

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN MEMBRAN
GELİŞTİRİLMESİ VE TEST EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kenan KARA

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet SANKIR

NİSAN 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Murat ALANYALI
Anabilimdalı Başkan Vekili

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 141611018 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Kenan Kara** 'nın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ VE TEST EDİLMESİ**" başlıklı tezi **05/04/2017** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

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

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

Kenan KARA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ VE TEST EDİLMESİ

Kenan KARA

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mikro ve Nano Teknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet SANKIR

Tarih: Nisan 2017

Fosil yakıtların hızlı ve sürekli tükenmesinden dolayı bilim insanları araştırmalarını yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklamıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları (Güneş, rüzgar vb.) sıfır emisyonu sahip olduğundan dolayı küresel ısınmayla mücadele konusunda çok büyük öneme sahiptir. Diğer yandan, güneş ve rüzgar enerjileri üretim esnasında dalgalanmalara sebep olduğundan dolayı şebeke istikrarsızlığı ve düşük güvenilirlik sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bu gibi sorunları aşmak için tercih edilen yöntem ihtiyaç fazlası enerjinin üretildiği durumlarda bu enerjinin depolanarak, enerji talebinin en yoğun olduğu zamanlarda dahi depodan şebekeye beslenmesidir. Bu noktada depolama sistemlerinin verimliliği ve maliyetleri çok önemlidir. Depolama sistemlerinden bir tanesi olan akış bataryaları bu konuda iyi bir alternatiftir. Vanadyum redoks akış bataryaları uzun ömürleri ve yüksek enerji verimliliğinden dolayı diğer akış batarya sistemlerine göre daha avantajlıdır. Bu sistemin kullanımının yaygınlaşmasına engel olan en önemli sorunlar, yakıtları birbirinden ayıran Nafion™ zarlarının ve yakıt olarak kullanılan vanadyum elektrolitlerinin maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu sorunları aşmak ve daha iyi performans elde edebilmek için çalışmalarımızda doğrudan sülfonlanmış poli(arilen eter benzonitril) zarlar test edilmiştir. Bu zarların yapılan testleri sonucunda elde edilen verimlerin Nafion™

zarlarının kullanıldığı vanadyum akış bataryalarından çok daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum redoks akış bataryası, Poli(arilen eter benzonitril).



ABSTRACT

Master of Science

MEMBRANE DEVELOPMENT AND TESTING FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERIES

Kenan KARA

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: April 2017

Because of the rapid and continuous depletion of fossil fuels, researchers have focused on sustainable and renewable alternatives. Renewable energy sources (solar, wind, etc.) have zero emissions, so they have a great deal of control over global warming. On the other hand, solar and wind energies are causing fluctuations during production, leading to network instability and low reliability problems. The preferred method to overcome such problems is to store the energy in the situation where the excess energy is generated, so that the energy source is fed to the network even when the energy demand is the most intense. In this point, the efficiency and cost of storage systems are very important. Flow cells, one of the storage systems, is a good alternative in this regard. Vanadium redox flow batteries are more advantageous than other flow battery systems due to their long life and high energy efficiency. The most important problems preventing the widespread use of this system are the high cost of Nafion (TM) membranes separating the fuels from each other and vanadium electrolytes used as fuel. Directly sulfonated poly (arylene ether benzonitrile) membranes have been tested in our work to overcome these problems and achieve better performance. It has been observed that the yields obtained from the testing of these membranes are much better

than those of the vanadium flow batteries in which the Nafion (TM) membranes are used. In this thesis, critical parameters of membranes such as water uptake, proton conductivity, ion exchange capacity (IEC), vanadium permeability and selectivity have been tested for better tailoring the vanadium redox flow battery performance.

Keywords: Vanadium redox flow battery, Poly (arylene ether benzonitril)



TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımda beni yönlendiren hocam Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a ve Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR'a teşekkür ederim. 214M140 nolu 100 W Güç Depolayabilen Vanadyum Redoks Akış Bataryası (VRAB) Üretilmesi Ve Test Edilmesi projesi kapsamında verdiği destekten ötürü TUBİTAK'a teşekkür ederim. Burs sağladığı için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne teşekkür ederim. Çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Her zaman beni destekleyen ve yanımda olan aileme őükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
KISALTMALAR	xv
SEMBOL LİSTESİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Akış Bataryaları	1
1.2 Demir/Krom Redoks Akış Bataryası	2
1.3 Çinko/Seryum Redoks Akış Bataryası.....	2
1.4 Vanadyum Redoks Akış Bataryası	2
1.5 Tezin Amacı	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1 Zar	5
2.2 Akım Toplayıcı Plaka	6
2.3 Difüzyon Tabakası	7
2.4.Çözelti Konsantrasyonu	8
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	11
3.1 Kopolimer Üretimi.....	11
3.1.1 Kendiliğinden iletken olan kopolimerin üretilmesi.....	11
3.1.1.1 İkili sülfonlanmış poli(arilen ether benzonitril) (PAEB) kopolimerinin üretilmesi	11
3.1.2 Kendiliğinden iletken olmayan kopolimerin üretilmesi.....	13
3.1.2.1 Akrilonitril tabanlı kopolimerin üretilmesi	13
3.2 Zarların Üretimi	17
3.2.1 Kendiliğinden iletken olan zarların üretilmesi	17
3.2.2 Kendiliğinden iletken olmayan simetrik zarların üretilmesi	18
3.2.3 Kendiliğinden iletken olmayan asimetrik zarların üretilmesi	19
3.3 Zarların Test Edilmesi.....	20
3.3.1 Zar özelliklerinin karakterizasyonu.....	20
3.3.1.1 Su tutma	20
3.3.1.2 Proton iletkenliği	20
3.3.1.3 Vanadyum geçirgenliği	21
3.3.1.4 İyon değiştirme kapasitesi.....	21
3.3.1.5 Seçicilik.....	22
3.3.1.6 Hücre performansı.....	22
3.3.1.7 Hücrenin kurulması.....	22
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Zar Karakterizasyonları.....	35
4.1.1 Su tutuşu, proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenlikleri	35
4.1.2 Akım toplayıcı plakaların ve keçelerin karakterizasyonları.....	35

4.1.3 Tipik şarj-deşarj eğrisinin incelenmesi	37
4.1.4 Döngü Testleri	38
4.2 Performans Testleri	40
4.2.1 Tekli hücre	40
4.2.2 Kendiliğinden iletken olmayan asimetric ve simetric zarların hücre performansı	42
4.2.3 PAEB35 serisi zarların hücre performansı.....	46
4.2.4 Kanallı yapıya sahip tekli hücrenin ve yığın yapısının üretilmesi ve test edilmesi.....	50
5. DEĞERLENDİRMELER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Vanadyum redoks akış bataryasının şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.1 : Grafit plakaların görünümü	7
Şekil 2.2 : (a) Karbon keçe (b) Karbon kağıt	8
Şekil 2.3 : Vanadyum çözeltisi	9
Şekil 3.1 : Poli(arilen ether benzonitril) kopolimerinin (PAEB) kimyasal yapısı	11
Şekil 3.2 : SDCDPS monomerine ait ¹ H-NMR'ı.....	13
Şekil 3.3 : (a) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(bütül akrilat) (PBA), (b) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(etil akrilat) (PEA), (c) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(hidroksi etil akrilat) (PHEA), (d) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(metil akrilat) (PMA) ve (e) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(t-butül akrilat) (PtBA) FTIR grafikleri	16
Şekil 3.4 : (a) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(t-butül akrilat) (PtBA), (b) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(metil akrilat) (PMA), (c) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(etil akrilat) (PEA), (d) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(hidroksi etil akrilat) (PHEA) ve (e) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(bütül akrilat) (PBA) ¹ H-NMR grafikleri	17
Şekil 3.5 : Simetrik zar fotoğrafları.....	18
Şekil 3.6 : Asimetrik zar fotoğrafları	19
Şekil 3.7 : (a) Tipik nyquist grafiği (b) Solartron 1260 ve 1287 elektrokimyasal empedans spektroskopisi (c) Bekktech BT-112 iletkenlik hücresi	20
Şekil 3.8 : Vanadyum geçirgenliği ölçümünde kullanılan konsantrasyon hücresi	21
Şekil 3.9 : Vanadyum çözeltisi	23
Şekil 3.10 : Dış Teflon TM plaka görünümü	23
Şekil 3.11 : Sıvı sızdırmazlığını sağlayan plastik parçanın görünümü	24
Şekil 3.12 : Akım toplayıcı plakanın görünümü.....	24
Şekil 3.13 : Sızdırmazlık ve aktif alan sağlayan plastik parça	25
Şekil 3.14 : Akış yolu sağlayan Teflon TM şablon	25
Şekil 3.15 : Aktif alan kadar boşluğa sahip plastik şablon görünümü.....	26
Şekil 3.16 : Aktif alana yerleştirilen keçenin görünümü.....	26
Şekil 3.17 : Yerleştirilen zarın görünümü	27
Şekil 3.18 : Aktif Alana sahip plastik şablon	27
Şekil 3.19 : Akış yolu sağlayan Teflon TM plaka	28
Şekil 3.20 : Sızdırmazlık sağlayan plastik parça	28
Şekil 3.21 : Aktif alan kadar boyuta sahip karbon keçe görünümü	29
Şekil 3.22 : Akım toplayıcı plakanın görünümü.....	29
Şekil 3.23 : Sızdırmazlık sağlayan plastik parçanın görünümü.....	30
Şekil 3.24 : Dış plakanın görünümü	30

Şekil 3.25 : Yerleştirilen cıvatalar ve hücrenin yan görünüşü	31
Şekil 3.26 : Torkmetre yardımıyla hücrenin sıkıştırılması.....	31
Şekil 3.27 : Deneye hazır hale gelen sistemin görüntüsü.....	32
Şekil 3.28 : Elektrodların hücreye bağlantısı	32
Şekil 3.29 : Deney parametrelerinin girildiği cihaz yazılımının görseli	33
Şekil 3.30 : Deneyin gerçekleşirken sistemin toplu görseli	33
Şekil 3.31 : Sırasıyla V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} çözeltilerinin görünümü.....	34
Şekil 4.1: (a) Konnektör üzerinde oluşan korozyon (b) Grafit üzerinde oluşan korozyon (c) Krokodil üzerinde oluşan korozyon (d) Anot tarafındaki keçe (e) Katot tarafındaki keçe	36
Şekil 4.2 : (a) 50 döngü sonrası V_e (b) Deney öncesi yoğunluğu yüksek olan grafit plaka.....	37
Şekil 4.3 : (a) Zaman-Potansiyel, (b) Kapasite-Potansiyel şarj-deşarj grafiği	38
Şekil 4.4 : Tipik şarj-deşarj döngüsü (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2)	39
Şekil 4.5 : Sıkıştırma etkisini gösteren döngü grafiği (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2)	40
Şekil 4.6 : Çözelti besleme hızlarının kapasiteye etkisi (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2)	42
Şekil 4.7 : Taramalı elektron mikroskop kesit görüntüsü (a) Asimetrik, (b) Simetrik zar	43
Şekil 4.8 : Simetrik zarın şarj-deşarj eğrileri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2)	44
Şekil 4.9 : Simetrik zarın (Poli akrilonitril-ko-2 etil heksil akrilat) kapasite-döngü ve yüzde kapasite döngü grafikleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2)	45
Şekil 4.10 : Hücrenin 25 döngü boyunca kulombik, voltaj ve enerji verimleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2).....	45
Şekil 4.11 : Kağıda emdirilmiş PAN(88)-co-2EHA(12) polimerinin şarj-deşarj grafikleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2)	46
Şekil 4.12 : 0, 50 ve 100 florlanmış Poli(arilen eter benzonitril) vanadyum redoks akış bataryalarının 80 mA/cm^2 , 60 mA/cm^2 , 40 mA/cm^2 ve 80 mA/cm^2 akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj grafikleri	47
Şekil 4.13 : Kullanılan zarların farklı akım yoğunluklarındaki CE, VE ve EE değerleri.....	48
Şekil 4.14 : PAEB35, 6F100PAEB35 ve N212 TM 'nin 50 döngüde CE, VE ve EE değerleri değişimi.....	49
Şekil 4.15 : PAEB serisi proton geçirgen zarların (a) Başlangıç (b) 4 ay (c) 10 ay sonra görüntüsü.....	49
Şekil 4.16 : (a) Kanallı grafit yapının, (b) Giriş deliklerinin ve kanalların şematik gösterimi	50
Şekil 4.17 : (a) Destek ünitesinin, (b) Destek ünitesi üzerine açılan girişlerin şematik gösterimi.....	51
Şekil 4.18 : (a) Kanallı grafit yapıya sahip tekli hücre bileşenleri, (b) Monte edilmiş kanallı grafit yapıya sahip tekli hücrenin farklı açılardan görüntüsü	52
Şekil 4.19 : Kanallı yapıya sahip hücrelerin şarj-deşarj grafikleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2) a) Voltaj-Zaman, b) Voltaj-Kapasite.....	54
Şekil 4.20 : Kanallı hücrelerin 50 döngü boyunca test edilmesi (Akım yoğunluğu 80 mA/cm^2).....	55

Şekil 4.21 : Kanallı hücrelerin 50 döngü boyunca yüzde kapasite değerleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm ²).....	55
Şekil 4.22 : Kanallı yapıya sahip hücrelerin 50 döngü boyunca verim değerleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm ²).....	56
Şekil 4.23 : (a) Çift yönlü ve kanallı grafit plakaların +45 ve -45 yönlü perspektif görüntüleri, (b)Kurulan yığın yapısı	57
Şekil 4.24 : Kanallı yığın yapısının şarj-deşarj eğrisi	58
Şekil 4.25 : Dönüşsüz düz kanallı derin grafit plaka dizaynı	58



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Sentezlenen kopolimerlerin içsel vizkosite değerleri.....	13
Çizelge 3.2 : Tipik bir emülsiyon polymerizasyonu için kullanılan miktarlar.....	14
Çizelge 3.3 : Sentezlenen akrilonitril tabanlı kopolimerlerin kimyasal yapısı	15
Çizelge 4.1 : PAEB35 serisi ve N212 TM 'nin temel zar özellikleri	35
Çizelge 4.2 : Rpm (Dakikada Devir) değerlerine karşılık gelen elektrolit besleme miktarları	41
Çizelge 4.3 : Değişen devir sayısına göre ölçülen akış hız değerleri.....	52
Çizelge 4.4 : Kanal hacminin bağlı olarak en uygun akış hızının belirlenmesi	53

KISALTMALAR

PAEB	: Poli(arilen eter benzonitril)
VRAB	: Vanadyum redoks akış bataryası
DKRAB	: Demir krom redoks akış bataryası
IDK	: İyon değiştirme kapasitesi
IV	: İçsel viskozite
KV	: Kulombik verim
PV	: Potansiyel verim
EV	: Enerji verimi
SDCDPS	: Sulfonlanmış diklorodifenil sulfon

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

1.1 Akış Bataryaları

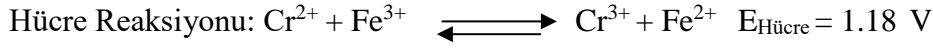
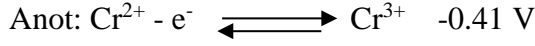
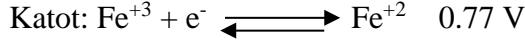
Dünyanın enerji ihtiyacı her geçen gün daha da artmaktadır ve bu ihtiyacın büyük bir çoğunluğu fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Kullanılan fosil yakıtlar çevre kirliliğine ve iklim değişikliğine sebep olmaktadır. Bu sorunların aşılabilmesi için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaştırılması gerekmektedir. En önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş ve rüzgar enerjisi, sürekli enerji üretimi için uygun değildir. Örneğin, gece saatlerinde fotovoltaiik hücreler aktif değildir ya da rüzgar türbinleri rüzgarın olmadığı zamanlarda durağan hale geçerler. Buna benzer zaman dilimlerinde veya iklim olaylarında enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için ara bir depolama sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sorunun aşılabilmesi için redoks akış bataryaları büyük umut vaatmektedir.

Redoks sözcüğü, indirgenme ve oksitlenme tepkimelerinin kombinasyonunu ifade eder. Bir redoks akış bataryası, pasif elektrotların yüzeyinde bir redoks sistemi oluşturan iki aktif malzeme arasında gerçekleşen oksitlenme ve indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştiren bir elektrokimyasal sistemi ifade eder. Elektrolitler, katot ve anodun içinden akan ve çoğunlukla farklı olan sıvılar olup, anolit ve katolit olarak ifade edilmektedirler. Elektrotlar arasında, iki elektrolitin karıştırılmasını önleyen iyonik bir iletken zar veya ayırıcı, elektriksel nötrlüğü ve elektrolit dengesini korumak için yük taşıyan iyonların taşınmasına izin verir (Wang, 2013).

1970'lerde, NASA redoks akış bataryaları üzerine araştırma yapmaya başladı. 40 yılı aşkın süredir farklı redoks çiftleri incelenmiştir. Örneğin demir / titanyum, polisülfür / brom, demir / krom ve vanadyum/vanadyum gibi elektrolit çiftleri çalışılmıştır. (Parasuraman, 2013).

1.2 Demir/Krom Redoks Akış Bataryası

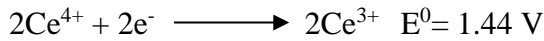
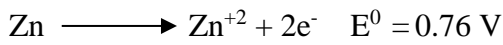
İlk akış bataryası olarak kullanılan ve öncelikle NASA'da geliştirilen Fe/Cr redoks akış bataryasıdır (Gahn, 1983).



Demir krom redoks akış bataryası (DKRAB) hızlı tersinir ve kinetik göstermektedir. Buna kıyasla, $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$ redoks reaksiyonunun düşük elektrokimyasal aktivitesi, elektrot üzerinde katalizör yüklemesini gerektirir. Fe / Cr sistemi genellikle $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$ redoks reaksiyonunun düşük potansiyeli sıklıkla şarj esnasında H_2 üretir ve yakıt kullanımını sınırlar ve ayrıca çapraz geçişlerden dolayı ömürleri sınırlanır (Wang, 2013).

1.3 Çinko/Seryum Redoks Akış Bataryası

Çinko seryum akış bataryası, araştırılan tüm yaygın redoks akış bataryaları arasında en yüksek açık devre hücre gerilimine ($E_{\text{Hücre}} = 2.2 \text{ V}$) sahiptir (Nikiforidis, 2013). Bu durum elektrot alanı başına düşen güç yoğunluğunu arttırmaktadır. Plurion Ltd. (Clarke, 2004) tarafından geliştirilen çinko / seryum akış hücresi, bu alandaki yeni bir yakıt çiftidir.



Nispeten henüz gelişme aşamasında olan bu sistemin başlıca dezavantajı düşük verimliliği ve kendinden deşarj olması (hidrojen evrimi yoluyla Zn korozyonu) gösterilebilir. Ticaret açısından, pahalı Pt-Ti elektrotlarına duyulan ihtiyaç diğer redoks akış bataryalarına kıyasla sistemin sermaye maliyetini arttırmaktadır (Nikiforidis, 2014, 2014).

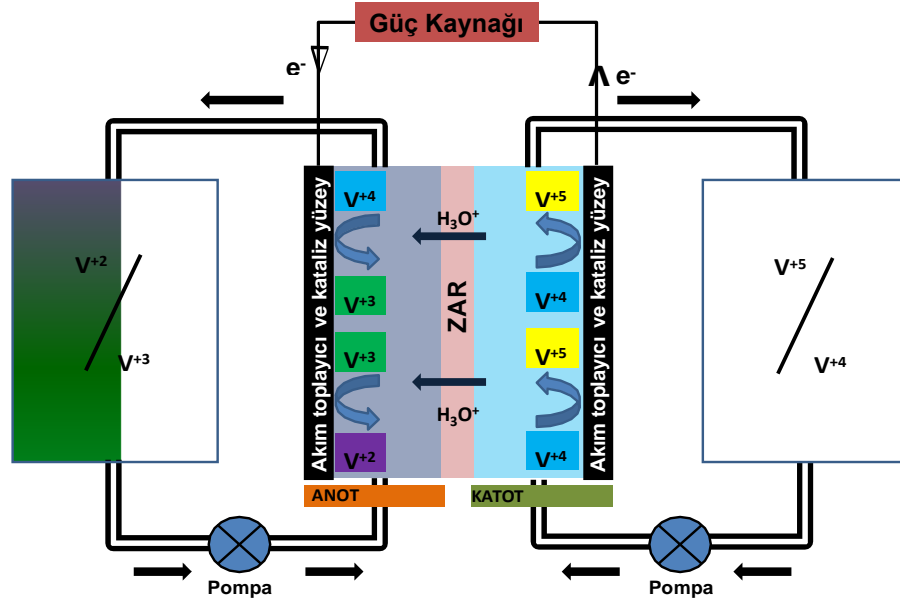
1.4 Vanadyum Redoks Akış Bataryaları

Tezin çalışma konusu olan vanadyum redoks akış bataryaları ilk olarak 1985'te Skyllas-Kazacos ve arkadaşları tarafından Yeni Güney Galler Üniversitesinde icat

edildi (Sum, 1985). Diğer akış bataryalarından farklı olarak vanadyum redoks akış bataryalarında aynı elementin farklı oksidasyon seviyelerinden faydalanılmıştır. Bu sayede diğer akış bataryalarında kullanılan farklı tip elementlerin yarı hücreler arasındaki çapraz geçişlerinden kaynaklanan kapasite ve ömür düşüşünün büyük ölçüde önüne geçilmiştir (Choi, 2017).

Redoks akış bataryaları iki farklı tankta elektrolit çözeltilerini içerir. Tanklarda yer alan elektrolitler bataryada katot ve anot taraflarını oluşturur. Bu çözeltilerin hücre içine beslenmesiyle redoks tepkimeler gerçekleştirilir. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarıyla şarj ve deşarj gerçekleşir. Bu sistemlerin en önemli parçası anot ve katot taraflarını birbirinden ayıran zar kısmıdır. Bu nedenle zarların olabildiğince kimyasal ve mekanik dayanımı iyi, elektrolit geçirgenliği az, hücre direnci düşük ve maliyeti ucuz olmalıdır (Chen, 2012).

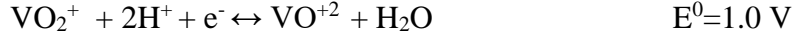
Bir vanadyum redoks akış bataryası, her biri sıvı vanadyum elektroliti ile temas halinde bir katı elektrota sahip olan iki yarı hücreden oluşur. Yarı hücrelerin ayrımı bir zar aracılığıyla yapılır. Dışardan bir güç kaynağı ile belirli bir potansiyel veya akım altında elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirilerek bataryanın şarj veya deşarj olması sağlanır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 : Vanadyum redoks akış bataryasının şematik gösterimi (Semiz, 2016)

Vanadyum redoks akış bataryaları, asitli sulu solüsyondaki vanadyum iyonlarının yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına dayanan bir elektrokimyasal depolama sistemidir. Vanadyum elementinin hücre içinde yaptığı tepkimeler sayesinde dış devreden elektron taşınımı gerçekleştirilir. Pozitif ve negatif elektrot tarafında gerçekleşen tepkimeler,

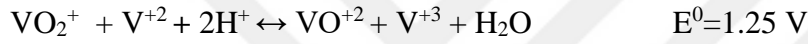
Pozitif elektrot:



Negatif elektrot:



Tam hücre reaksiyonu:



olarak özetlenebilir (Choi, 2017).

