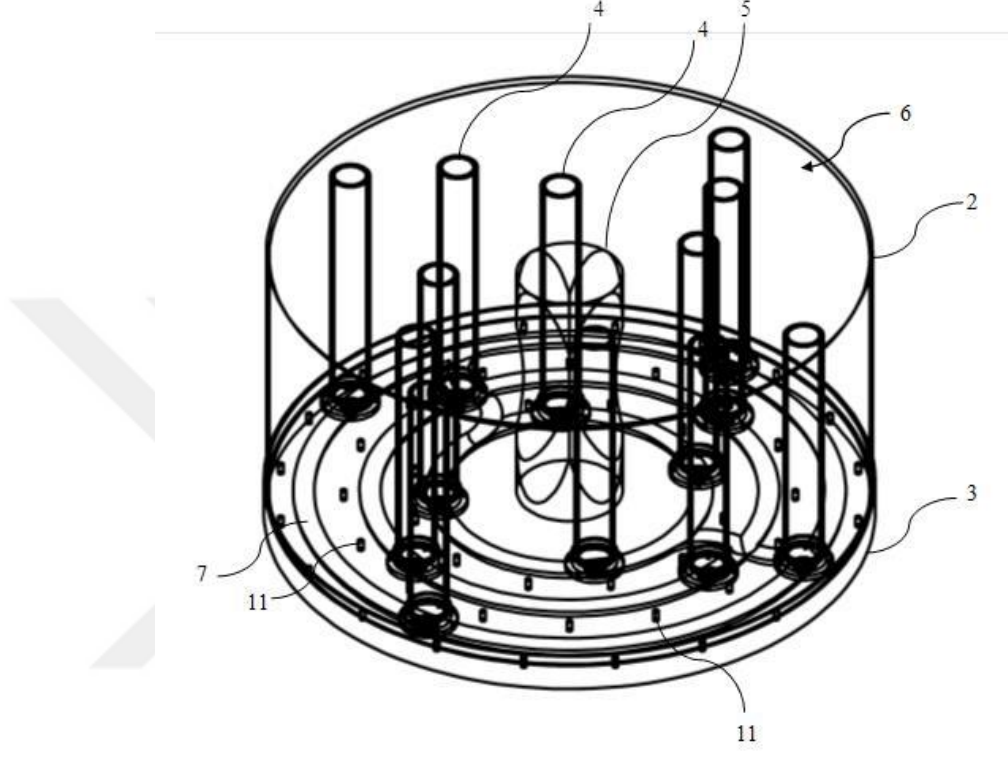
Bu buluş, çözeltili haline getirilen hidrürlerden (sodyum hidrür, lityum bor hidrür, potasyum bor hidrür, amonyum boran vb.), katalizör varlığında, hidrojen üretilmesini sağlayan hidrojen gazı üretimi için tasarlanmış bir kartuş yapısı (100, 200, 300) ile ilgilidir. Buluşun amacı, sürekli besleme yapılan kimyasal hidrür çözeltisi üzerinden bir katalizör varlığında hidrojen gazı üretilmesini sağlayan hidrojen gazı üretimi için tasarlanmış bir kartuş yapısı (100, 200, 300) gerçekleştirmektir.



Şekil Ek.1 : Hidrojen gazı üretimi için tasarlanmış bir kartuş yapısı (PT 2014/ 14378) (Sankır ve diğ., 2014).

EK 2

Bu buluş, foto elektrokimyasal yöntem kullanarak foton enerjisi yardımı suyun parçalanması sonucu hidrojen üretiminin sağlandığı içi boş (hollow) fiber yapılı foto elektrokimyasal bir güneş hücresi (Şekil Ek.2) ile ilgilidir.



Şekil Ek.2 : Hollow Fiber Yapılı Fotoelektrokimyasal Bir Güneş Hücresi (PT 2015/0006624) (Sankır ve diğ., 2015).