1.5 Tezin Amacı

Tez kapsamında yapılan çalışmaların amacı;

- Vanadyum redoks akış bataryalarında kullanılabilir maliyeti düşük proton geçirgen ve proton geçirgen olmayan zarların performanslarının test edilmesi,
- Vanadyum redoks akış bataryalarında kullanım potansiyeline sahip zarların özellik, yapı ve performans ilişkilerinin incelenmesi

Olarak özetlenebilir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Zar

VRAB sisteminin bileşenleri arasında iyon değişim zarları en kritik görevi üstlenmektedirler. İyon değişim zarları akış bataryalarında anot ve katot taraflarının birbirlerine karışmasını önleyen bileşendir. Zarlar ayrıca şarj ve deşarj sırasında yük dengesini sağlamak amacıyla protonların bir taraftan diğer tarafa geçişini sağlamaktadır. VRAB'ları iyon değişim zarlarının özelliklerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu yüzden VRAB sistemleri için kullanılacak ideal bir iyon değişim zarında istenilen özellikler;

- Düşük vanadyum ve su geçirgenliğine sahip olarak yüksek kulombik verime sahip olması
- Elektrik devresini tamamlamak için gerekli olan H^+ , SO_4 , HSO_4 gibi yük taşıma iyonlarının taşınması için yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması
- Ohmik polarizasyondan kaynaklanan voltaj verim kaybını en aza indirmek için düşük alan direncine sahip olması
- Asitli bir ortam içerisinde bulduklarından dolayı kimyasal dayanımlarının yüksek olması
- Ticarileştirilebilmesi için maliyetinin düşük olması

olarak özetleyebiliriz (Cha, 2015). Günümüzde ticari olarak VRAB sistemlerinde kullanılan iyon değiştirme zarı Dupont firması tarafından üretilen perflorosülfonik asit tabanlı Nafion® ürünüdür. Kimyasal olarak dayanımının iyi olması ve yüksek proton iletkenliğine sahip olması avantajları arasındadır. Diğer taraftan, maliyetinin yüksek

olması ve yüksek vanadyum geçirgenliğine sahip olması ciddi bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır (Davis, 2015; Minke, 2015).

Nafion™ ürününe alternatif iyon değişim zarları geliştirmek için bir çok çalışma yapılmıştır. Örneğin sülfonlanmış poli (arilen keton)(Chen, 2014;Chen, 2010; Yin, 2015), sülfonlanmış poli (arilen sülfon)(Semiz, 2014, 2014) ve benzimidazol (Luo, 2016) gibi hidrokarbon tabanlı iyon değişim zarları denenmiştir. Hidrokarbon tabanlı iyon değişim zarlarının en büyük avantajları düşük vanadyum geçirgenliğine sahip olması ve maliyetinin düşük olmasıdır. Diğer taraftan asidik ortamda kimyasal dayanımlarının iyi olmaması üstesinden gelinmesi gereken en önemli dezavantajdır (Kim, 2011; Tan, 2016; Yuan, 2014).

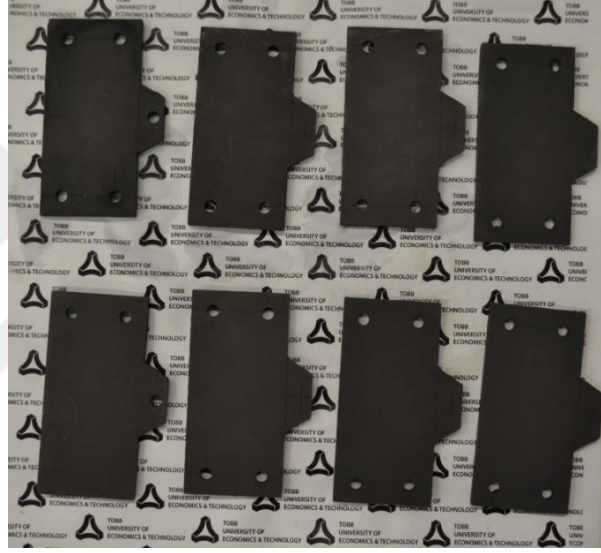
2.2 Akım Toplayıcı Plaka (Grafite Plaka)

VRAB'sının çıkış gücü hücre sayısına ve yüzey alanına göre belirlenirken, enerji depolama kapasitesi elektrolitin konsantrasyonu ve hacmi ile belirlenir. VRAB'larının çıkış gücü ve enerji depolama kapasitesi birbirinden bağımsızdır (Qian, 2008). Bu durumda bipolar plakaların sayısı ve yüzey alanı büyüklüğü istenilen çıkış gücünü ayarlamak için dizayn edilebilir. Bu sebeple bipolar plakalar VRAB'larının önemli bileşenlerinden biridir. Bu iletken yapıların hücre içerisindeki görevi reaksiyon sonucunda koparılan elektronların dış devreden dolanmasını sağlamaktır. Bu yüzden bipolar plakaların yüksek elektrik iletkenliğine, iyi mekanik dayanıma ve asidik ortama karşı yüksek korozyon direncine sahip olmaları gerekmektedir (Caglar, 2014). Bu özelliklerden dolayı yapılan çalışmalarda grafit plakalar tercih edilmektedir. Grafit plakaların mekanik olarak dayanımlarının düşük olması, kırılabilir bir yapıya sahip olması en önemli sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

Grafit bazlı bipolar plakayla ilgili problemleri aşmak için genişletilmiş bir grafit kaplı karbon / epoksi kompozit bipolar plaka geliştirilmiştir (Kim, 2014). Genişletilmiş grafit kaplı kompozit bipolar plakalar, yüksek elektriksel iletkenliğin yanı sıra yüksek

mekanik özelliklere de sahiptir. Bununla birlikte, geniş ölçekli üretim için genişletilmiş grafit bipolar plakaların kaplama işlemi maliyeti büyük ölçüde arttırır.

Polimer matris kompozit bipolar plakalar da çalışılmıştır. Polimer matrisin kendisi bir yalıtkan olduğundan grafit, karbon fiber, karbon siyahı ve karbon nanotüpleri gibi iletken dolgu maddeleri ilavesi ile kompozitlerin elektrik iletkenliğini arttırmaya önem verilmektedir (Antunes, 2011; Dweiri, 2007; Kuan, 2004). Yüksek elektriksel iletkenliğe ve iyi mekanik özelliklere sahip olması için, dolgu maddelerinin dağılımı ve dağılımı, en-boy oranı, saflığı ve dolgu maddesi ile polimer matrisi arasındaki etkileşim önemlidir.



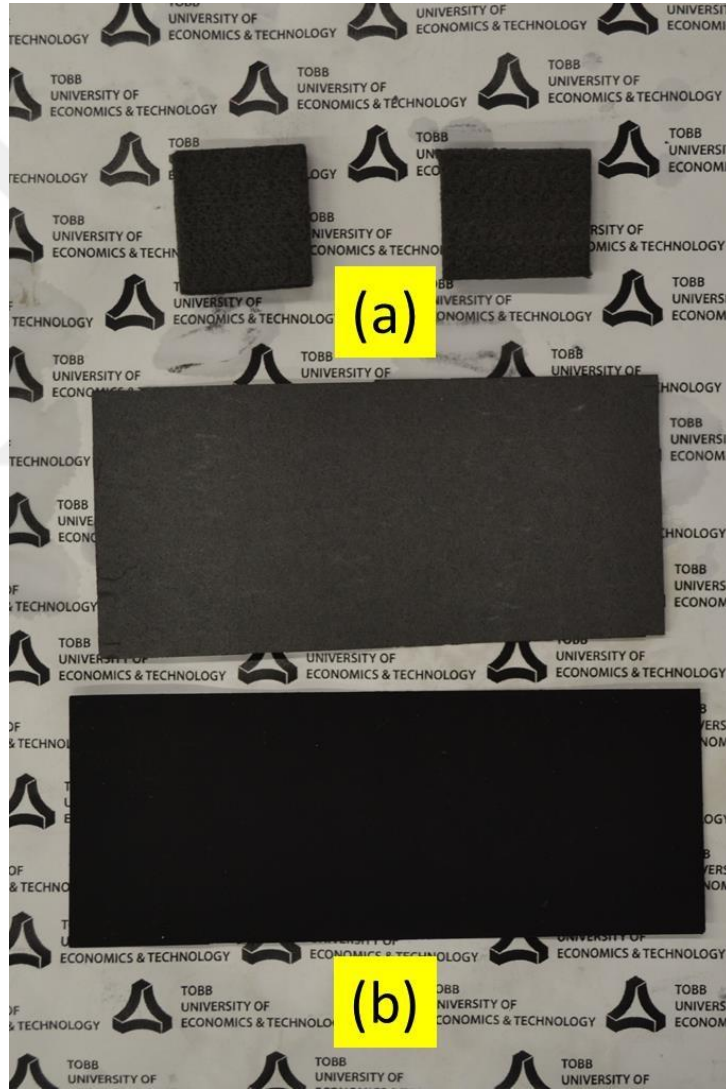
Şekil 2.1 : Grafit plakaların görünümü

2.3 Difüzyon Tabakası (Karbon Keçe)

Bir VRAB'nin enerji verimi büyük ölçüde elektrotların fiziko kimyasal özelliklerine bağlıdır, çünkü vanadyum iyonlarının elektrokimyasal reaksiyonları elektrod yüzeyinde meydana gelir (Kim, 2011) . VRAB'de, reaksiyonları katalize etmek için elektrotlarda karbon esaslı malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumar, 2014; Melke, 2014). Geniş yüzey alanına sahip olan karbon keçesi, bol miktarda redoks reaksiyon bölgeleri sağlaması, iyi elektronik iletkenliğe, mekanik dayanıma sahip olması ve asitli ortamda korozyona karşı direncinden dolayı elektrod için uygun bir materyaldir (Wu, 2014). Bununla birlikte, karbon keçelerin elektrot olarak kullanılmadan önce kimyasal aktivitelerinin ve ıslanabilirlik özelliklerinin artırılması

için bir takım yüzey işlemleri uygulanması gerekmektedir. Elektrokimyasal performansını artırmak için elektrot malzemelerinin modifikasyonu ile ilgili önemli yöntemler arasında elektrokimyasal oksidasyon (Y, 2007), termal tavlama (Flox, 2013) ve asit tavlama (Yue, 2010) yer almaktadır.

Özetle karbon keçeler akış bataryalarında redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gereken yüzey alanını sağlamaktadır. Boşluklu yapılarıyla hücre içerisinde çözelti akışına izin vermektedir. Elektriksel olarak iletken, kimyasallara karşı dayanıklı ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları tercih edilmektedir.



Şekil 2.2 : (a) Karbon keçe (b) Karbon kağıt

2.4 Çözelti Konsantrasyonu (Vandiyum Çözeltisi)

Bir sülfürik asit çözeltisinde çözülmüş vanadyum tuzu çözeltisi, enerji depolaması için kullanılır. Elektrolit çözeltisi hücreden geçtiğinde sırasıyla pozitif ve negatif yarı hücrelerde V (IV) / V (V) ve V (II) / V (III) arasındaki redoks reaksiyonları oluşur. VRB'nin gücü, ömrü ve performansı elektrolitlerdeki çözünür iyonik türler arasındaki redoks reaksiyonlarına bağlıdır. Özellikle gerekli enerji yoğunluğu, elektrolit çözeltilerindeki vanadyumun konsantrasyonu ile belirlenir. Bununla birlikte, elektrolit solüsyonlarındaki vanadyumun çözünürlüğü ve kararlılığı sınırlıdır ve bu da VRAB'nin sınırlı enerji yoğunluğuna yol açar (Rahman, 1998). Uzun süreli çalışma sırasında genellikle VRB sisteminin bir elektrolit dengesizliği bulunur, bu da daha sonra bir enerji kapasitesi kaybına neden olur. Elektrolit dengesizliği, oksitlenmiş türlerin VRAB hücresindeki konsantrasyonunun indirgenmiş türlere eşit olmamasının bir sonucu olup, elektro-aktif türlerin eksik bir şekilde kullanılmasına neden olur (Ngamsai, 2015). Alternatif olarak, katkı maddeleri, vanadyum iyonlarıyla etkileşime girerek stabiliteyi arttırmaktadır. L-glutamik asit (Liang, 2013), koulter dispersant (Chang, 2012) gibi organik katkı maddeleri ve K_2SO_4 gibi inorganik stabilizanlar (Zhang, 2011) kapsamlı olarak araştırılmıştır.

Sonuç olarak, çözelti konsantrasyonu bataryanın enerji yoğunluğunu ve kapasitesini belirleyen parametredir. Çözelti konsantrasyonu, kullanım alanına ve ihtiyaç duyulan enerji yoğunluğuna bağlı olarak değiştirilebilir.



Şekil 2.3 : Vanadyum Çözeltisi



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

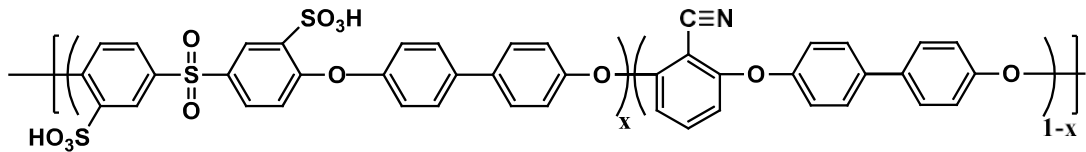
3.1 Kopolimer Üretimi

3.1.1 Kendiliğinden iletken olan kopolimerin üretilmesi

3.1.1.1 İkili sülfonlanmış poli (arilen eter benzonitril) (PAEB) kopolimerinin sentezlenmesi

Farklı florlanma derecelerine sahip (%0-%100 florlanmış) molce %35 ikili sülfonlanma derecesine sahip poli (arilen eter benzonitril) kopolimeri (Şekil 3.1) için tipik bir sentez prosedürü aşağıdaki gibidir:

- i. 35 mol yüzdeleri SDCDPS içeren kopolimerin (6F0PAEB 35) sentezlenmesi için 2,4870 g (0,0144 mol) 2,6-diklorobenzonitril (DCBN), 3,8244 g (0,0078 mol) SDCDPS, 4,1419 g (0,0222 mol) (4,4'-bifenol) BP ve 3,2139 g potasyum karbonat (molce %15 fazla) mekanik karıştırıcı, azot girişi ve Dean Stark tuzağı içeren 3 ağızlı balon jöjeye konulur.
- ii. 20 mL kuru N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) ve eşkaynar sıvı olan 10 mL toluen ile birlikte polimerizasyon çözücüsü olarak kullanılır.
- iii. Reaksiyon karışımı dehidrasyon işleminin tamamlanması için 4 saat boyunca 150°C'de reflaks edilir.
- iv. Toluenin kademeli olarak uzaklaştırılmasından sonra reaksiyon sıcaklığı yavaşça 190°C'ye çıkarılır ve 16 saat bu sıcaklıkta tutulur.
- v. Viskoz olan reaksiyon ürünü soğutulur ve NMP ile seyreltikten sonra deiyonize su içerisinde şişmiş fiberler olarak çöktürülür.
- vi. Deiyonize su ile birkaç kez yıkadıktan sonra, çöktürülen kopolimerler kalan tuzların uzaklaştırılması amacıyla 4 saat boyunca deiyonize suda kaynatılır.
- vii. Filtrasyonla ayrıştırılan kopolimerler vakum fırınında 24 saat boyunca 120°C'de kurutulur.

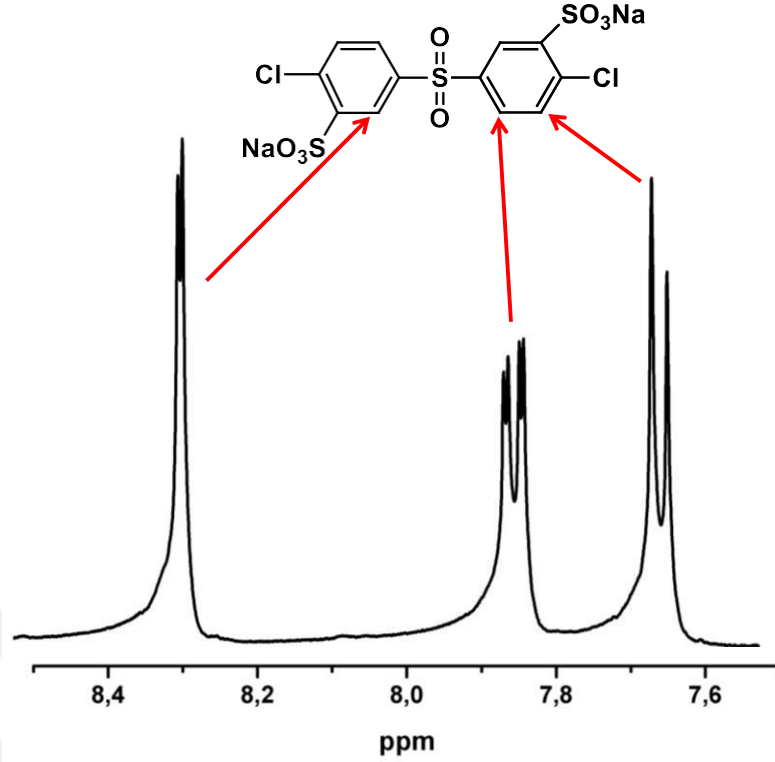


Şekil 3.1: Poli (arilen eter benzonitril) kopolimerinin (PAEB) kimyasal yapısı

Sentezlenen farklı florlanma yüzdelerine sahip PAEB kopolimerlerinin ¹H-NMR ve FTIR analizleriyle, kopolimerlerin başarıyla sentezlendiği anlaşılmaktadır (Sankır, 2005; Poly, 2004). Ayrıca sülfonlanmış diklorodifenil sülfon (SDCDPS) monomeri aşağıdaki yöntemle sentezlenmiştir:

- i. 4,4'-diklorodifenil sülfon (12 g, 0,0418 mol) ve fuming sülfürik asit (1:2:2 molar oranlarında) 100 mL'lik ağızları mekanik karıştırıcı ve azot giriş ve çıkışı olarak ayarlanmış üç ağızlı balon reaktöre konulur.
- ii. Birkaç dakika azot geçirilir. (Reaksiyon süresince SO₃ kaybını azaltmak için azot beslemesi durdurulur.)
- iii. Sülfonlanma reaksiyonları reaksiyon zamanı, sıcaklık ve reaktiflerin sitokiyometrik oranlarının fonksiyonu olacak şekilde gerçekleştirilir.
- iv. Reaksiyon ürünü 50 g buz ve 50 g su karışımında çözülür.
- v. Solüsyon sıcaklığı 65⁰C civarındayken 30 g sodyum klorür karışan solüsyona eklenir. Çözelti karıştırılır ve oda sıcaklığına soğutulup süzülür.
- vi. Ürün deiyonize suda (100 g) tekrar çözdürülür ve çözeltinin pH'ı 10 N sodyum hidroksitle 7,0' a ayarlanır.
- vii. Ardından 25 g sodyum klorür 65⁰C'ye getirilmiş solüsyona eklenir ve çözelti oda sıcaklığında filtre edilir.
- viii. Son olarak da elde edilen ürün 160⁰C'de 24 saat boyunca vakum altında kurutulur.

SDCDPS monomerine ait ¹H-NMR (Şekil 3.2) sonucu, sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca Tablo 3.1'de viskozite değerleri de yer almaktadır.



Şekil 3.2 : SDCDPS monomerine ait ¹H-NMR

Çizelge 3.1 Sentezlenen kopolimerlerin içsel vizkosite değerleri.

Kopolimer	IV (dL/g)
6F0PAEB35	1,1
6F50PAEB35	1,0
6F100PAEB35	1,1

3.1.2 Kendiliğinden iletken olmayan kopolimerlerin üretilmesi

3.1.2.1 Akrilonitril tabanlı kopolimerlerin sentezlenmesi

Akrilonitril tabanlı kopolimerlere ait tipik bir sentez prosedürü aşağıdaki gibidir:

- 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.

- iii. Yüzey gerilim azaltıcı, başlatıcı (toplam başlatıcı miktarının %65'i) ve 1-Dodekantiol reaktöre eklenir ve ardından toplam monomer karışımı miktarının %20'si karışıma eklenir.
- iv. Kalan monomer karışımı 2 saatlik periyotta eklenir.
- v. Monomer karışımının eklenme işlemi bittikten sonra kalan başlatıcı damlatma hunisinden reaksiyon ortamına dökülür.
- vi. Sıcaklık 30 dakika boyunca 65 °C'de tutulur.
- vii. Elde edilen ürün %10 luk sulu MgSO₄ çözeltisinde çöktürülür ve saf suyla birkaç kez yıkandıktan sonra 60°C'de 1 gün boyunca kurutulur.

Çizelge 3.2'te emülsiyon polymerizasyonu için kullanılan miktarlar ve Çizelge 3.3'te kimyasal yapılar yer almaktadır.

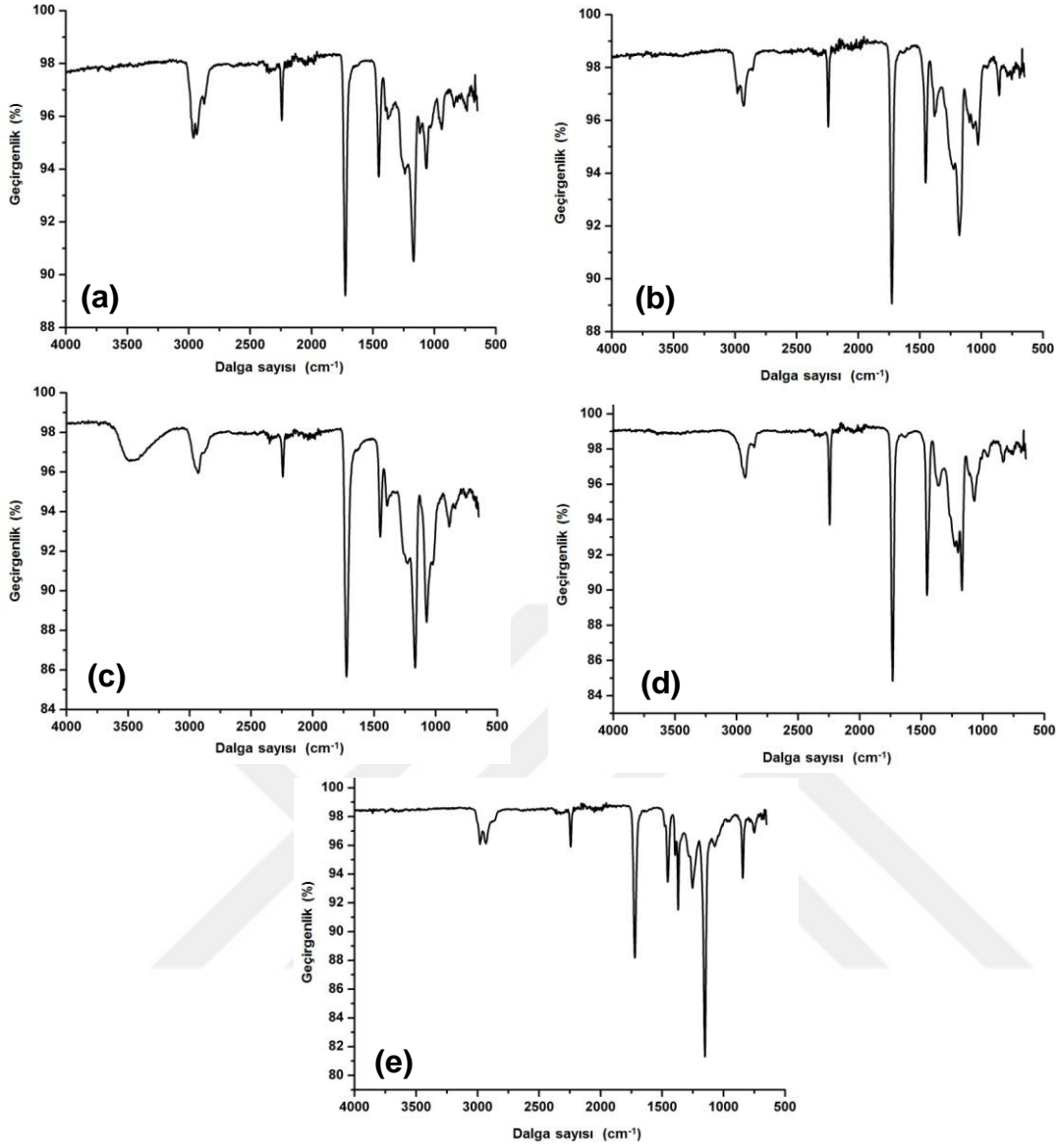
Çizelge 3.2 Tipik bir emülsiyon polymerizasyonu için kullanılan miktarlar.

Kısaltma	AN (g)	MA (g)	Yüzey gerilim azaltıcı (g)	Başlatıcı (g)	1- Dodekantiol (g)	Su (ml)
PAN(88)-co-PMA(16)	24,4134	5, 3984	2,3870	0,0298	0,5664	11

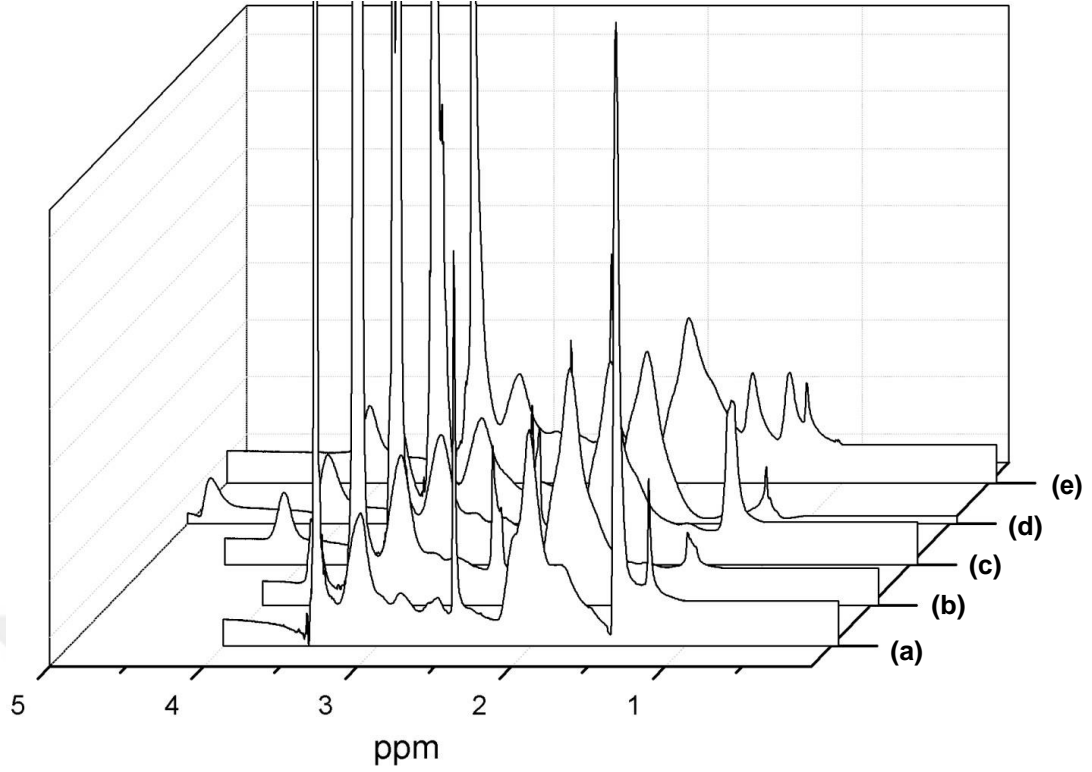
Çizelge 3.3 Sentezlenen akrilonitril tabanlı kopolimerlerin kimyasal yapısı.

Polimer	Kimyasal Yapısı
Poliakrilonitril (PAN)- ko-poli(bütül akrilat) (PBA)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{(co)} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]_m$
Poliakrilonitril (PAN)- ko-poli(etil akrilat) (PEA)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{(co)} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O---CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]_m$
Poliakrilonitril (PAN)- ko-poli(hidroksi etil akrilat) (PHEA)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{(co)} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH} \end{array} \right]_m$
Poliakrilonitril (PAN)- ko-poli(metil akrilat) (PMA)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{(co)} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O---CH}_3 \end{array} \right]_m$
Poliakrilonitril (PAN)- ko-poli(t-butül akrilat) (PtBA)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{(co)} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O---C---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$

Akrilonitril tabanlı kendiliğinden iletken olmayan kopolimerlerin FTIR ve proton NMR analizlerine ait grafikler Şekil 3.3 ve 3.4'de görülmektedir. Analiz sonuçları kopolimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 3.3 : (a) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli (bütil akrilat) (PBA), (b) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(etil akrilat) (PEA), (c) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(hidroksi etil akrilat) (PHEA), (d) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(metil akrilat) (PMA) ve (e) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(t-butil akrilat) (PtBA) FTIR grafikleri



Şekil 3.4 : (a) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli (t-butil akrilat) (PtBA), (b) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(metil akrilat) (PMA), (c) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(etil akrilat) (PEA), (d) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(hidroksi etil akrilat) (PHEA) ve (e) Poliakrilonitril (PAN)-ko-poli(bütül akrilat) (PBA), ¹H-NMR grafikleri

3.2 Zarların Üretilmesi

3.2.1 Kendiliğinden iletken olan zarların üretilmesi

- i. N,N'-dimetilasetamid içerisinde %10'luk PAEB kopolimer çözeltisi hazırlanmıştır.
- ii. Hazırlanan çözelti düz bir cam üzerine dökülmüş ve infrared ışık altında 60 °C'de 20 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.
- iii. Çözücüsü uçuktan sonra ince bir film halini alan zar, 0,5 M'lık sülfürik asit çözeltisi içerisinde 2 saat boyunca kaynatılmıştır.
- iv. Zar içerisinde kalması muhtemel fazla asitleri uzaklaştırmak amacıyla zar deiyonize su içerisinde 1 saat kaynatılmıştır.
- v. Asitlenmiş zar daha sonra VRAB'de kullanılacağı zamana kadar deiyonize su içerisinde bekletilmiştir.

3.2.2 Kendiliğinden iletken olmayan simetrik zarların üretilmesi

- i. Kütlece %15 polimer içeren kopolimer çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) kullanılmıştır.
- ii. Hazırlanan kopolimer çözeltileri, temiz bir camın (Boyutlar: 8cm x 8cm) üzerine dökülmüştür.
- iii. Filmler “Elcometer doctor blade” film aplikatör cihazı ile oluşturulmuştur.
- iv. Cam üzerindeki bu viskoz çözelti camı ile birlikte kopolimerin çözücüsü olmayan izopropil alkol içerisine alınmıştır.
- v. 1 saat bekletildikten sonra bütün örnekler ayrıca 24 saat boyunca deiyonize su içerisinde bekletilmiştir

Simetrik zarlara ait fotoğraflar Şekil 3.5’de görülmektedir.



Şekil 3.5 : Simetrik zar fotoğrafları

3.2.3 Kendiliğinden iletken olmayan asimetrik zarların üretilmesi

- i. Kütlece %15 polimer içeren kopolimer çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) kullanılmıştır.
- ii. Hazırlanan kopolimer çözeltileri, temiz bir camın (Boyutlar: 8cm x 8cm) üzerine dökülmüştür.
- iii. Filmler “Elcometer doctor blade” film aplikatör cihazı ile oluşturulmuştur.
- iv. Cam üzerindeki bu viskoz çözelti camı ile birlikte kopolimerin çözücüsü olmayan deiyonize su içerisine alınmıştır.
- v. 1 saat bekletildikten sonra bütün örnekler ayrıca 24 saat boyunca deiyonize su içerisinde bekletilmiştir.

Zarın alt kısmından (cama temas eden yüzey) başlayan ve yukarı doğru gelişen büyük gözeneklerin zarın üst kısmında yerlerini küçük gözeneklere (yaklaşık 2 μm) bırakmasından dolayı bu zarlar asimetrik zarlar olarak isimlendirilmektedir. Asimetrik zarlara ait fotoğraflar Şekil 3.6’da yer almaktadır.



Şekil 3.6 : Asimetrik zar fotoğrafları

3.3 Zarların Test Edilmesi

3.3.1 Zar Özelliklerinin Karakterizasyonu

3.3.1.1 Su tutma

Zarların su tutuşu özellikleri aşağıda belirtilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

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

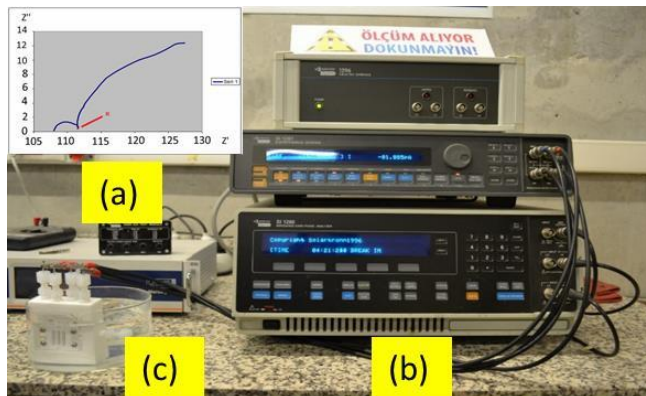
Denklemden belirtilen W_w ıslak zarın ağırlığını W_d ise kuru zarın ağırlığını temsil etmektedir. Zarlar 24 saat boyunca saf su altında bekletilmiştir.

3.3.1.2 Proton iletkenliği

Solartron 1260A ve 1287 elektrokimyasal empedans spektroskopisine bağlı Bekktech BT-112 iletkenlik hücresine zar yerleştirilerek proton iletkenliği ölçümü yapılır. İletkenlik (σ) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{d}{RA}$$

Denklemden belirtilen (d) kalınlığı, (A) yüzey alanını ve (R) ise empedans spektroskopisinden elde edilen direnci temsil etmektedir.



Şekil 3.7 : (a) Tipik nyquist grafiği (b) Solartron 1260A ve 1287 elektrokimyasal empedans spektroskopisi (c) Bekktech BT-112 iletkenlik hücresi

3.3.1.3 Vanadyum geçirgenliği

Zarların vanadyum geçirgenlikleri iki bölmeli konsantrasyon hücresiyle ölçülmektedir. Bölmelerin birine 50 mL'lik 3,0 M H₂SO₄ içinde 1,0 M VO²⁺, diğer bölmeye 50 mL'lik 3,0 M H₂SO₄ içinde 1,0 M MgSO₄ konulmaktadır. Vanadyum geçirgenliği (UV-Vis spectrophotometer, Perkin Elmer) cihazından absorbans değerleri elde edilip aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

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

Denklemde V_B MgSO₄ hacmini, L kalınlığı, A zarın efektif alanını, C_A VO²⁺'nin başlangıç konsantrasyonunu, C_B(t) zamana bağlı MgSO₄ bölmesine nüfuz eden VO²⁺ konsantrasyonunu temsil etmektedir.



şekil 3.8 : Vanadyum geçirgenliği ölçümünde kullanılan konsantrasyon hücresi

3.3.1.4 İyon değiştirme kapasitesi

Zarların iyon değiştirme kapasiteleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$IDK = \frac{2 \times \text{ikili sülfonlanmış mol fraksiyonu}}{(MW_{\text{sülfonlanmamış ünite}} \times \text{Mol fraksiyonu}) + (MW_{\text{sülfonlanmış ünite}} \times \text{Mol fraksiyonu})}$$

Denklemde belirtilen MW_{sülfonlanmamış ünite} ve MW_{sülfonlanmış ünite} sırasıyla sülfonlanmamış ve sülfonlanmış ünitelerin möleküler ağırlıklarını temsil etmektedir.

3.3.1.5 Seçicilik

Zar seçiciliği proton iletkenliğinin (σ) vanadyum geçirgenliğine (P) oranıyla bulunur.

$$\Phi = \frac{\sigma}{P}$$

3.3.1.6 Hücre performansı

Bu çalışmada kullanılan elektrolit 3,0 M H₂SO₄ içinde 1,0 M VOSO₄ çözeltisidir. Katot ve anot elektrolitlerinin hacimleri sırası ile 50 ve 100 mL olarak ayarlanmıştır. Deneyler azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Hücreye elektrolit besleme hızı dakikada 110 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Solartron 1260A ve 1287 elektrokimyasal empedans spektroskopisi cihazları elektrokimyasal ölçümler için kullanılmıştır. Alt ve üst sınır potansiyelleri sırasıyla 0,7 ve 1,7 V olarak ayarlanmıştır. Kulomb (KV), potansiyel (PV) ve enerji (EV) verimleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır:

$$KV (\%) = \frac{t_d}{t_c} \times 100$$

$$PV (\%) = \frac{V_d}{V_c} \times 100$$

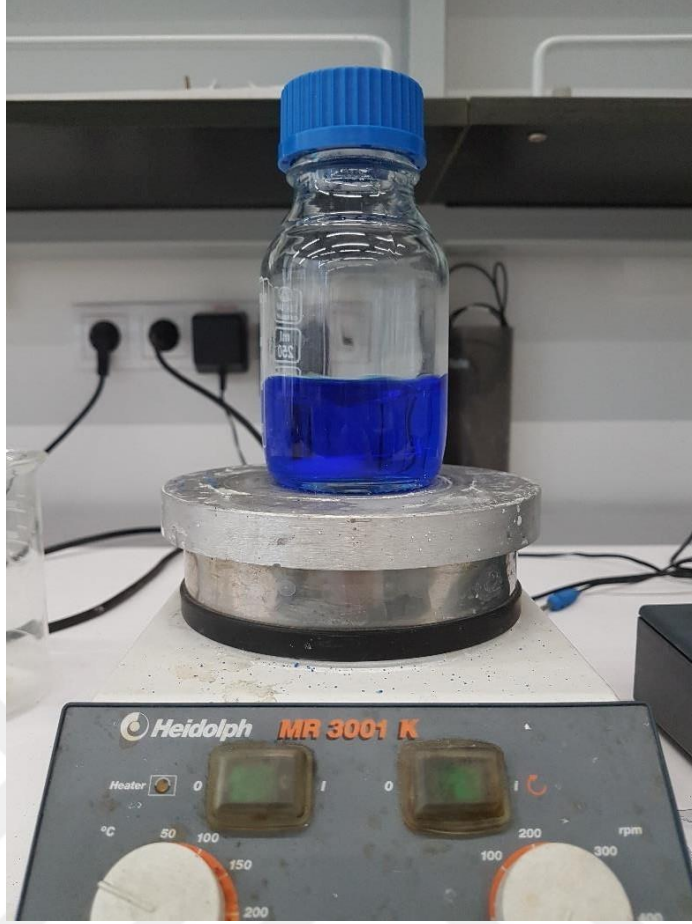
$$EV (\%) = KV \times PV$$

Denklemlerde t_d desarj süresini, t_c sarj süresini, V_d ortalama desarj potansiyelini, V_c ortalama sarj potansiyelini temsil etmektedir.

3.3.1.7 Hücrenin kurulması

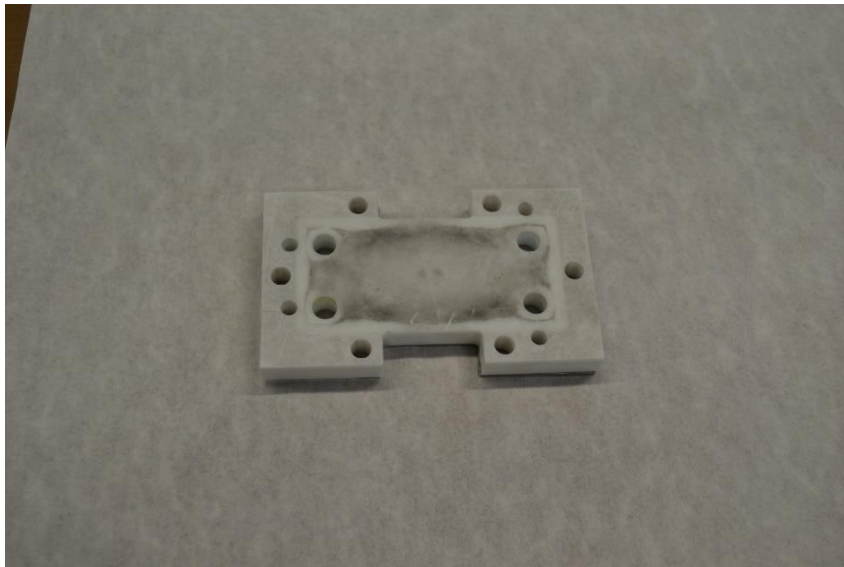
Tek hücreli bir test bataryasının kurulumu aşağıdaki sıralamayla yapılır.

- Öncelikli olarak istenilen konsantrasyonda vanadyum çözeltisi hazırlanır.



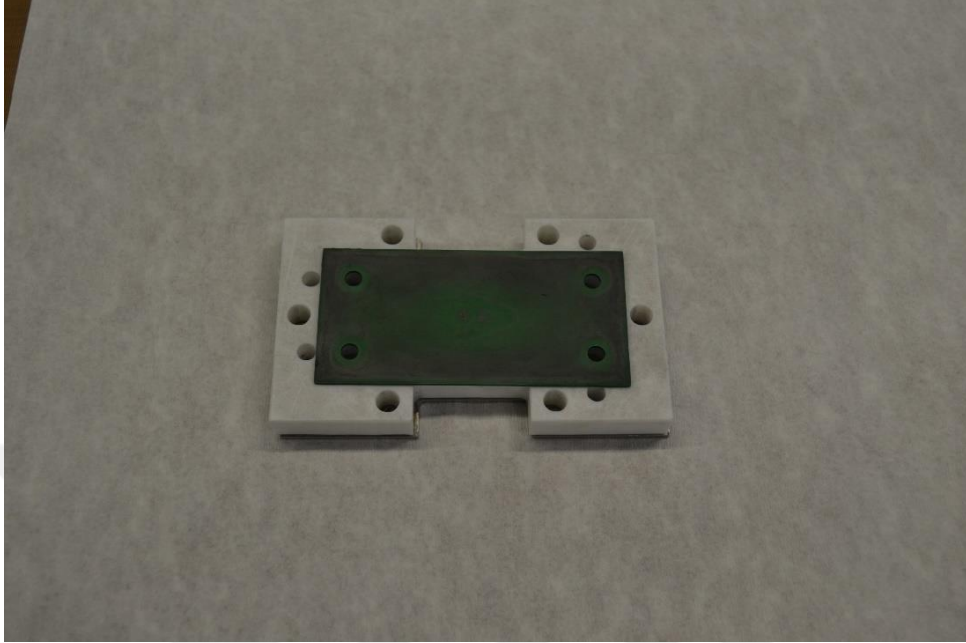
Şekil 3.9 : Vanadyum çözeltisi

- Vanadyum çözeltisinin karışımı beklenirken dış plaka düz bir zemine oturtulup üstüne hücre elemanları dizilir.



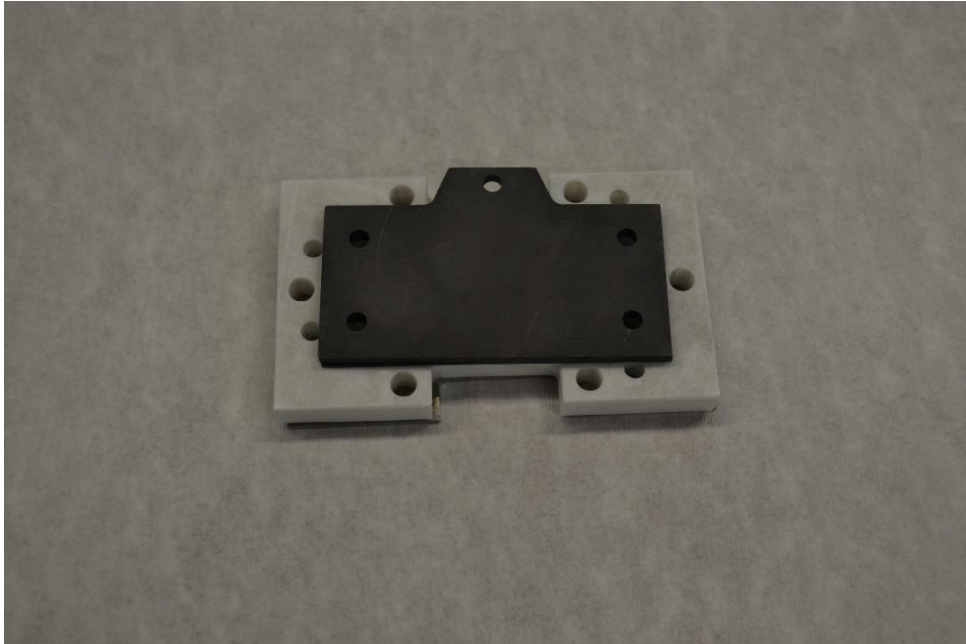
Şekil 3.10 : Dış Teflon plaka görünümü

- Dış plakanın üzerine sıvı sızdırmazlığını sağlayan plastik bir malzeme konur



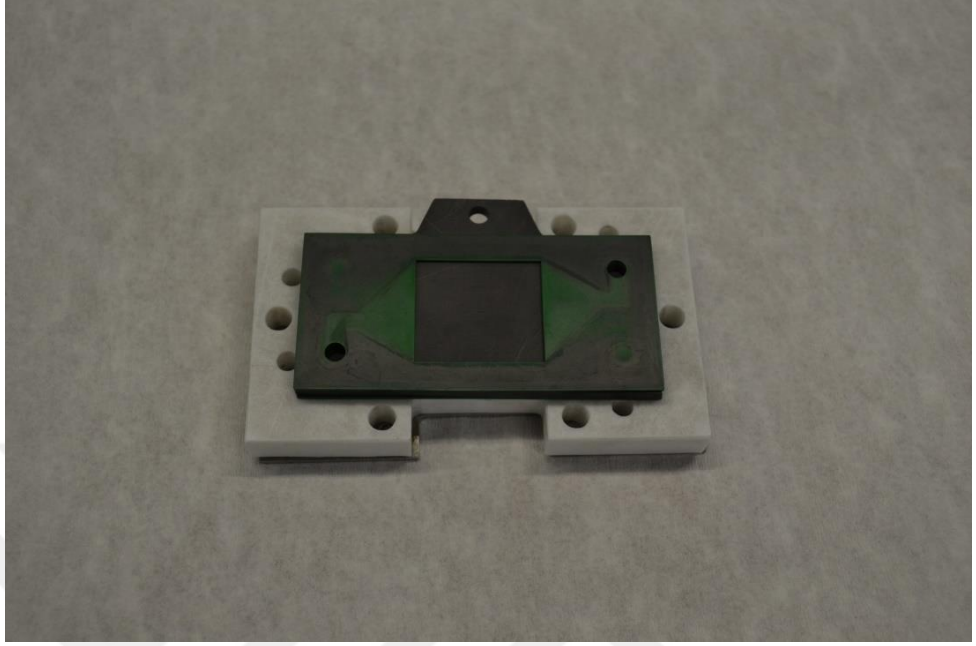
Şekil 3.11 : Sıvı sızdırmazlığını sağlayan plastik parçanın görünümü

- Bu parçanın üzerine akım toplamaya yarayan iletken grafit plaka yerleştirilir.