EK 3

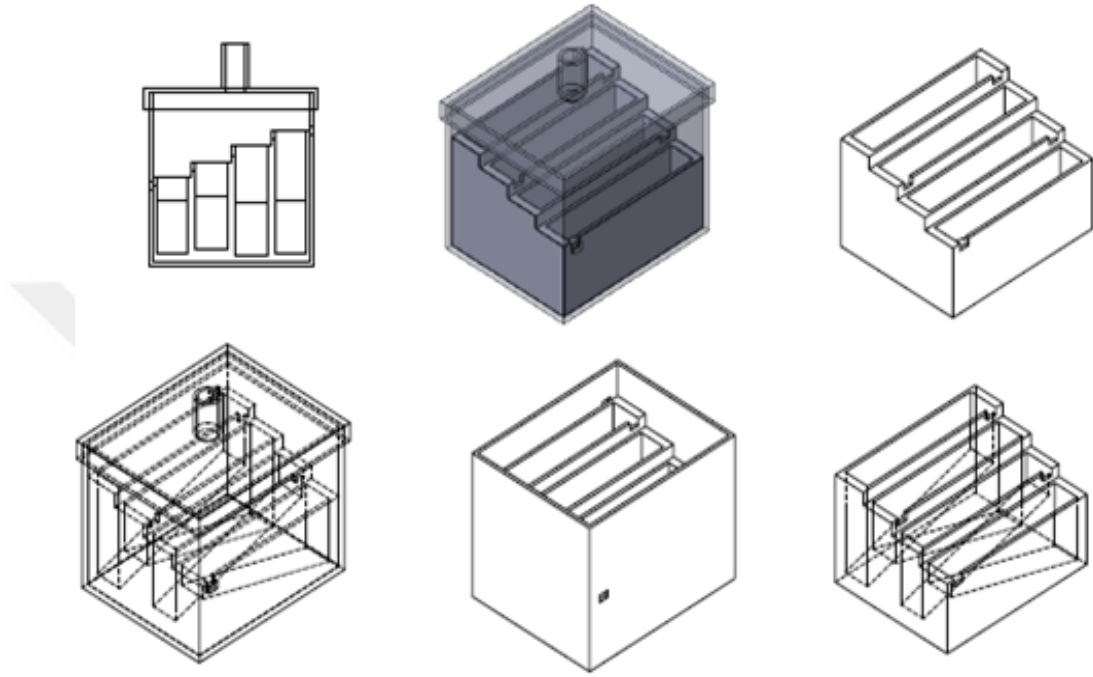
Bu buluş, güneş enerjisi yardımı ile hidrojen elde edilmesinde kullanılan, tek ya da çok hücreli ve nano yapı yüzeyli kanallara sahip foto elektrokimyasal bir güneş hücresi (Şekil Ek.3) ile ilgilidir. Güneş hücresi (1) elektrolit sıvısının giriş ve çıkış yaptığı, kapalı hacme sahip saydam malzemeden mamul en az bir dış kap (2), kabın (2) içinde birbirine karşıt olarak yer alan, şeffaf ve ışığı geçiren malzemeden mamul olan, bir yüzü katot diğer yüzü ise anot olan ve elektrolit sıvısının giriş ve çıkış yaptığı açıklıklara sahip birden fazla sayıda plaka (3), plakanın (3) ön ve arka yüzeyinde dış kaba (2) beslenen sıvı elektrolit akışının bir plakadan (3) diğer plakaya (3) doğru sağlandığı, plaka (3) açıklıkları ile iletişimde olan en az bir kanal (4) ve plakaların (3) dış kap (2) içine yerleştirilmesi ile kanallarda (4) ilerleyen sıvının birbirine karışmasını engelleyen, iki plaka (3) arasına yerleştirilen hafif ve saydam malzemeden mamul, elektrolit sıvısının geçebileceği geçiş deliklerine sahip en az bir zar (5) içermektedir.



Şekil Ek.3 : Yığın Yapılı Foto Elektrokimyasal Bir Güneş Hücresi (PT 2014/ 16033) (Sankır ve diğ., 2014).