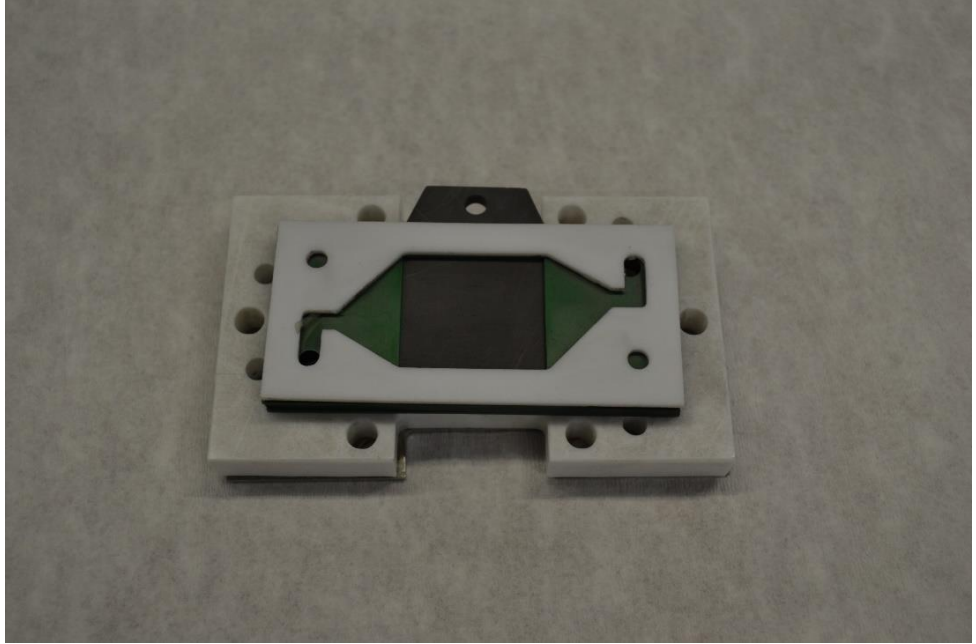
Şekil 3.12 : Akım toplayıcı plakanın görünümü

- Grafit plakanın üzerine tekrardan sızdırmazlık sağlayan ve istenilen büyüklükte aktif alana sahip plastik parça yerleştirilir.



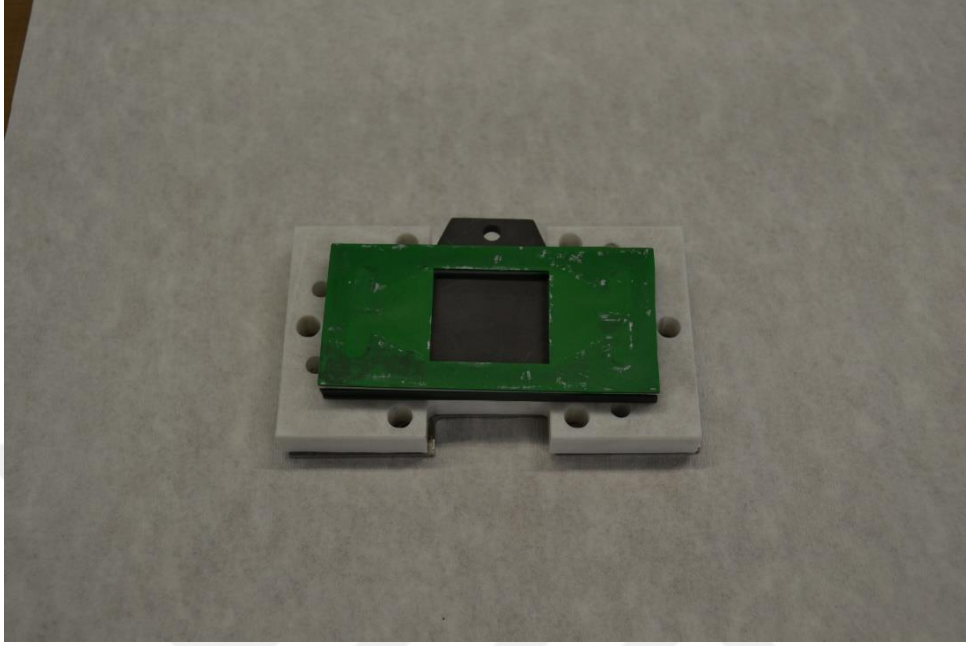
Şekil 3.13 : Sızdırmazlık ve aktif alan sağlayan plastik parça

- Bu katmanın üstüne sıvı için akış yolu sağlayan teflon şablon yerleştirilir.



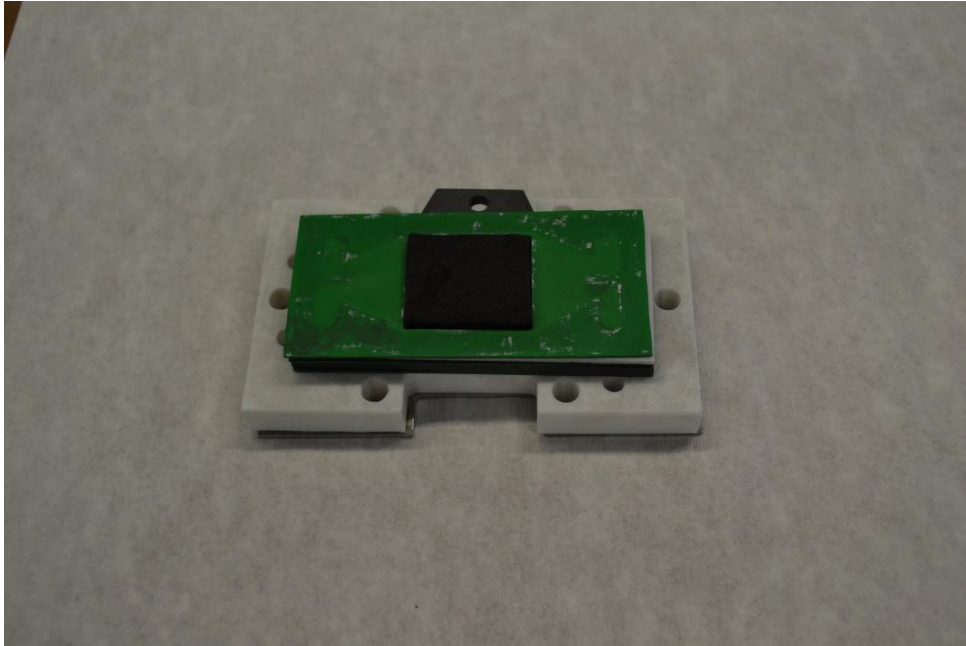
Şekil 3.14 : Akış yolu sağlayan Teflon şablon

- Teflon şablon üzerine artık sadece aktif alan kadar boşluğa sahip yerleştirilen zarı sıkıştırmak için kullanılan plastik malzeme yerleştirilir.



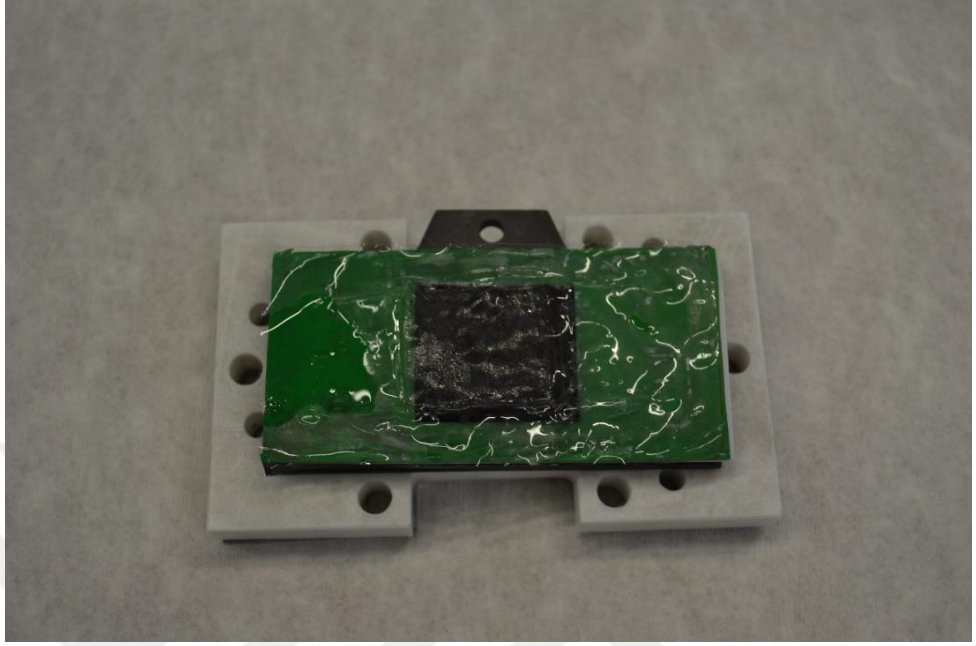
Şekil 3.15 : Aktif alan kadar boşluğa sahip plastik şablon görünümü

- Bu işlemden sonra aktif alan kadar büyüklüğe sahip karbon keçe (difüzyon tabakası) yerleştirilir.



Şekil 3.16 : Aktif Alana yerleştirilen keçenin görünümü

- Bu işlemden sonra artık deney için kullanılacak zar yerleştirilir ve hücrenin anot veya katot tarafı tamamlanmış olur.



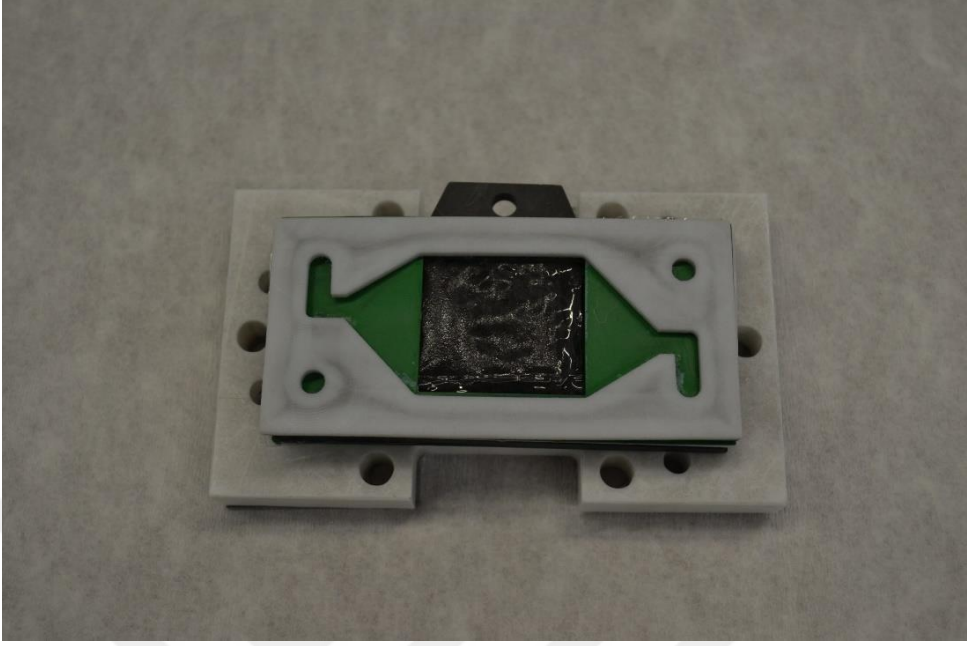
Şekil 3.17 : Yerleştirilen zarın görünümü

- Zarın yerleştirilmesinin ardından simetrik olarak diğer parçaların eşleri sırasıyla yerleştirilmeye başlanır.



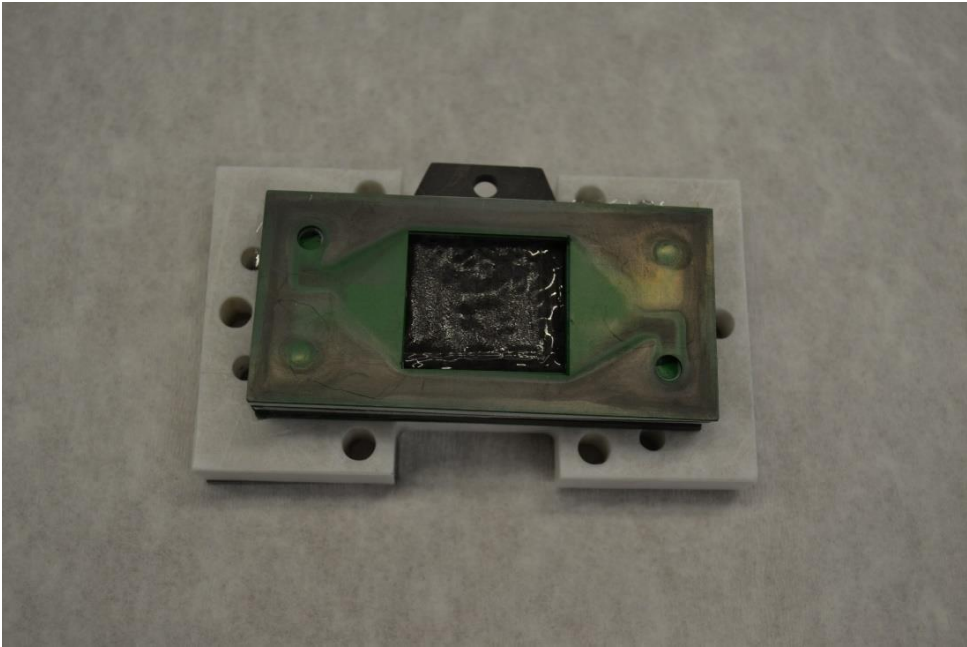
Şekil 3.18 : Aktif alana sahip plastik şablon

- Bu işlemden sonra tekrar akış yolu sağlayan Teflon şablon yerleştirilir.



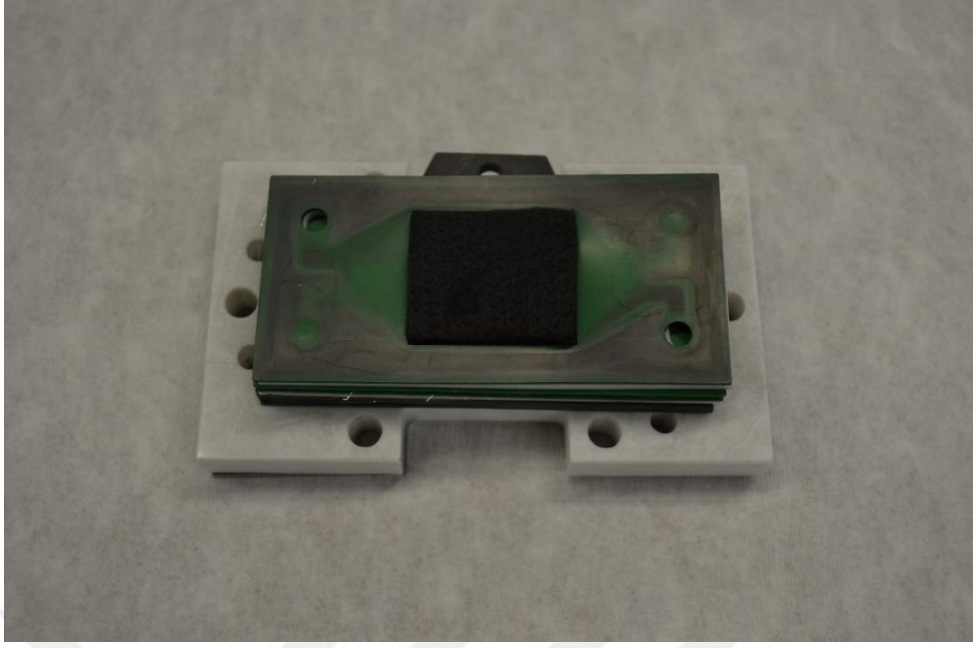
Şekil 3.19 : Akış yolu sağlayan Teflon plaka

- Teflon plakanın üzerine yeniden sızdırmazlık sağlayan plastik parça yerleştirilir.



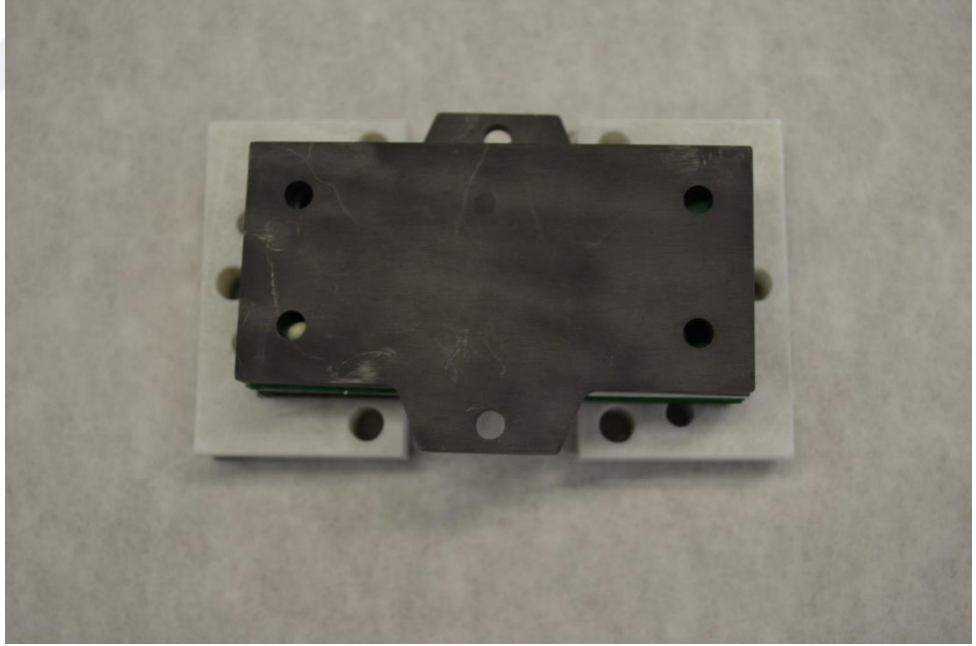
Şekil 3.20 : Sızdırmazlık sağlayan plastik parça

- Bu işlemin ardından karbon keçe aktif alana yerleştirilir.



Şekil 3.21 : Aktif alan kadar boyuta sahip karbon keçe görünümü

- Yeniden akım toplayıcı plaka yerleştirilir.



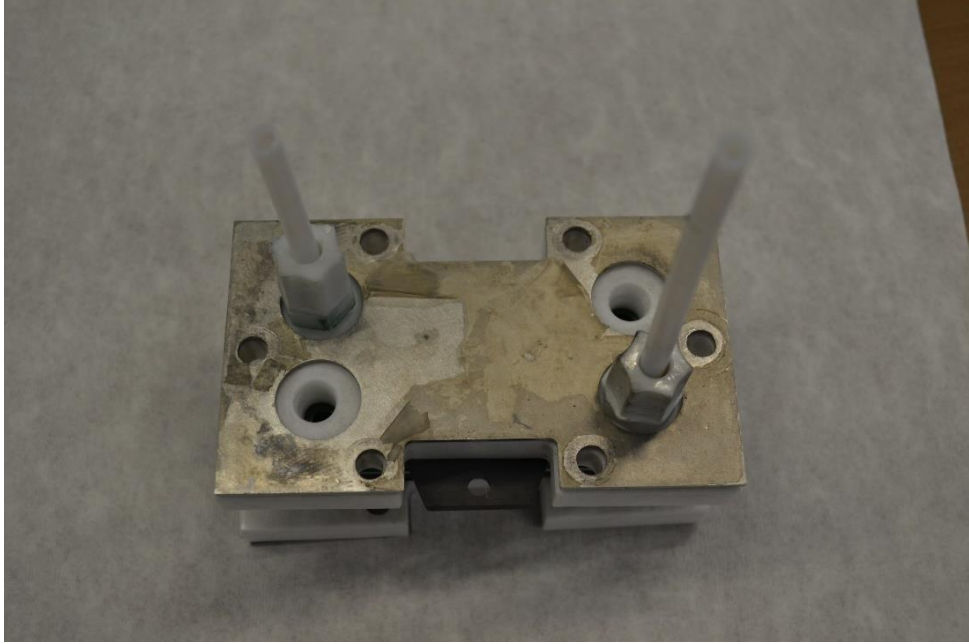
Şekil 3.22 : Akım toplayıcı plakanın görünümü

- Akım toplayıcı plakanın üzerine yeniden sızdırmazlık sağlayan plastik parça yerleştirilir.



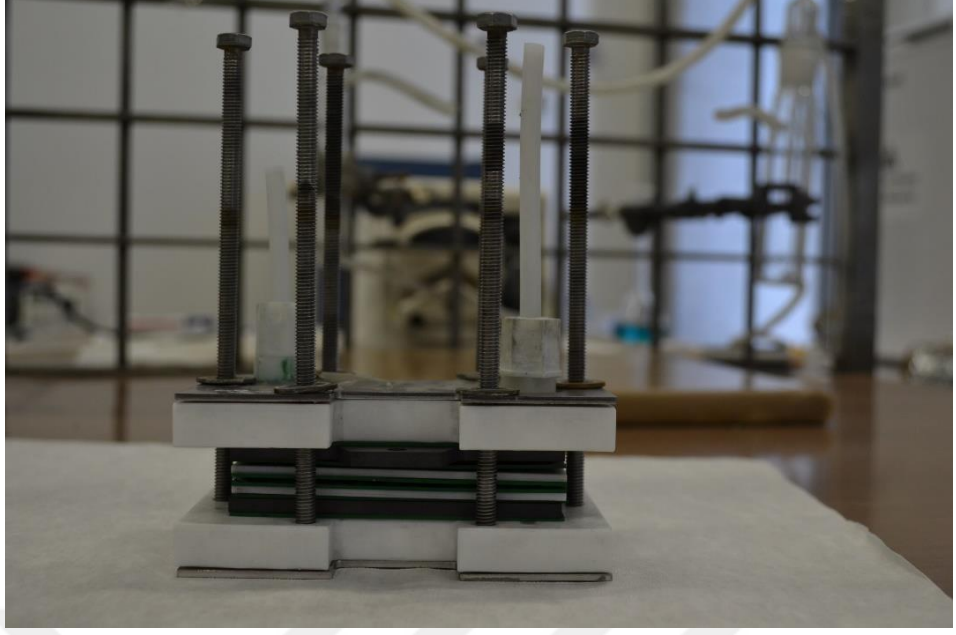
Şekil 3.23 : Sızdırmazlık sağlayan plastik parçanın görünümü

- Son olarak hücreyi bir arada tutacak olan dış plaka yerleştirilir.



Şekil 3.24 : Dış plakanın görünümü

- İşlemin ardından hücreyi bir arada tutabilmek için görünen 6 deliğe civatalar yerleştirilir.



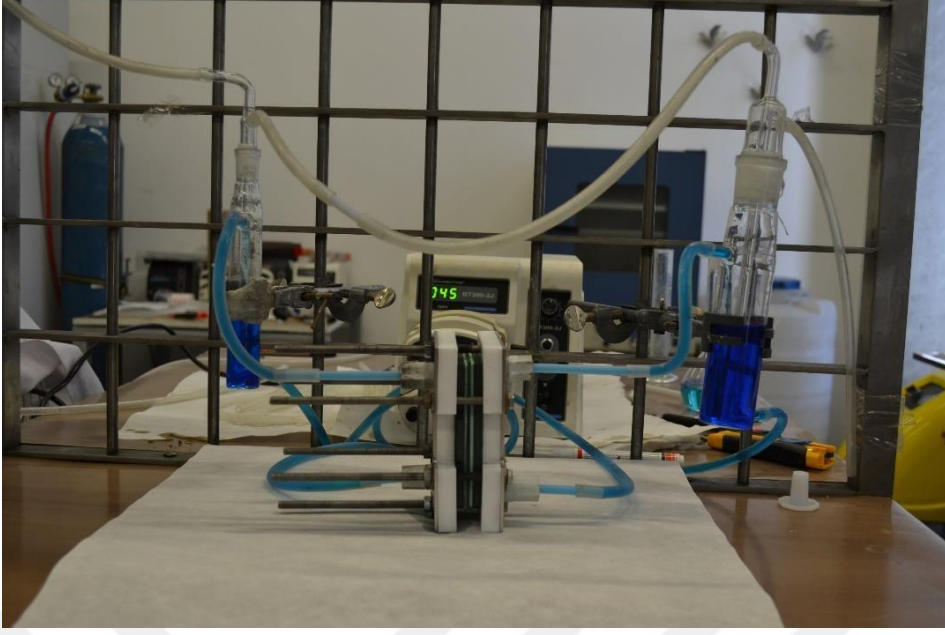
Şekil 3.25 : Yerleştirilen cıvatalar ve hücrenin yan görünüşü

- Cıvataların yerleştirilmesinin ardından torkmetre yardımıyla istenilen büyüklükte sıkma kuvveti hücrenin parçaları sıkıştırılır.



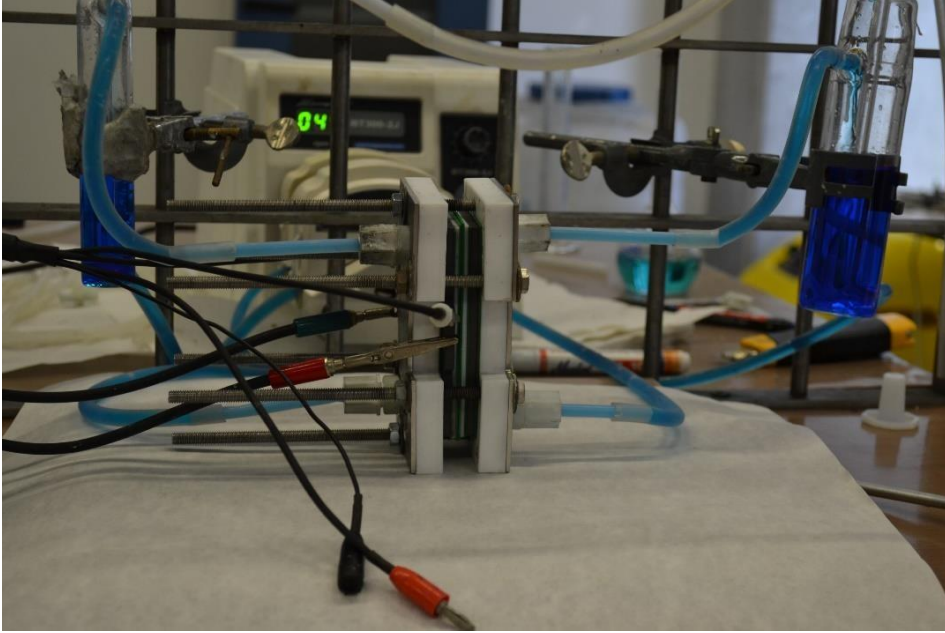
Şekil 3.26 : Torkmetre yardımıyla hücrenin sıkıştırılması

- Son olarak hücre sisteme bağlanır ve elektrolit her iki tanka dökülerek sistem deneye hazır hale getirilir.



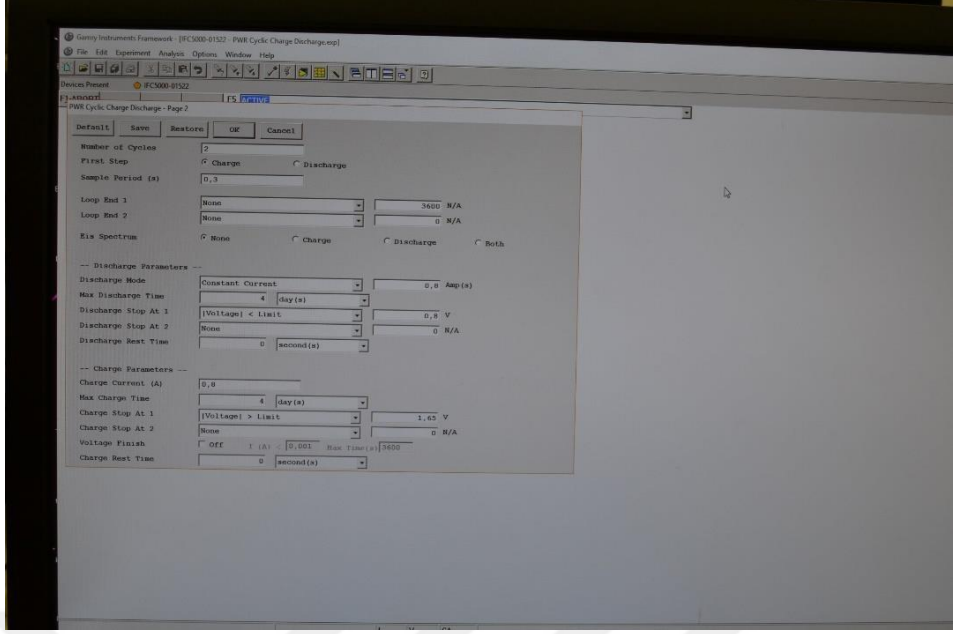
Şekil 3.27 : Deneye hazır hale gelen sistemin görüntüsü

- Hücreye Gamry Instrument cihazının elektrotları bağlanır.



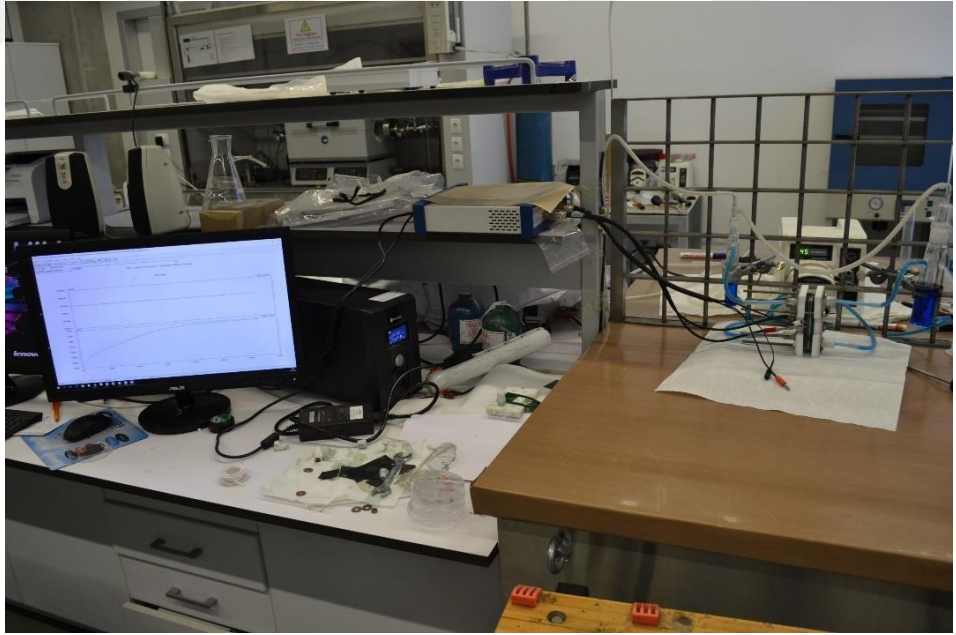
Şekil 3.28 : Elektrotların hücreye bağlantısı

- Cihazın yazılımında deney için istenilen parametreler girilir.



Şekil 3.29 : Deney parametrelerinin girildiği cihaz yazılımının görseli

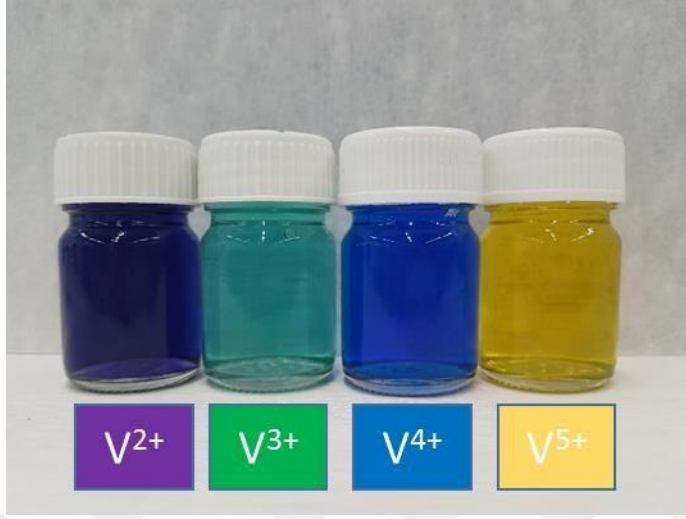
- Bu son işlemin ardından deney başlatılır. Sistemin görüntüsü Şekil 3.30’da gösterilmiştir.



Şekil 3.30 : Deney gerçekleştirirken sistemin toplu görseli

Deney başlangıcından deney sonuna kadar sistemin adım adım kurulması bu şekilde özetlenebilir. Deneyin şarj ve deşarj olması sırasında vanadyumun farklı oksidasyon

seviyelerinden dolayı çözelti renginde farklılıklar meydana gelir. Vanadyumun oksidasyon seviyelerinin görseli Şekil 3.31’de verilmiştir.



Şekil 3.31 : Sırasıyla V²⁺, V³⁺, V⁴⁺ ve V⁵⁺ çözeltilerinin görünümü

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Zar Karakterizasyonları

4.1.1 Su tutuşu, proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenlikleri

Çizelge 4.1’de Poli (arilen eter benzonitril) (PAEB35) tabanlı farklı florlanma derecelerine sahip proton geçirgen zarların temel zar özellikleri gösterilmiştir. 0, 50 ve 100% florlanmış bütün PAEB35 serisi zarların İDK’leri N212TM’den daha yüksek bir değerdedir. Bu durumun bir sonucu olarak tüm PAEB35 serisinin proton iletkenlik değerleri de N212TM’den daha yüksektir. N212TM’nin TeflonTM ana zincirine sahip olmasından dolayı daha düşük su tutuculuk özelliği gösterir. Aynı şekilde 0, 50 ve 100% florlanma derecesine bağlı olarak su tutuculuk özelliği düşmektedir. Yapıdaki flor miktarının artması zarlara daha fazla hidrofobik özellik kazandırmaktadır. Ek olarak tüm PAEB35 serisinin VO²⁺ geçirgenliği N212TM zarından daha düşük olup bu duruma bağlı olarak tüm PAEB35 serisinin seçiciliği N212TM zarından daha yüksektir.

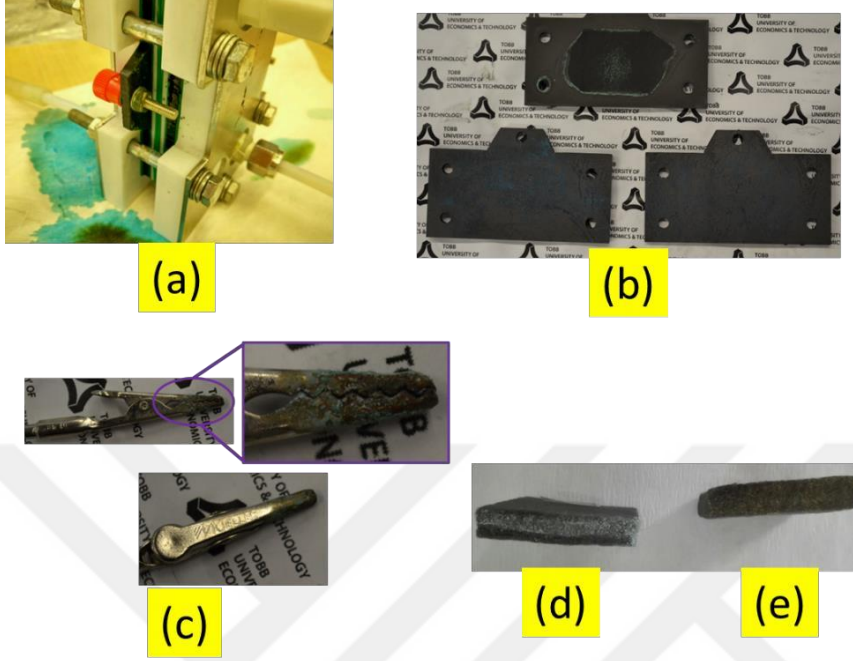
Çizelge 4.1 PAEB35 serisi ve N212TM’nin temel zar özellikleri.

Zar	İDK (mequiv g ⁻¹)	Proton İletkenliği (mS cm ⁻¹)	Su Tutuşu (wt.%)	VO ²⁺ Geçirgenliği (m ² s ⁻¹)	Seçicilik S (s m ⁻³)
PAEB35	1.86	77	39	4.3x10 ⁻¹³	1.79x10 ⁺¹³
PAEB35 50F	1.54	64	30	3.2x10 ⁻¹³	2.0x10 ⁺¹³
6F100PAEB35	1.31	56	22	1.0x10 ⁻¹³	5.6x10 ⁺¹³
N212	0.48	40	28	1.3x10 ⁻¹²	3.07x10 ⁺¹²

4.1.2 Akım toplayıcı plakaların ve keçelerin karakterizasyonları

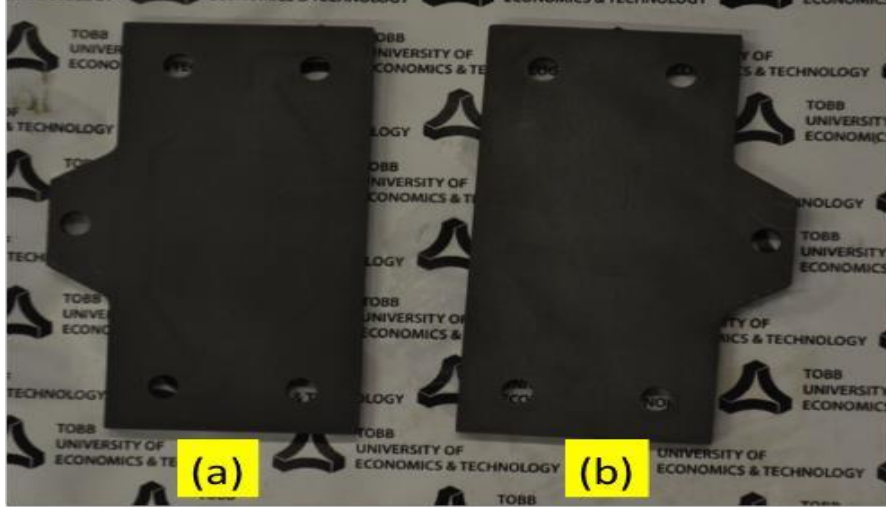
Yoğunluğu az olan grafit plaka çok fazla sülfürik asit içinde çözülmüş vanadyum çözeltisi emdiğinden ötürü zamanla konnektörler, grafit plakalar ve keçe üzerinde ciddi miktarda korozyon meydana gelmiştir (Şekil 4.1). Oluşan korozyonun elektriksel iletkenliği olumsuz etkilediği görülmüştür. Korozyona uğramış parçaların fotoğrafları Şekil 4.1’de görülmektedir. Dolayısıyla yüksek yoğunluklu grafit malzemelerin (zahiri özgül ağırlığı 1,5 dan büyük) kullanılması ve hatta bu malzemelerin ülkemizde

üretilmesi konusunda çalışmalar yapılması batarya teknolojileri konularında yapılan çalışmalar ve geliştirilecek ürünler açısından oldukça önemlidir.



Şekil 4.1 : (a) Konnektör üzerinde oluşan korozyon (b) Grafit üzerinde oluşan korozyon (c) Krokodil üzerinde oluşan korozyon (d) Anot tarafındaki keçe (e) Katot tarafındaki keçe

Yoğunluğu yüksek olan grafit plakalar uzun süreli kullanımlar için uygundur. Deney sonrası yoğunluğu yüksek olan grafit plakalarda elektriksel iletkenliği azaltan veya kütle kaybına yol açan herhangi bir korozyon belirtisi gözlemlenmemiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : (a) 50 döngü sonrası ve (b) Deney öncesi yoğunluğu yüksek olan grafit plaka

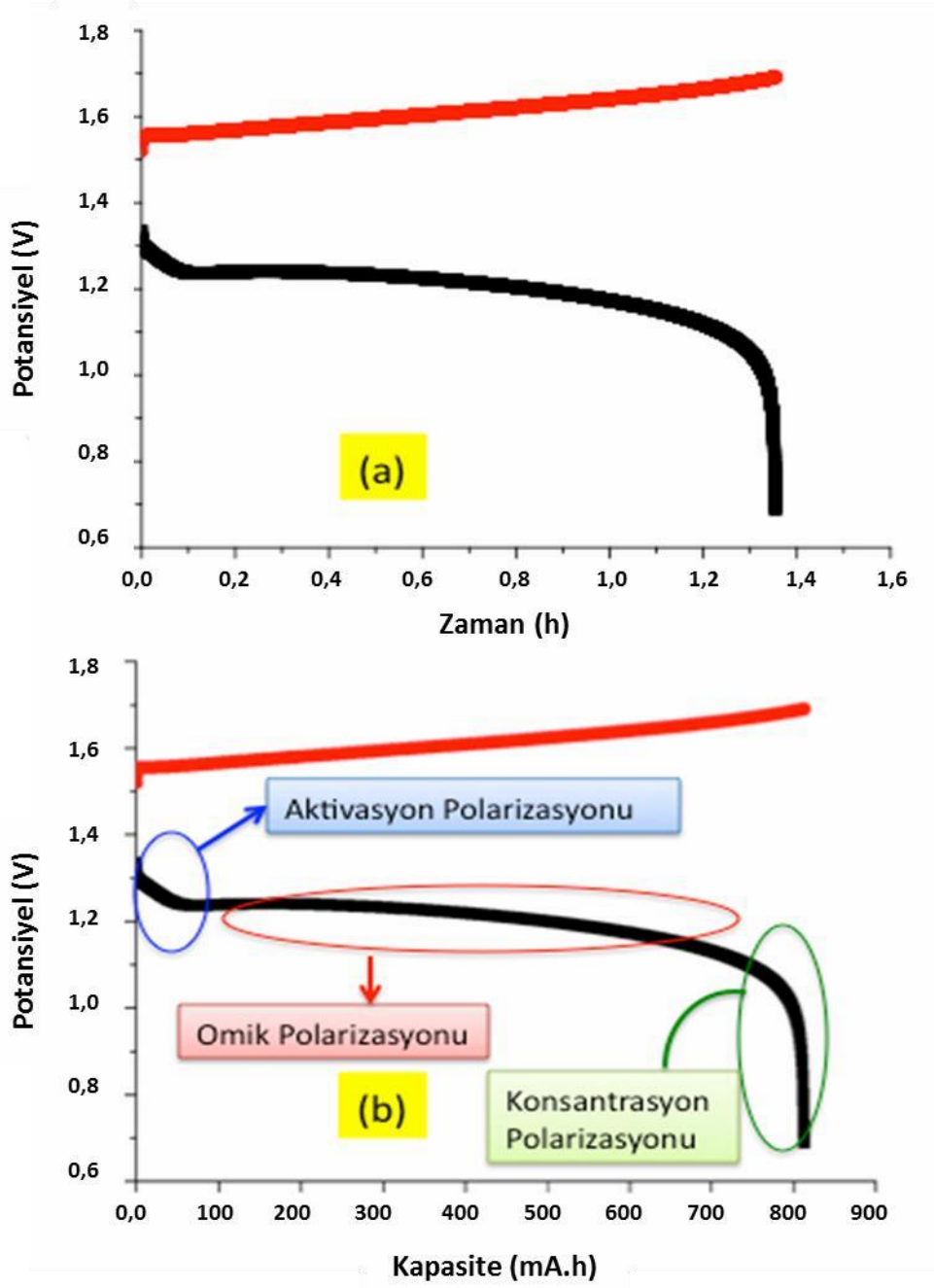
4.1.3 Tipik bir şarj-deşarj eğrisinin incelenmesi

Bu eğrilerde tipik olarak üç bölge mevcuttur (Şekil 4.3). Bunlar aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon bölgeleridir. Aktivasyon polarizasyon bölgesi reaksiyonun (vanadyum indirgenme ve yükseltgenme) gerçekleşmesi için gerekli enerji bariyerinin aşılması için gerekli kaybı anlatmaktadır. Tüm potansiyelden bir diğer kayıp ikinci bölgede gerçekleşir. Bu kayıba da ohmik polarizasyon denir. Ohmik polarizasyonun kaybı tüm hücre bileşenlerin elektriksel dirençleri, bileşenler arasındaki arayüz elektriksel direnç ve zarın iyonik direncidir. Bunlardan zarın göstermiş olduğu iyonik direnç (düşük proton iletkenliği) en büyük kayıp sebebidir.

Son olarak üçüncü bölgede konsantrasyon polarizasyonu olur. Bu bölgede artan reaksiyon hızına yetecek girenler ve ürünler transfer edilememektedir. Dolayısıyla akım limitlenir ve reaksiyon sonlanır. Tüm hücre performansının iyi olması amacı ile bu kayıpların azaltılması önemlidir.

Birinci bölgedeki kayıp daha çok kullanılan yakıt tipi ve akım yoğunluğu (düşük akım yoğunluğu bölgesi) ile ilgilidir. İkinci bölgedeki kayıp büyüklüğü bu bölgedeki doğrunun eğimi ile anlaşılabilir. Eğim ne kadar büyük ise kayıp o kadar fazladır. Dolayısıyla bu kayıp metalik seviyede iletken malzemelerin kullanımı ve yüksek proton iletken malzeme kullanımı ve aynı zamanda etkin bir sıkıştırma (ara yüz dirençlerinin düşürülmesi) ile en aza indirilebilir. Üçüncü bölgedeki kayıp yani akımın

limitlenmesi daha çok zarin proton iletkenliği performansına ve hücre dizaynına (kütle transferini kolaylaştıran) bağlıdır.

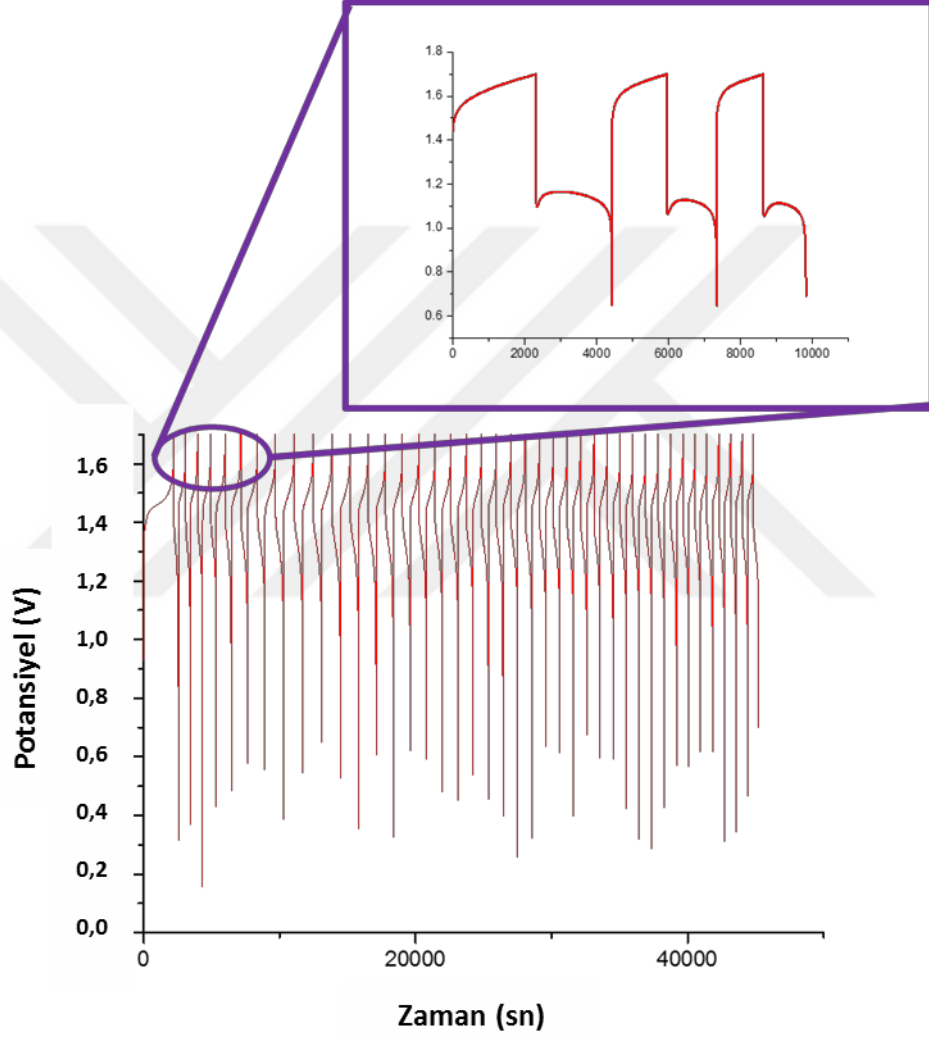


şekil 4.3 : (a) Zaman-Potansiyel, (b) Kapasite-Potansiyel şarj-deşarj grafiği

4.1.4 Döngü testleri

Döngü testleri hücrelerin uzun süreli stabilitelelerini kontrol etmek için arka arkaya şarj ve deşarj yapılma işlemine denir. Sürekli olarak yapılan şarj ve deşarj döngüleriyle bataryanın uzun süreli kullanımında kapasite, kulombik, voltaj ve enerji

verimlerdeki değişimler bu testler sayesinde ölçülebilir. Döngü testleri süresi döngü sayısına, akım yoğunluğuna ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Örneğin, 25 döngü 1,4 M vanadyum çözeltisi kullanan bir hücre için 80 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık olarak 5-6 gün sürmektedir. Bu durum 0,5 M vanadyum çözeltisi kullanan bir hücre için ise aynı akım yoğunluğunda yaklaşık 2-3 gün sürebilmektedir. Tipik bir döngü testi Şekil 4.4’de görölmektedir.