EK 4

Bu buluş, hidrojen zengin su üreten bir PEC sisteminin ardında bıraktığı genellikle su olan elektrolit sıvısının dinlendirerek hidrojeninin sudan ayrışmasına ve bu sayede hidrojenin gaz olarak toplanmasına olanak veren bir toplama tankı (Şekil Ek.4) ile ilgilidir.



Şekil Ek.4 : Bir Toplama Tankı (PT 2015/ 01077) (Sankır ve diğ., 2015).



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Levent SEMİZ
Uyruğu : TC
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.01.1985/Kdz. Ereğli
E-posta : levent-semiz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2012, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, Mikro ve Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2016	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Özel Başarı Bursu
2016	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	ENI Award 2016 Adaylığı
2010-2016	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Tam Burslu Yüksek Lisans ve Doktora Öğrencisi
2011	Petlas Lastik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Hammadde Mühendisi
2010	Polex Ambalaj Sanayi	Ar-Ge Çalışanı
2009	İstanbul Jandarma İkmal Merkez Komutanlığı, İstanbul Kalite Yönetim Amirliği Laboratuvar Şube Müdürlüğü	Kimya Analiz Subayı, Laboratuvar Şube Müdürü

YABANCI DİL:

İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Semiz, L.** Aydın, E., Sankir, N. D., Sankir, M., (2016). Catalyst Free Hydrogen Generation For Fuel Cells, MRS Spring Meeting 2016, 28 March-1 April, Phoenix, USA
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., (2015). Catalyst free hydrogen generation from directly disulfonated poly (arylene ether sulfone) copoly mermembranes, *Journal of Membrane Science*, 496, 318-328
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Serin, R. B., Sankir, N. D., (2015). Hydrogen generation from nanoflower platinum films, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 8522-8529
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Serin, R. B., Sankir, N. D., Baker, D., (2015). Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, Advanced Catalytic Materials, *John Wiley & Sons Inc.*, New Jersey
- **Semiz, L.** Sankir, N. D., Sankir, M., (2015). Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, Advanced Materials World Congress, 23-26 August, Viking Line, Stockholm, Sweden.
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Can, E. K., Sankir, N. D., Aydın, E., “Bir Toplama Tankı” PT 2015/01077.
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Can, E. K., Sankir, N. D., Aydın, E., “Hollow fiber Yapılı Fotoelektrokimyasal Bir Güneş Hücresi” PT 2015/00066.
- **Semiz, L.**, Sankir, N. D., Sankir, M., (2014). Influence of the basic membrane properties of the disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes on the vanadium redox flow battery performance, *Journal of Membrane Science*, 468, 209-215
- **Semiz, L.**, Sankir, N. D., Sankir, M., (2014). Directly Copolymerized Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 3060-3067.
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Can, E. K., Sankir, N. D., Aydın, E., “Yığın Yapılı Foto Elektrokimyasal Bir Güneş Hücresi” PT 2014/16033.
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., Serin, R. B., Can, E. K., “Hidrojen gazı üretimi için tasarlanmış bir kartuş yapısı” PT 2014/ 14378.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Komurcu, P., Can, E. K., Aydın, E., **Semiz, L.**, Sankir, M., Sankir, N. D., (2016). Cost-effective fabrication of nanostructured zinc oxide based electrodes for

photoelectrochemical water splitting, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 159-164.