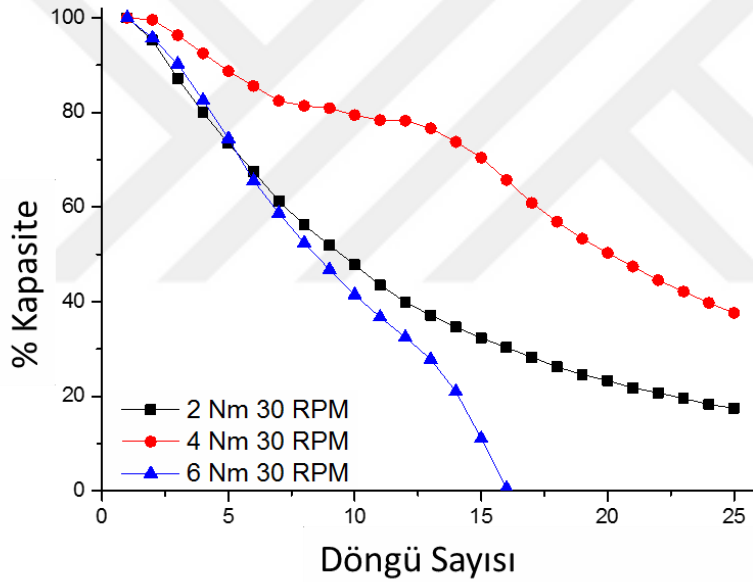


Şekil 4.4 : Tipik şarj-deşarj döngüsü (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

4.2 Performans Testleri

4.2.1 Tekli hücre

Hücrelerin performansları 25 döngü boyunca test edilmiştir. Hücre verimlerinin artırılması amacı ile hücrelerin sıkıştırılması ve akış hızları kontrollü bir şekilde değiştirilmiştir. Şekil 4.5’de görüldüğü üzere hücre çok (6 Nm) ve az (2 Nm) sıkıştırıldığında hücre performansları ciddi şekilde zarar görmüştür. 6 Nm ile sıkılan hücrenin kapasitesi 16. Döngüde sıfıra düşmüştür. Bu sıkma değerinde keçe sıkıştırma etkisi ile zarı deforme etmiştir. Öte yandan 2 Nm ile sıkılan hücrelerde ise yeterince iyi elektriksel kontak sağlanamadığından varolan kapasite hızla azalmıştır. Dolayısıyla optimum sıkıştırma değeri 4 Nm olarak belirlenmiştir.



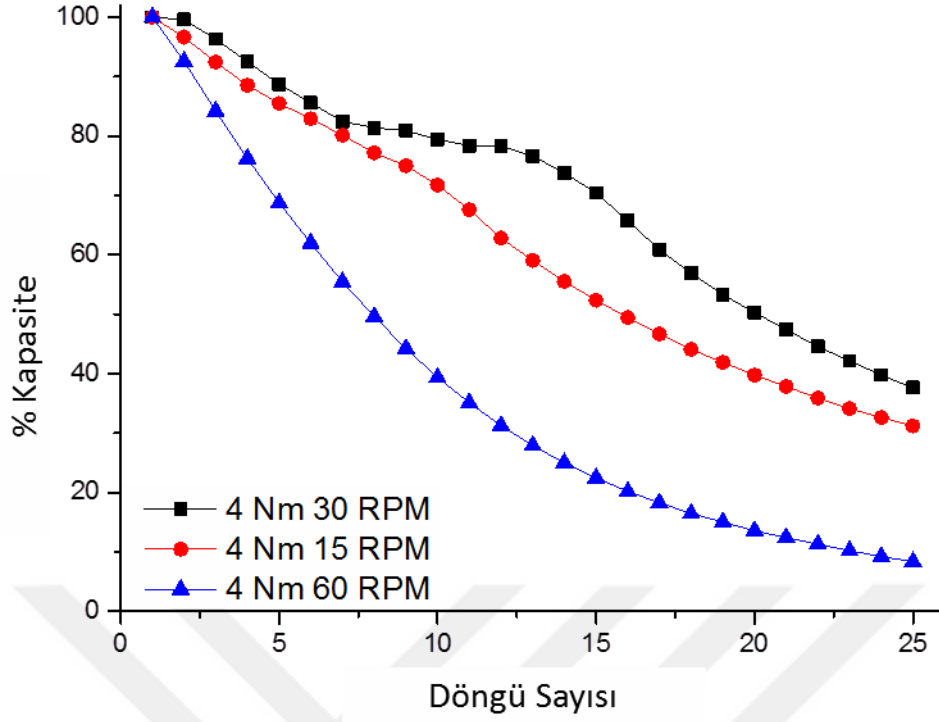
Şekil 4.5 : Sıkıştırma etkisini gösteren döngü grafiği (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

Çözelti akış hızı batarya kapasitesini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Çalışmalarımız kapsamında farklı akış hızlarında batarya kapasitesinin değişimi incelenmiştir. Kullandığımız pompa sistemi aynı mil üzerinden hem anodu hem de katodu beslemektedir. Tekli hücrede kullanılan RPM (dakikadaki döngü sayısı) değerlerine karşı gelen çözelti besleme hızları aşağıdaki tabloda (Çizelge 4.2) verilmiştir. Aynı tabloda görüldüğü üzere anot ve katotta gerçekleşen çözelti besleme hızları birbirine yakındır.

Çizelge 4.2 RPM (Dakikada Devir) Değerlerine Karşılık Gelen Elektrolit Besleme Miktarları.

Pompa Ön Kafa Toplam Hacim (mL)	Pompa Arka Kafa Toplam Hacim (mL)	RPM (Dakikadaki Döngü Sayısı)	Pompa Ön Kafa Akış Hızı (mL/min)	Pompa Arka Kafa Akış Hızı (mL/min)
33	81	30	44	41
33	81	45	66	62
33	81	60	86	82
33	81	90	132	126
Katot	Anot			

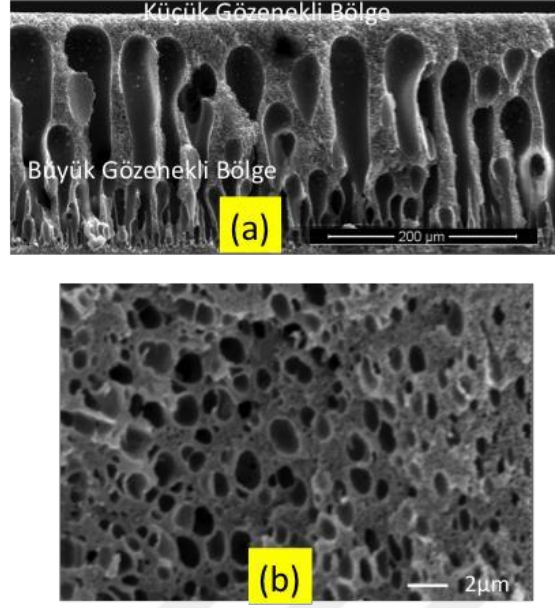
Aşağıdaki grafikte aynı şekilde sıkılan (4 Nm) bataryanın farklı çözelti besleme hızlarına karşılık gelen kapasite grafiği gösterilmektedir. Yüksek çözelti besleme hızı bataryanın kapasitesini olumlu etkileyebilir. Bunun sebebi reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli kütle transferini daha hızlı bir şekilde difüzyon tabakasına iletmesidir. Aynı zamanda yüksek çözelti besleme hızı, reaksiyonu limitleyici bir etkide bulunur. Akış hızının yüksek olması aynı zamanda karşıt yüksek pompa basıncı anlamına gelmektedir. Yüksek pompa basıncı proton geçirgen zarda daha fazla deformasyona sebep olmaktadır. Dolayısıyla, pompa basıncını dengeleyen ve yüksek besleme hızına izin veren tasarımların daha başarılı sonuçlar üreteceği beklenmektedir. Bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere hücreler 30 RPM değerinde en yüksek döngülü performansa sahiptir.



Şekil 4.6 : Çözelti besleme hızlarının kapasiteye etkisi (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

4.2.2 Kendiliğinden iletken olmayan asimetrik ve simetrik zarların hücre performansı

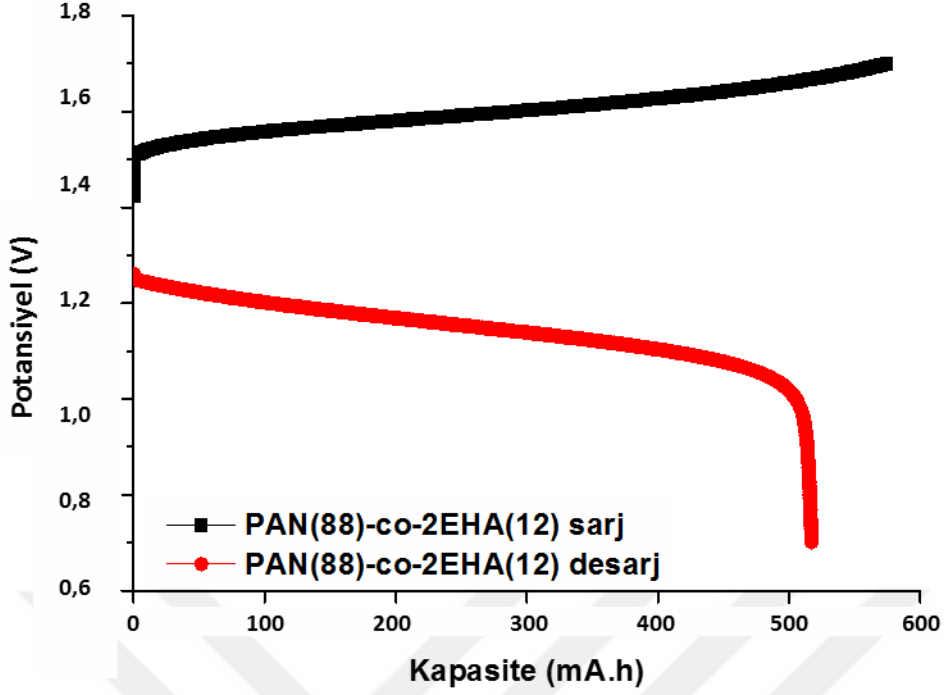
Tipik bir asimetrik zarın (SEM fotoğrafı Şekil 4.7) kalınlığı 200-250 µm arasında değişmektedir. Asimetrik zarlar çok büyük gözeneklere sahip bir bölgeye (yaklaşık 50-200µm) ve deri diye adlandırılan nispeten çok daha ince (yaklaşık 1-2 µm) bir bölgeye sahiptirler . Simetrik zarlar (Şekil 4.7 b) ise zar kalınlığı boyunca (200-250 µm) birkaç mikrometre (yaklaşık 1-3 µm) kalınlıktaki gözeneklerden meydana gelir.



Şekil 4.7 : Taramalı elektron mikroskop kesit görüntüsü (a) Asimetrik, (b) Simetrik zar

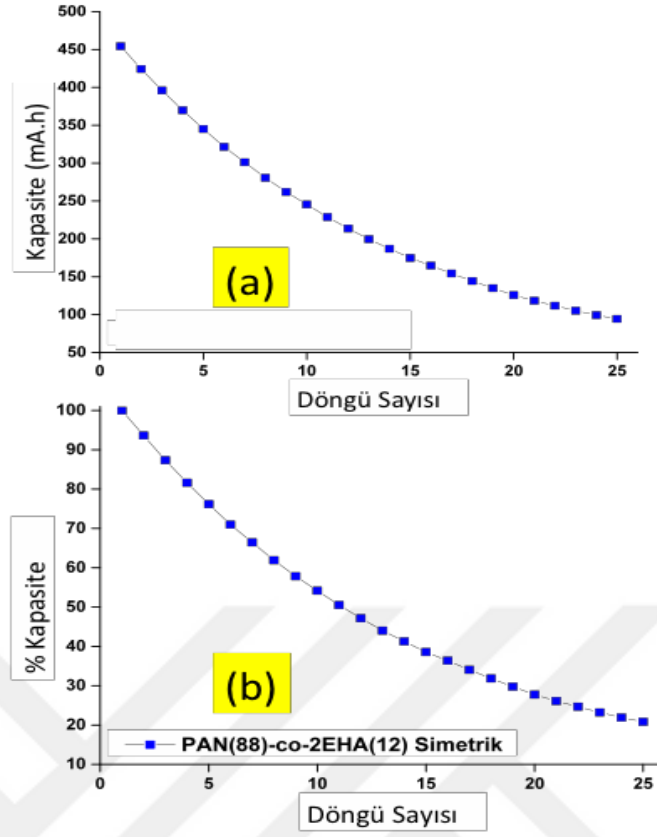
Asimetrik zarlar VRAB' lere (Vanadyum Redoks Akış Bataryası) monte edilip test edildiğinde anot ve katot haznelerindeki sıvı seviyelerinde ani bir değişim gözlenmiştir. Katottaki çözeltinin tamamı hızlı bir şekilde zardan geçerek anot tarafındaki çözeltiliye eklenmiştir. Bunun sebebi çok ince deri tabakasıdır. Bu geçişi engellemek için kalınlığın artırılması çalışmaları yapılmıştır. Kalınlık artırılmış (500 µm ye kadar) olmasına rağmen, vanadyum geçişi tam olarak engellenememiştir. Dolayısıyla ancak 40 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu sebepten dolayı bu hali ile asimetrik zarların yüksek kapasite üretmesi mümkün görünmemektedir.

Simetrik zarlar ise zar boyunca düşük gözenek boyutlarından dolayı, proton iletken olmamalarına rağmen yüksek akım yoğunluklarında (80 mA/cm²) şarj ve deşarj edilebilmektedirler (Şekil 4.8).

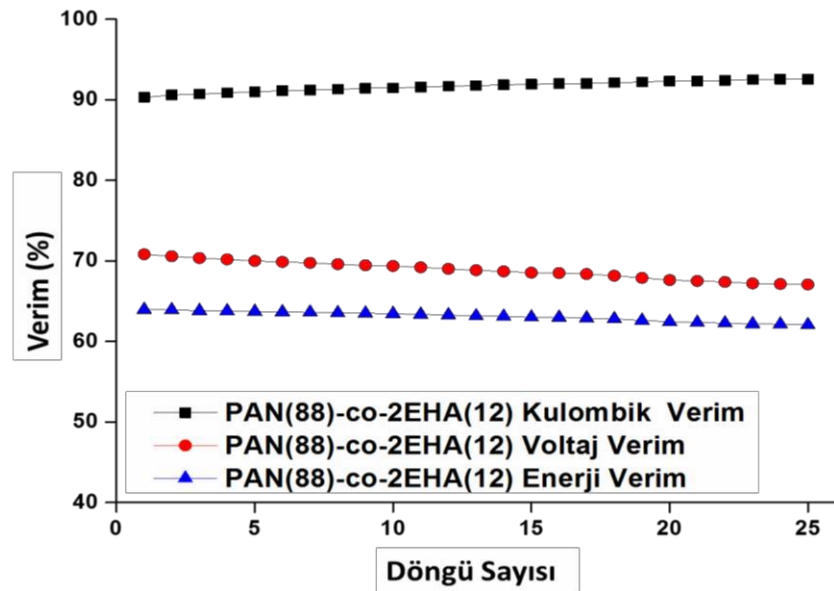


Şekil 4.8 : Simetrik zarın şarj-deşarj eğrileri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

Simetrik zar sistemi için tipik bir kapasite-döngü ve yüzde kapasite-döngü grafikleri aşağıda görülmektedir (Şekil 4.9). İlk döngü için oldukça umut vaat edici şarj-deşarj eğrileri elde edilmesine rağmen, 25 döngü sonrası kapasite % 20 'ler civarına düşmüştür. Kapasitenin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar (zar üzerine yapılan kaplamalar) devam etmektedir. Bu 25 döngü boyunca Kulombik, Voltaj ve Enerji verimi değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu değerler kendiliğinden iletken kopolimer zarlar ile üretilen hücrelerin gösterdiği değerlerden nispeten küçük olmasına rağmen, 25 döngü boyunca oldukça kararlı verimler gözlemlenmiştir.

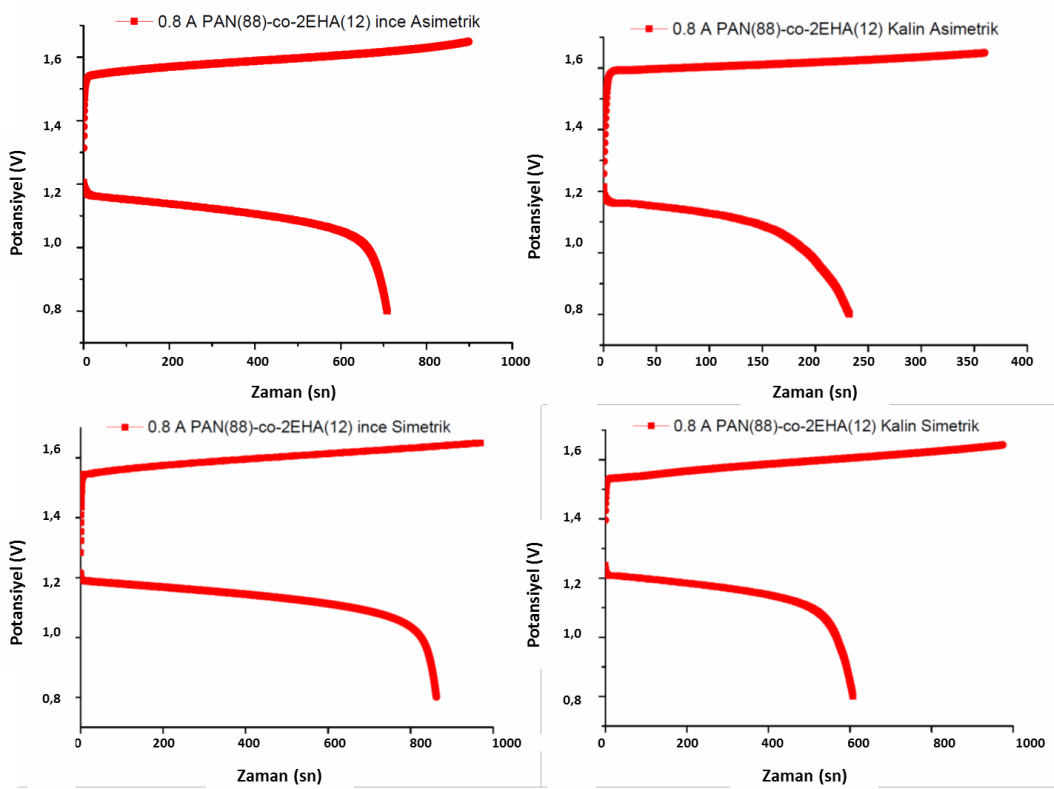


Şekil 4.9 : Simetrik zarın (Poli akrilonitril-ko-2 etil heksil akrilat) kapasite-döngü ve yüzde kapasite döngü grafikleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)



Şekil 4.10 : Hücrenin 25 döngü boyunca kulombik, voltaj ve enerji verimleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

Nomex™ marka kağıtlara PAN(88)-co-2EHA(12) polimerinin sıvı çözeltisi bir fırça yardımıyla kağıtlara boyanıp farklı kalınlıklarda alternatif zarlar üretilmiştir. Bu zarların hücre performansları test edilmiştir. Bu zarlara ait hücre performansları Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Zarların başarılı bir şekilde VARB’ında kullanılmıştır lakin zarların kanal boyutları büyük olduğundan dolayı yarı hücreler arasında elektrolitin çapraz geçişi gerçekleştiğinden kapasiteler oldukça düşük kalmıştır. Kanal boyutlarıyla, zar kalınlıklarıyla veya alternative kaplama yöntemleriyle zarların performansı artırılabilir. Sonuçlar maliyeti oldukça düşük bu zarların başarılı bir şekilde VARB’ında kullanılabilir potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

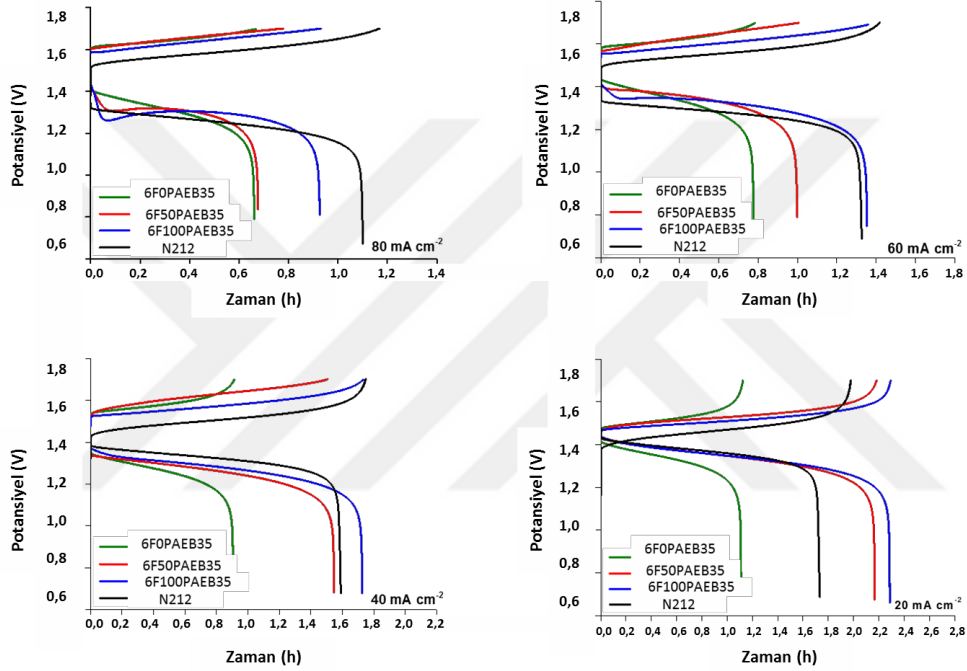


Şekil 4.11 : Kağıda emdirilmiş PAN(88)-co-2EHA(12) polimerinin şarj-deşarj grafikleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

4.2.3 PAEB35 serisi zarların hücre performansları

Şekil 4.12’de Poli (arilen eter benzonitril) tabanlı 0, 50 ve 100 florlanma derecelerine sahip proton geçirgen zarların şarj-deşarj garifiği gösterilmektedir. Yüksek akım yoğunluklarına çıktıkça ohmik polarizasyon nedeniyle şarj-deşarj süreleri arasında

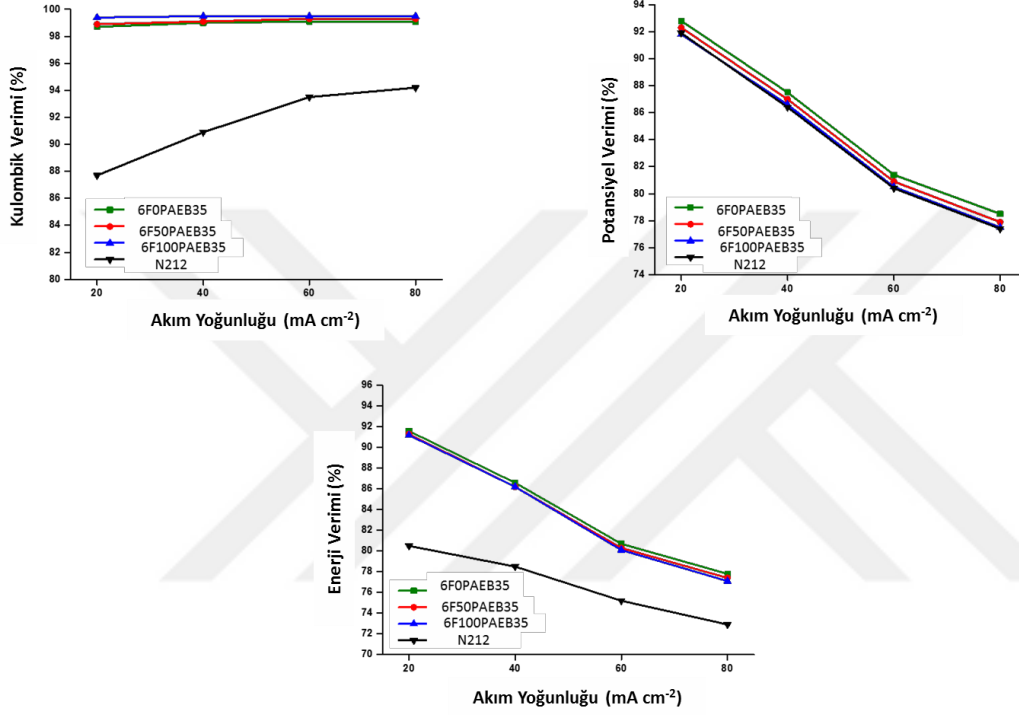
fark oluşmuştur. Bu durumun sebebi ohmik polarizasyonun yüksek akım yoğunluklarında daha baskın olmasından dolayı hücrenin alt ve üst voltaj limitlerine daha hızlı ulaşmasıdır. Sonuçlardaki genel eğilim, florlanma derecesinin artmasıyla birlikte tüm akım yoğunlukları için deşarj süresi de artmıştır. Bu durumun sebebi vanadyum geçirgenliğinin florlanma derecesinin artmasıyla ters orantılı olarak düşmesidir. Düşük vanadyum geçirgenliği daha fazla aktif elektrolitin şarj ve deşarj olmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.12 : 0, 50 ve 100 florlanmış Poli(arilen eter benzonitril) vanadyum redoks akış bataryalarının 80 mA cm^{-2} , 60 mA cm^{-2} , 40 mA cm^{-2} ve 80 mA cm^{-2} akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj grafikleri.

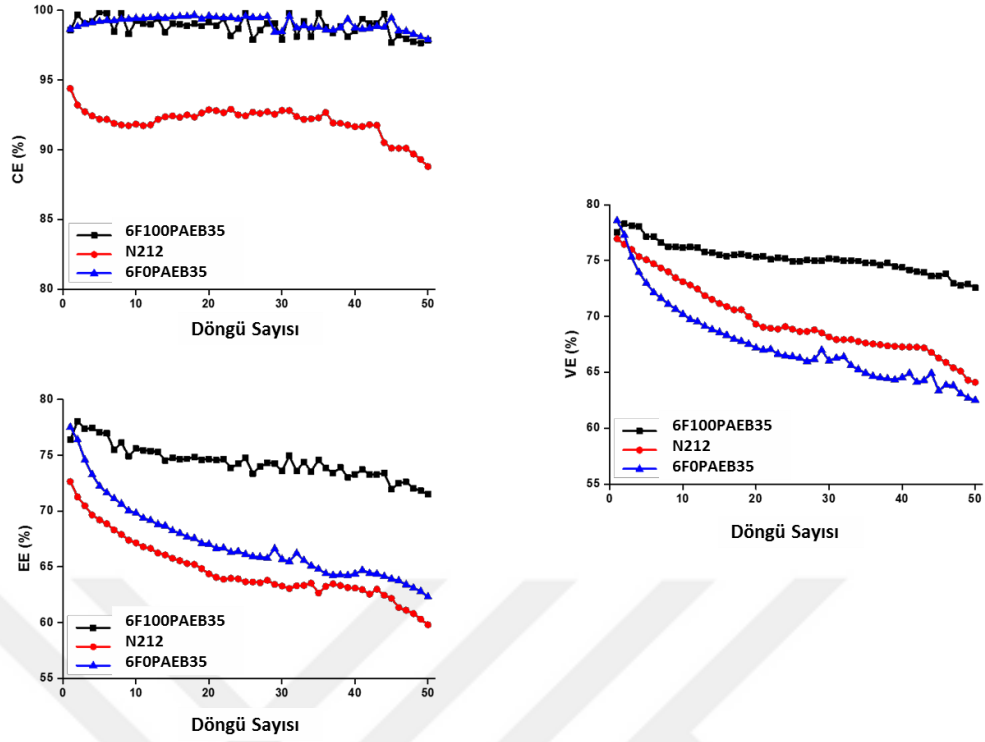
Şekil 4.13’de zarların farklı akım yoğunluklarındaki CE, VE ve EE değerleri gösterilmiştir. PAEB35 serisi ve N212TM zarlarının VARB’larındaki performanslarının ölçümü CE, VE ve EE olarak adlandırılan üç farklı verim hesabıyla ilişkilendirilir. CE elektronların yarı hücreler arasındaki transferlerinin ne kadar iyi olduğunu tanımlayan verim hesabıdır. Yan tepkimeler ve çapraz geçişlerden kaynaklı sorunları da içeren bir verim analizidir. PAEB35 serisi zarların artan florlanma derecelerine bağlı olarak azalan vanadyum geçirgenliğinden ötürü CE’leri yüksek çıkmıştır. Ayrıca tüm PAEB35 serisi zarların kulombik verimleri N212TM zarından

daha yüksektir. Tüm PAEB35 serisi zarların VE değerleri florlanma derecesinin artmasına rağmen belirgin bir artış yada düşüş göstermemiştir. EE verimi CE ve VE'nin bir çarpımı olarak enerji çıkışının enerji girişine bir oranı olarak tanımlanarak VRAB'nin tüm verimini göstermektedir. Yüksek kulombik verimden dolayı tüm PAEB35 serisi zarların N212TM zarından daha yüksek EE değerine sahip olduğu bulunmuştur.



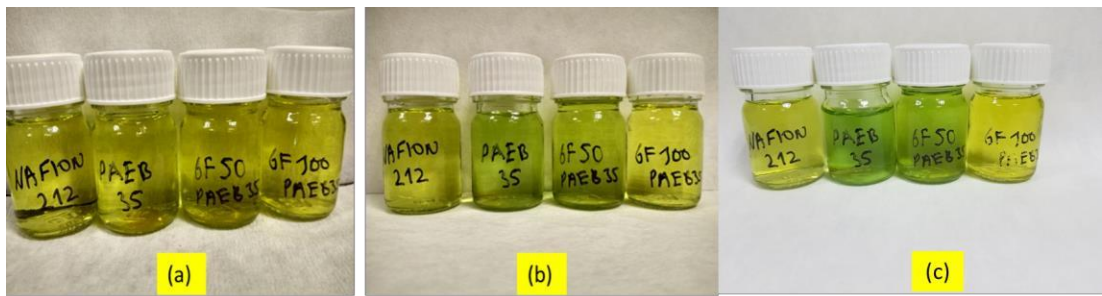
Şekil 4.13 : Kullanılan zarların farklı akım yoğunluklarındaki CE, VE ve EE değerleri

Şekil 4.14'te CE, VE ve EE değerlerin döngü testleri sonucunda nasıl değiştikleri gösterilmiştir. 50 döngülük şarj-deşarj testlerinin sonucunda CE değeri PAEB35 ve 6F100PAEB35 için sabit kalırken N212TM zarının CE değeri zamanla düşmektedir. Bunun sebebi vanadyum geçirgenliğinin yüksek olmasıdır. VE değerleri PAEB35 ve N212TM için sert bir düşüş gözlenirken 6F100PAEB35 diğer zarlara nazaran çok daha az bir düşüş sergilemiştir. EE değerleri için PAEB35 ve N212TM'nin sert VE düşüşünden dolayı düşmekte fakat 6F100PAEB35 çok daha stabil kalmaktadır.



Şekil 4.14 : PAEB35, 6F100PAEB35 ve N212TM'nin 50 döngüde CE, VE ve EE değerleri değişimi

Şekil 4.15'te PAEB35 serisi zarların vanadyum çözeltisi içerisindeki stabilite test edilmesi amacıyla zarlar 0.1 M V⁺⁵ çözeltisi içinde bekletilmiştir. 4 ay sonunda V⁺⁵'in zarı oksitlemesi sonucunda renklerde değişiklik meydana gelmiştir. Yapıdaki florun artmasının dayanıklılığı arttıracığı gösterilmiştir.

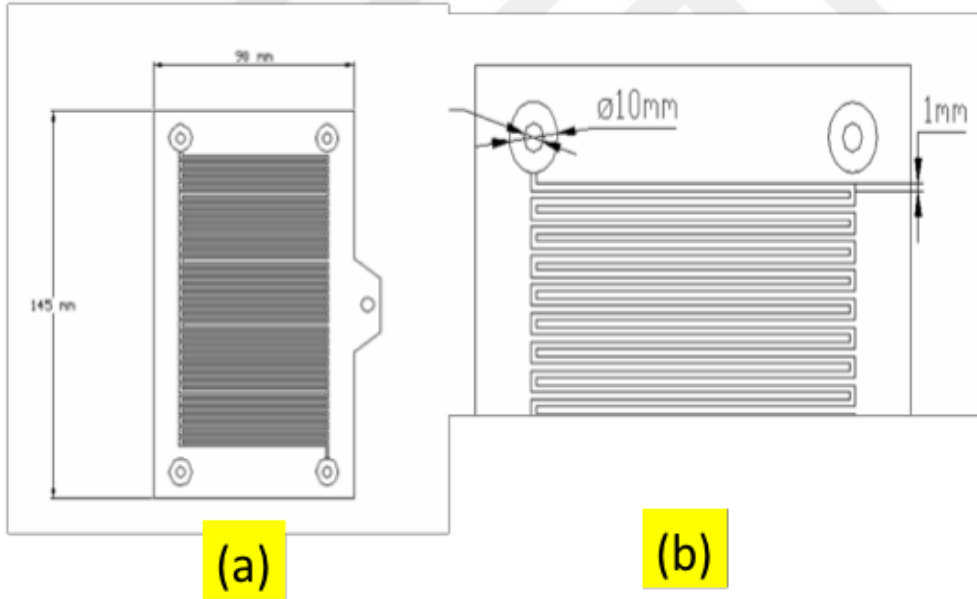


Şekil 4.15 : PAEB serisi proton geçirgen zarların (a) Başlangıç (b) 4 ay sonra (c)10 ay sonra görüntüsü

4.2.4 Kanallı yapıya sahip tekli hücrenin ve yığın yapısının üretilmesi ve test edilmesi

Bir önceki tasarım keçeli yapıya sahip olup grafit plaka kanal içermemektedir. Kanallı yapıda ise keçe yerine yaklaşık 250 μm kalınlığında karbon kağıt kullanılmıştır. Sistem detaylı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır.

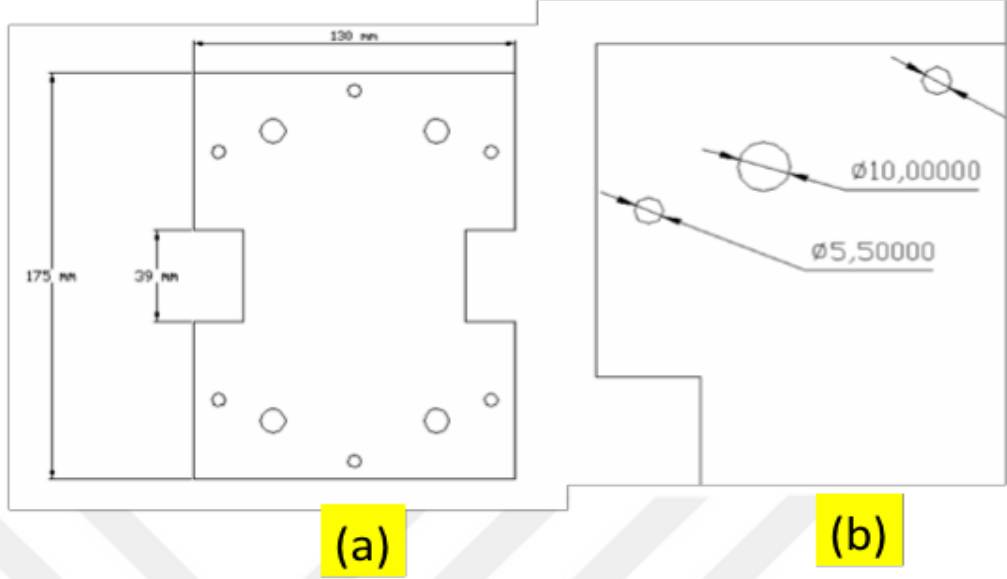
Grafit plakalar 5 mm kalınlığa, 90 mm genişliğe ve 145 mm yüksekliğe sahiptirler. Grafit plakaların iç bölgelerinde 80 mm x 120 mm lik aktif alan içerisine açılmış 1 mm derinliğe ve 1 mm çapa sahip akış kanalları bulunmaktadır. Akış kanalları, yatay düzleme paralel olmak koşulu ile 1 mm aralıklarla aktif alan içine yerleştirilmiştir. Kanallar CNC yöntemiyle grafitler üstüne işlenmiş ve temel yapı oluşturulmuştur. Çözelti akışını kolaylaştırmak ve daha kontrollü olarak hücrenin içine girişini sağlamak için ise giriş delikleri dış çapı 10 mm, iç çapı 3 mm olacak şekilde kademeli olarak işlenmiştir. Elde edilen kanallı grafit plakanın şematik gösterimi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : (a) Kanallı grafit yapının, (b) Giriş deliklerinin ve kanalların şematik gösterimi.

Oluşturulacak hücrenin bütünlüğünün sağlanması için 15 mm kalınlığında, 175 mm yüksekliğinde ve 130 mm genişliğinde alüminyum destek üniteleri üretilmiştir. Üretilen destek ünitelerinin şekli, timsah konektörlerin grafit plakalara bağlanmasını

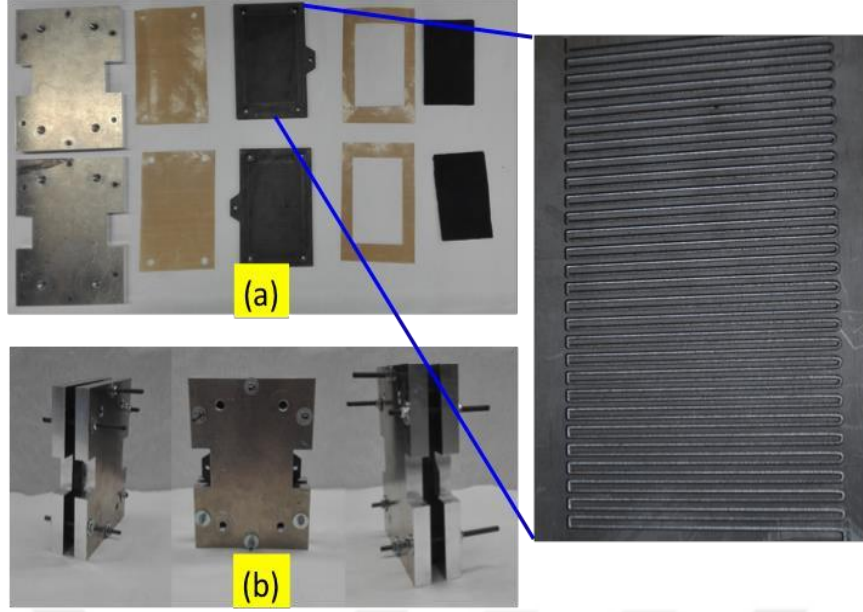
kolaylaştırmak için “T” harfine benzer olarak üretilmiştir. Üretilen destek ünitesinin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 : (a) Destek ünitesinin, (b) Destek ünitesi üzerine açılan girişlerin şematik gösterimi.

Şekil 4.17’de görüldüğü biçimi ile belirtilen boyutlarda 4 adet 10 mm çapında, 6 adet 5,5 mm çapında giriş delikleri açılmıştır. Bu girişlerden 10 mm çapa sahip olan girişler pompalar aracılığı ile sisteme gönderilen çözeltinin hücreye girişi esnasında görev alırken, 5,5 mm çapa sahip olan girişler hücre bütünlüğünü korumak için kullanılan somun başlı civataların girişi için kullanılmıştır.

Grafit plakalar ve destek ünitesi üzerine açılan ve çözeltinin girişi için tasarlanan boşluklar eş merkezli olarak tasarlanmış ve hücrenin montajı sırasında bu durumun korunmasına dikkat edilmiştir. Kanallı grafit yapısına sahip tekli hücrede, standart hücrelerde kullanılan karbon keçeler yerine, yine karbon yapıda olan 0,2 mm kalınlığa sahip kâğıtlar kullanılmış, kullanılan çözeltinin de hücre dışına sızmasını engellemek için teflon levhalar kullanılarak hücre bütünlüğü korunmuştur. Proton geçirgen zarların da hazırlanmasıyla kanallı grafit yapıya sahip tekli hücrenin tüm bileşenleri tamamlanmış ve hücre kurulum ve testlerin yapılması için hazır konuma getirilmiştir. Kanallı grafit yapıya sahip tekli hücrenin bütün bileşenleri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 : (a) Kanallı grafit yapıya sahip tekli hücre bileşenleri, (b) Monte edilmiş kanallı grafit yapıya sahip tekli hücrenin farklı açılardan görüntüsü

Peristaltik pompa yardımıyla sisteme beslenen yakıt hızının, sistemin devamlılığı ve bağlantı elemanlarının sağlıklı çalışması açısından bulunması gereken optimum değerini belirlemek amacıyla sistemden saf su geçirilerek sıvı akış hızları hücre sisteme entegre iken ve değilken ölçülerek, kanallı yapıların taşıyabileceği en uygun akış değeri hesaplanmıştır. Bu ölçümler esnasında elde edilen değerler aşağıdaki tabloda (Çizelge 4.3) verilmiştir.

Çizelge 4.3 Değişen devir sayısına göre ölçülen akış hız değerleri.

RPM	Hücre Takılı Değilken Sıvı Akış Hızı (ml/s)	Hücrede Takılıyken Ölçülen Sıvı Akış Hızı (ml/s)
10	0.33	0.91
15	0.47	1.31
30	0.95	2.65
60	1.86	5.18

Yapılan ölçümler sırasında peristaltik pompaların dakikada yaptıkları farklı devir sayılarının, çözeltinin hücre dışından ve hücreden geçerken oluşturduğu sıvı akış hızlarına olan etkileri dereceli silindir kullanılarak birim zamanda akan sıvı miktarları

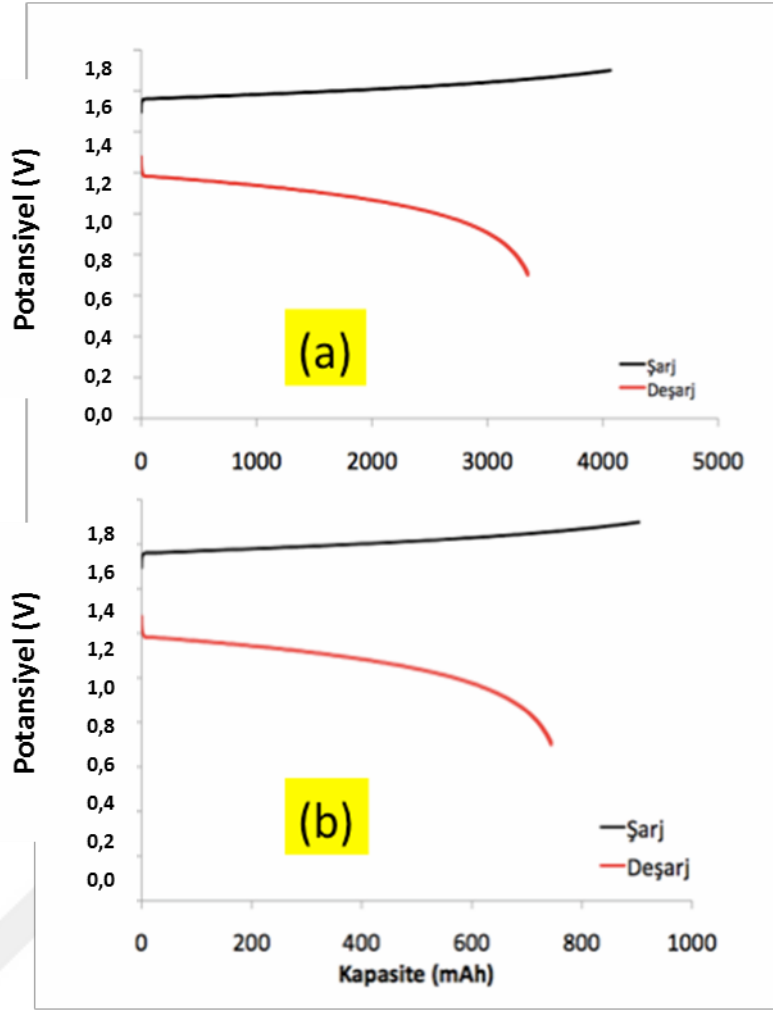
göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca aktif alan içerisindeki toplam kanal hacmi yaklaşık 3,66 ml olarak hesaplanmış ve kanal akış hızlarının optimizasyonu yapılarak en uygun döngü değerleri aralığı hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 Kanal hacmin bağlı olarak en uygun akış hızının belirlenmesi.