- Yolacan, D., **Semiz, L.**, Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N. D., (2016). Nanostructured Counter Electrode Design for Photoelectrochemical Solar Cells, MRS Spring Meeting 2016, 28 March-1 April, Phoenix, USA.
- Kara, K., **Semiz, L.**, Akay, T. E., Aydin, E., Sankir, N. D., Sankir, M., (2016). Influence of Fluorine Incorporation of Directly Disulfonated Copolymer Membranes on the Vanadium Redox Flow Battery (VRFB) Performance, MRS Spring Meeting 2016, 28 March-1 April, Phoenix, USA
- Aydin, E., **Semiz, L.**, Komurcu, P., Sankir, M., Sankir, N. D., (2016). Copper Indium Sulfide Sensitized Zinc Oxide Nanowire Arrays for Solar Fuel Generation, MRS Spring Meeting 2016, 28 March-1 April, Phoenix, USA.
- Can, E. K., Aydin, E., **Semiz, L.**, Sankir, M., Sankir, N. D., (2016). Photoelectrochemical Properties of Pyrolytically Grown Indium Sulfide Thin Films, Advanced Materials World Congress, 23-26 August, Viking Line, Stockholm, Sweden.
- Komurcu, P., Can, E. K., Aydin, E., **Semiz, L.**, Gurol, A. E., Alkan, F. M., Sankir, M., Sankir, N. D., (2015). Sankir, Indium Sulfide Sensitized Zinc Oxide Nanowires For Solar Water Splitting, SolarTR-3 Third Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition, 27-29 April, Ankara, Turkey.
- Komurcu, P., Can, E. K., Aydin, E., **Semiz, L.**, Gurol, A. E., Alkan, F. M., Sankir, M., Sankir, N. D., (2015). Pyrolytically grown indium sulfide sensitized zinc oxide nanowires for solar water splitting, *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics*, 12 (9-11), 1251-1255.
- Sankir, M., Serin, R. B., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., (2014). Unusual behavior of dynamic hydrogen generation from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2608-2613.
- **Semiz, L.**, Sankir, M., (2013). High performance polymeric membranes for fuel cells and desalination, Advances in Plastics Technology, APT '13, International Conference, Conference Papers, 10th, Sosnowiec, Poland, Oct. 8-10, 548-549.
- Şenyuva, E. A., **Semiz, L.**, Sankir, M., (2013). Nanoporous composites for Chromium(VI) recovery from Water: A Kinetic and Thermodynamic Approach, AMWC 2013 Advanced Materials World Congress, September 16-19, İzmir, Turkey
- **Semiz, L.**, Şenyuva, E. A., Sankir, M., (2013). Highly Chlorine Tolerant Polymeric Coatings for Reverse Osmosis Membranes, AMWC 2013 Advanced Materials World Congress, September 16-19, İzmir, Turkey
- **Semiz, L.**, Serin, R. B., Ozturk, L., Sankir, N. D., Sankir, M., (2013) Chemical Hydride Powered and Air Breathing PEMFC for UAVs, International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Madrid - Spain 20-23 October, ISBN:978-1-4799-1462-3, by IEEE.
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., (2012). Novel Nanoporous Membranes for Cr(VI) Removal From Aqueous Solutions, IUPAC MACRO2012 World Polymer Congress, 24-29 June, Blacksburg, Virginia, USA
- Sankir, M., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., Türkmen, İ., Camcı, T., “Proton Geçirgen Zarlı Hava Soluyan Tipi Yakıt Pili” PT 2012/05405.
- Sankir, M., Bozkir, S., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., (2012). High Performance Chromium (VI) Removal from Water by Polyacrylonitrile-co-poly (2-ethyl hexylacrylate) and Polyaniline (PANI) Nanocomposite Membranes, *Polymer*

Engineering & Science, 52(8), 1613-1620.

- Sankir, M., **Semiz, L.**, Bozkir, S., Sankir, N. D., (2011). Chlorine Tolerant Coatings for Reverse Osmosis Membranes, 1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit (ICODE 2011), 29 October - 1 November, Beach Rotana, Abu Dhabi.
- **Semiz, L.**, Sankir, M., Sankir, N. D., (2011). Fouling resistant novel membranes for ultrafiltration and reverse osmosis, 8th European Congress of Chemical Engineering, 1st European Congress of Applied Biotechnology, 25-29 September, Berlin, Germany
- Sankir, M., Türkmen, İ., Camcı, T., **Semiz, L.**, Sankir, N. D., (2011). Design and Characterization of Obstacle Bipolar Plates, VIII Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, September 12–15, Minsk, Belarus