Toplam Kanal Hacmi	3,66 mL	
Hücrede İstenilen Hız(ml/sn)	0,73	(hücre döngüsü 5 sn)
Optimal RPM	8	(hücre döngüsü 5 sn)
Hücrede İstenilen Hız(ml/sn)	0,37	(hücre döngüsü 10 sn)
Optimal RPM	4	(hücre döngüsü 10 sn)

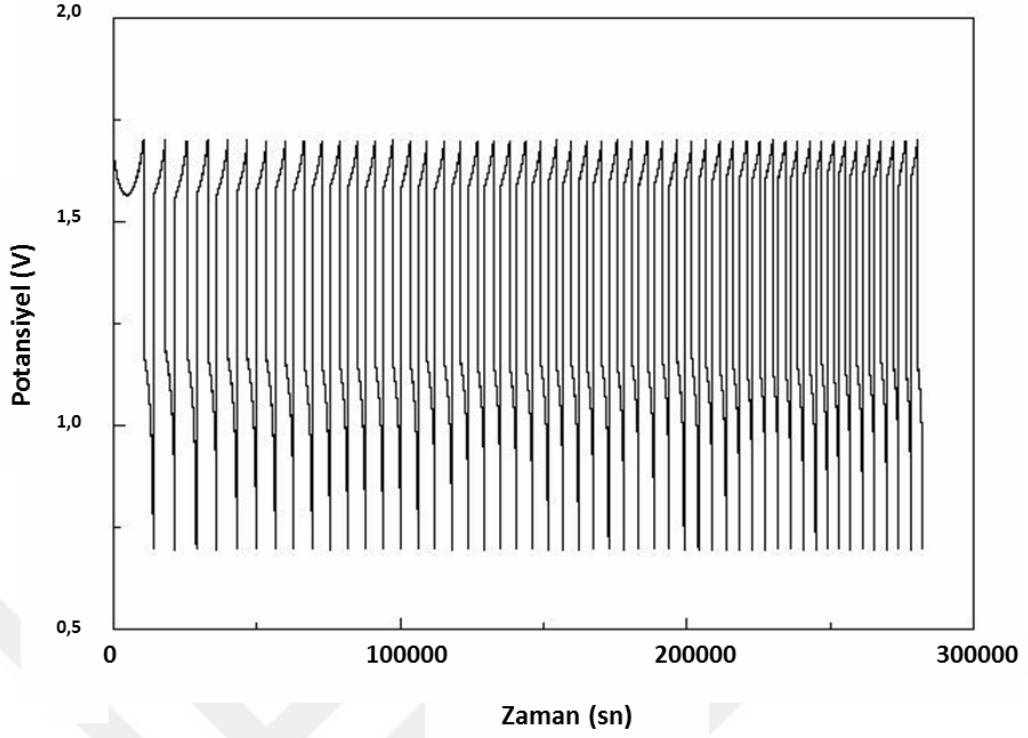
Akış hızının hücre içindeki değerinin hücre içindeki reaksiyon hızına da etkileri göz önünde bulundurularak pompaların döngü hızlarının dakikada 4 ile 8 devir arasında olması gerekli görülmüştür. Döngü hızının 4 RPM, 5 RPM olduğunda yeterli hızda tepkime sağlanamamış ve hücrenin şarj işlemine başlamadığı gözlemlenmiştir. Döngü sayısı artırılarak 8 RPM'e ulaşılmış ve hücrenin dengeli bir şekilde şarj işlemine başladığı gözlemlenmiştir.

Kanallı yapıya ait şarj-deşarj eğrilerinin zamana ve kapasiteye bağlı grafikleri aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 4.19). Kanallı yapılar ile 80 mA/cm² yoğunluğunda çalışan hücreler üretilmiştir.



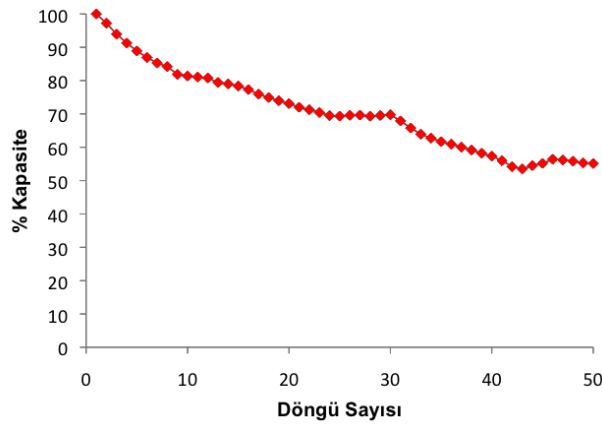
Şekil 4.19 : Kanallı yapıya sahip hücrelerin şarj-deşarj grafikleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²) (a) Voltaj-Zaman, (b) Voltaj-Kapasite

Kanallı yapıya sahip hücreler 50 döngü boyunca test edilmişlerdir. Bu test yaklaşık 80 saat sürmüştür. Aşağıda bu testin ekran görüntüsü verilmiştir (Şekil 4.20).



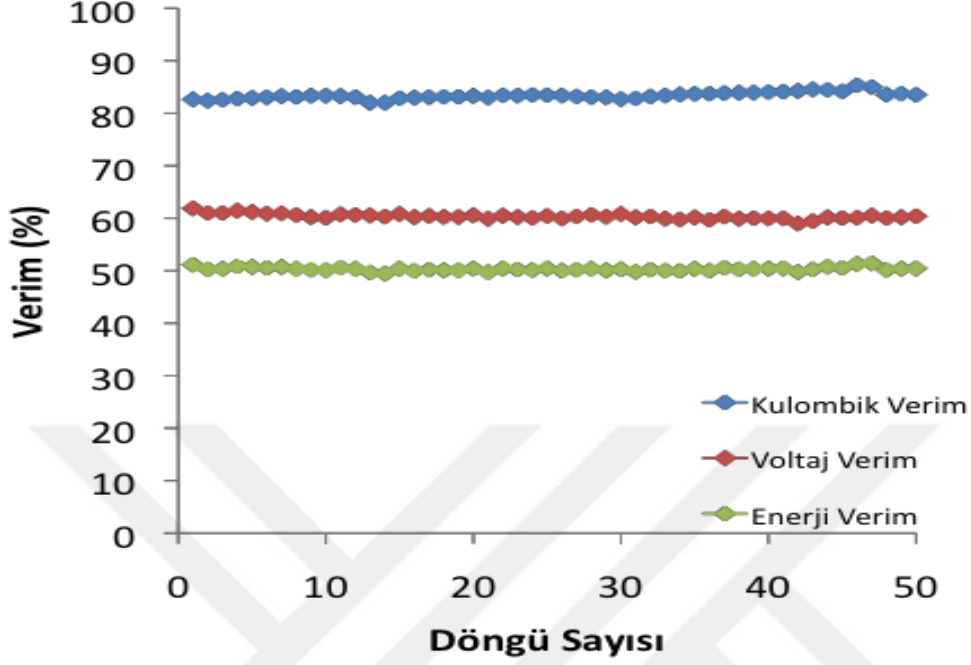
Şekil 4.20 : Kanallı hücrelerin 50 döngü boyunca test edilmesi (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

Kanallı hücreler 50 döngü sonunda kalana kapasite % 55 civarındadır (Şekil 4.21). 50 döngü sonunda bu kapasiteler ulaşmak kararlı hücre üretmek açısından oldukça önemlidir. Bu proje kapsamında hedeflenen değer üzerindedir.



Şekil 4.21 : Kanallı hücrelerin 50 döngü boyunca yüzde kapasite değerleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

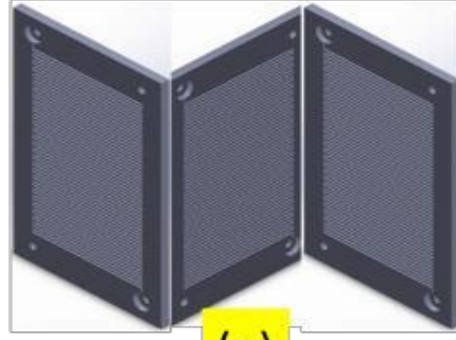
Kanallı yapılarda gözlemlenen kulombik, voltaj ve enerji verimi değerleri aşağıdaki şekilde verilmiştir. Oldukça kararlı hücrelerin üretildiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.22).



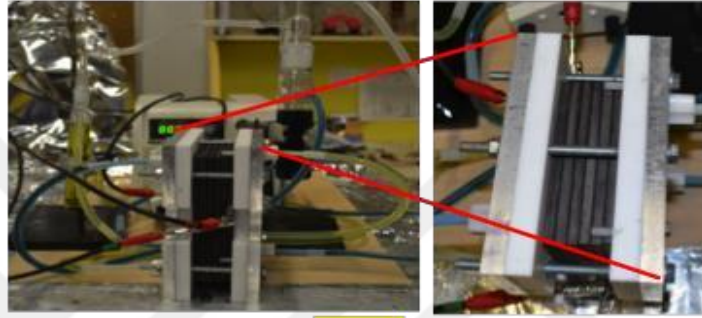
Şekil 4.22 : Kanallı yapıya sahip hücrelerin 50 döngü boyunca verim değerleri (Akım yoğunluğu 80 mA/cm²)

Kanallı yapıya sahip yığın yapısının üretilmesi için tekli hücre kurulumunda kullanılan kanallı grafit yapılar referans alınarak kanal yapılarının ve çözelti giriş boşluklarının boyutları sabit tutularak her iki yüze de CNC işleme yöntemi ile kanal açılmış 4 adet çift yönlü kanallı grafit plakalar üretilmiştir. Yığın yapısı 5 adet tekli hücrenin seri olarak bağlanmasıyla elde edilmiştir. Bu sebeple başlangıç ve bitiş grafit levhaları dışındaki levhaların her iki yüzüne de kanallar işlenmiştir.

Çözelti giriş ve çıkış boşluklarının zıt köşelere konumlandırılmasıyla bir ardışık iki hücre arasındaki kısa devre oluşumu engellenmiş ve çözeltinin bir hücreden diğerine sağlıklı bir şekilde iletilmesi sağlanmıştır. Her iki yüzüne de kanal açılmış grafit yapıların şematik görünümü ve kurulan yığın yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 4.23)



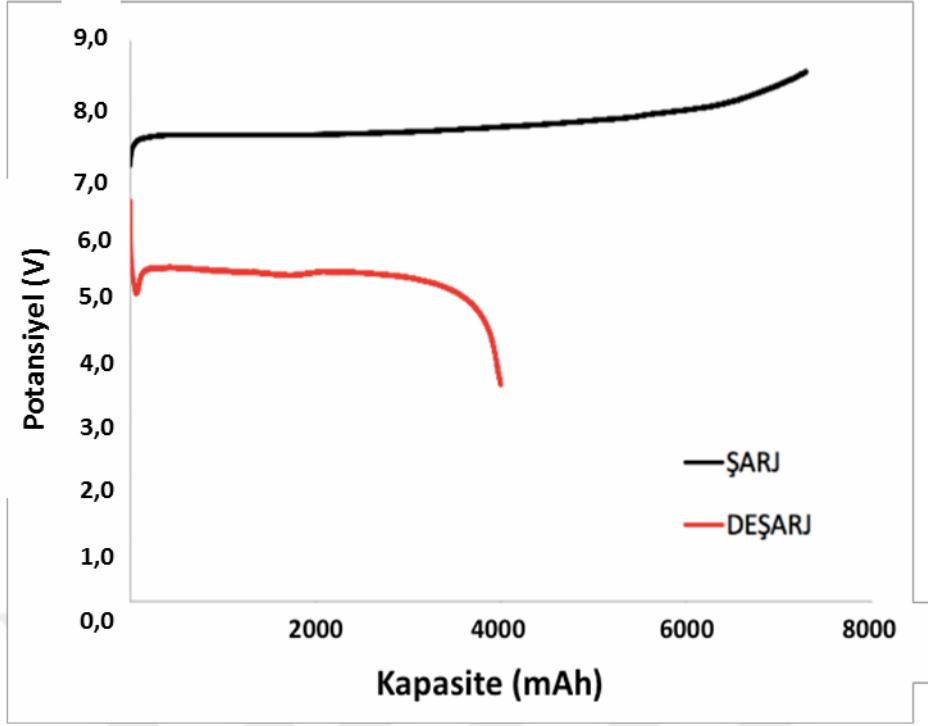
(a)



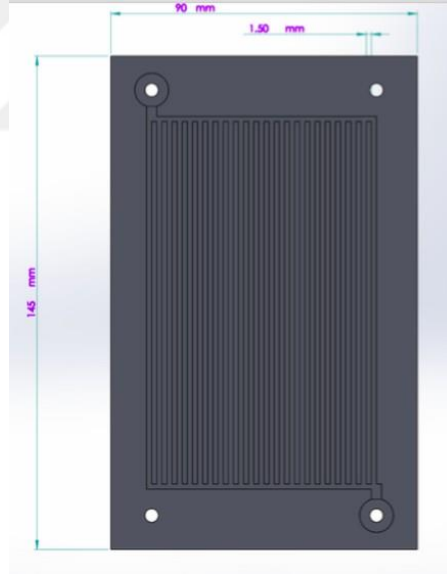
(b)

Şekil 4.23 : (a) Çift yönlü ve kanallı grafit plakaların +45 ve -45 yönlü perspektif görüntüleri, (b) Kurulan yığın yapısı

Bu yığına ait şarj-deşarj eğrisi aşağıda görülmektedir (Şekil 4.24). Şekilde görüldüğü üzere Kulombik verim oldukça düşüktür (yaklaşık% 60). Bu değerlerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Daha fazla çözeltinin reaksiyona sokulması gerektiği anlaşılmıştır. Bunun da kanal geometrisinin değiştirilmesi ile yapılabileceği anlaşılmıştır. Yeni kanal geometrisi daha geniş olacak (1.5 mmx1.5 mm) ve dönüşler içermeyecektir (Şekil 4.25). Bu yeni geometri ile daha fazla çözeltinin tepkimeye girmesi ve tepkime hızının arttırılmasının sağlanması planlanmaktadır.



Şekil 4.24 : Kanallı yığın yapısının şarj-deşarj eğrisi



Şekil 4.25 : Dönüşsüz düz kanallı derin grafit plaka dizaynı

5. DEĞERLENDİRMELER

Kopolimerler (kendiliğinden iletken olan ve olmayan) başarılı bir şekilde üretilmiş ve akış bataryası için zarlara çevrilmişlerdir. Kendiliğinden iletken olan kopolimerlerin temel özellikleri (iyon değiştirme kapasitesi, su tutuşu, vanadyum geçirgenlikleri, proton iletkenlikleri vb.) saptanmıştır. Genel olarak, bu zarlarda sülfonlama dereceleri arttığında proton iletkenlikleri de artmıştır. Ancak bu durum zarların vanadyum geçirgenliklerinin de artmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla yüzde 35 mol sülfonlama derecesine sahip zarların akış bataryaları için daha uygun oldukları saptanmıştır. Zar kalınlıkları ticari zar olan Nafion™ ile karşılaştırıldığından yaklaşık olarak 50 mikro metre olarak seçilmiştir (Nafion 212 'nin kalınlığı yaklaşık olarak 50 mikro metredir.)

Kendiliğinden iletken olmayan zarlarda ise, asimetric olan zarların akış bataryalarına uygun olmadığı saptanmıştır. Çünkü bu zarlarda büyük gözenek boyutları ve ince deri tabakası mevcuttur. Simetric zarlar (gözenek boyutları küçük ve zar boyunca homejen bir dağılıma sahip) daha başarılı olmuşlardır. Bu zarların da en büyük problemi ise yüksek vanadyum geçirgenlikleridir. Bu durumun değiştirilmesi için zar üzerine morfolojiyi kontrol edebilen kaplamaların yapılması planlanmaktadır. Bu kaplamalar sayesinde eğer vanadyum geçirgenlikleri kontrol edilebilirse, yüksek performansı zarların üretilmesi mümkün olabilecektir.

Bir diğer konu hücre ve yığın yapıları için doğru malzemelerin seçimidir. Yüksek korozyon direncine sahip ve yüksek yoğunluklu grafit malzemeler kullanılmadığında asit çözeltisinin bu malzemeler tarafından emildiği ve tüm sistem üzerinde ciddi miktarda korozyona sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Çözelti akış hızı, hücrenin sıkıştırılması, çözelti konsantrasyonu gibi parametreler hem ilk şarj-deşarj değerleri hemde döngü testleri ile incelenmiş ve en uygun değerler saptanmıştır. (Döngü testleri uzun zaman alan testlerdir). Bütün geliştirilen hücrelerde döngü testleri boyunca "Kulombik", "Potansiyel" ve "Enerji" verimlerinin kararlı bir şekilde kaldığı gözlemlenmiştir.

Kanallı geometriye sahip sızdırmayan hücrelerin üretilmesi başarılmıştır. Bu geometriler sayesinde daha kompakt boyutlarda yığınların oluşturulması mümkündür. Kanallı yapıda 50 döngüde kararlı bir hücrenin üretildiği gösterilmiştir. Bu proje

kapsamında üretilen en kararlı hücredir. Ayrıca 5 hücreden oluşan bir yığın da başarılı bir şekilde test edilmiştir. Bu yığının döngü testlerine de devam edilmektedir. Ancak kanallı yapının, zar eksenine akışı zorlayacak bir geometri ile değiştirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu şekilde reaksiyon hızının daha da arttırılması mümkün olabilir.



KAYNAKLAR

- Antunes, R. A., Oliveira, M. C. L. De, Ett, G. and Ett, V.** (2011). Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2945–2961.
- Caglar, B., Fischer, P., Kauranen, P., Karttunen, M. and Elsner, P.** (2014). Development of carbon nanotube and graphite filled polyphenylene sulfide based bipolar plates for all-vanadium redox flow batteries, 256, 88–95.
- Cha, S.** (2015). Recent Development of Nanocomposite Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Journal of Nanomaterials*, 2015(iii).
- Chang, F., Hu, C., Liu, X., Liu, L. and Zhang, J.** (2012). Electrochimica Acta Coulter dispersant as positive electrolyte additive for the vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 60, 334–338.
- Chen, D., Hickner, M. a., Wang, S., Pan, J., Xiao, M. and Meng, Y.** (2012). Directly fluorinated polyaromatic composite membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 415–416, 139–144.
- Chen, D. and Li, X.** (2014). Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes containing pendent carboxylic acid groups and their application in vanadium flow battery. *Journal of Power Sources*, 247, 629–635.
- Chen, D., Wang, S., Xiao, M. and Meng, Y.** (2010). Preparation and properties of sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources*, 195(7), 2089–2095.
- Choi, C., Kim, S., Kim, R., Choi, Y., Kim, S. and Jung, H.** (2017). A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69(March 2016), 263–274.
- Clarke, R., Dougherty, B., Harrison, S., Millington, P and Mohanta,** (2004) Cerium batteries, USPTO, US 2004 0202925 A1, 14.10.2004.
- Davis, E. M., Kim, J., Oleshko, V. P., Page, K. A. and Soles, C. L.** (2015). Uncovering the Structure of Nafion-SiO₂ Hybrid Ionomer Membranes for Prospective Large-Scale Energy Storage Devices. *Advanced Functional Materials*, 25(26), 4064–4075.

- Dweiri, R. and Sahari, J.** (2007). Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), 171, 424–432.
- Flox, C., Skoumal, M., Rubio-garcia, J., Andreu, T. and Ramón, J.** (2013). Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 109, 344–351.
- Gahn, F.R., Hagedorn, N.H. and Ling J.S.** (1983) Single Cell Performance Studies on the Fe / Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature Conservation and Renewable Energy Division of Energy Storage Systems. Eighteenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Orlando, Florida, August 21-26, 1983.
- Kim, K. H., Kim, B. G. and Lee, D. G.** (2014). Development of carbon composite bipolar plate (BP) for vanadium redox flow battery (VRFB). *COMPOSITE STRUCTURE*, 109, 253–259.
- Kim, K. J., Kim, Y.-J., Kim, J.-H. and Park, M.-S.** (2011). The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1–2), 547–553.
- Kim, S., Tighe, T. B. and Schwenzer, B.** (2011). Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly (sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries, 1201–1213.
- Kuan, H., Ma, C. M., Hong, K. and Chen, S.** (2004). Preparation , electrical , mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell, 134, 7–17.
- Kumar, B., Brandon, N. P., Hajimolana, S. A., Tariq, F., Yu, V., Hashim, M. A., ... Aravind, P. V.** (2014). Application of carbon materials in redox flow batteries, 253, 150–166.
- Liang, X., Peng, S., Lei, Y., Gao, C., Wang, N., Liu, S. and Fang, D.** (2013). *Electrochimica Acta* Effect of l -glutamic acid on the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 95, 80–86.
- Luo, T., David, O., Gendel, Y. and Wessling, M.** (2016). Porous poly (benzimidazole) membrane for all vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 312, 45–54.

- Melke, J., Jakes, P., Langner, J., Riekehr, L., Kunz, U., Nefedov, A., Roth, C.** (2014). Carbon materials for the positive electrode in all-vanadium redox flow batteries, 8.
- Minke, C. and Turek, T.** (2015). Economics of vanadium redox flow battery membranes. *Journal of Power Sources*, 286, 247–257.
- Ngamsai, K. and Arpornwichanop, A.** (2015). Analysis and measurement of the electrolyte imbalance in a vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 282, 534–543.
- Nikiforidis, G., Berlouis, L., Hall, D. and Hodgson, D.** (2013). Impact of electrolyte composition on the performance of the zinc e cerium redox fl ow battery system. *Journal of Power Sources*, 243, 691–698.
- Nikiforidis, G., Berlouis, L., Hall, D. and Hodgson, D.** (2014). *Electrochimica Acta* An electrochemical study on the positive electrode side of the zinc – cerium hybrid redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 115, 621–629.
- Nikiforidis, G., Cartwright, R., Hodgson, D., Hall, D. and Berlouis, L.** (2014). *Electrochimica Acta* Factors affecting the performance of the Zn-Ce redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 140, 139–144.
- Parasuraman, A., Lim, T. M., Menictas, C. and Skyllas-Kazacos, M.** (2013). Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 101, 27–40.
- Poly, D., Ether, A., Sankir, M., Harrison, W. L., Wiles, K. B., Li, Y. and Mcgrath, J. E.** (2004). PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS :, 49(Figure 2), 526–527.
- Qian, P., Zhang, H., Chen, J., Wen, Y., Luo, Q., Liu, Z., ... Yi, B.** (2008). A novel electrode-bipolar plate assembly for vanadium redox flow battery applications, 175, 613–620.
- Rahman, F.** (1998). Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions, (June 1997).
- Sankır, M.** (2005). Proton exchange membrane fuel cell systems based on aromatic hydrocarbon and partially fluorinated disulfonated poly (arylene ether) copolymers(doktora tezi)
- Semiz, Levent.** (2016). Yakıt pili sistemlerinde ve akış bataryalarında kullanılmak üzere ileri enerji malzemelerinin geliştirilmesi ve test edilmesi(doktora tezi).

- Semiz, L., Demirci Sankir, N. and 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. and Sankir, M.** (2014). Directly copolymerized disulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for vanadium redox flow batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(6), 3060–3067.
- Sum, E.** (1985). A study of the v(ii)/v(iii) cell applications, 15, 179–190.
- Tan, Q., Lu, S., Lv, Y., Xu, X. and Xiang, Y.** (2016). Doping structure and degradation mechanism of polypyrrole – Nafion® composite membrane for vanadium redox flow batteries †. *RSC Advances*, 6, 103332–103336.
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L. and Yang, Z.** (2013). Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development, 970–986.
- Wu, X., Xu, H., Xu, P., Shen, Y., Lu, L., Shi, J. and Fu, J.** (2014). Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all- vanadium redox flow battery, 263, 104–109.
- Y, T. A. N. N. and Li-quan, C.** (2007). Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application, 2–6.
- Yin, B., Li, Z., Dai, W., Wang, L., Yu, L. and Xi, J.** (2015). Highly branched sulfonated poly (fl uorenyl ether ketone sulfone) s membrane for energy ef fi cient vanadium redox fl ow battery, 285, 109–118.
- Yuan, Z., Li, X., Hu, J., Xu, W., Cao, J. and Zhang, H.** (2014). Degradation mechanism of sulfonated poly (ether under vanadium flow battery medium †. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(Scheme 1), 19841–19847.
- Yue, L., Li, W. and Sun, F.** (2010). Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon*, 48(11), 3079–3090.
- Zhang, J., Li, L., Nie, Z. and Chen, B.** (2011). Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries, 1215–1221.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Kenan KARA
Uyruğu : TC
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.02.1989/Arhavi
E-posta : kenankaraa@outlook.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (%100 İngilizce)
- **Yükseklisans** : 2017, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, Mikro ve Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı (Burslu)

YABANCI DİL:

İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Kara, K.**, Semiz, L., Akay, T. E., Aydın, 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
- **Kara, K.**, Sankir, M., Sankir, N. D., Açar, E., (2016). Disulfonated Copolymer Membranes with Improved Selectivity and Lifetime for Vanadium Redox Flow Batteries, ECS PRiME Meeting 2016, 2-7 October, Honolulu, USA

