KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN MEMBRAN ÜRETİMİ VE PROSES PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

KÜRŞAT CAN ATA

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN MEMBRAN ÜRETİMİ VE PROSES PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

KÜRŞAT CAN ATA

Prof. Dr. Cenk ÇELİK
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Muharrem YILMAZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Dr. Öğr. Üyesi İsmet TIKIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Hüseyin PEHLİVAN
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Doç. Dr. Ünal UYSAL
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Prof. Dr. Fatma Gül BOYACI SAN
Eş danışman, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.06.2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☒Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☐Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler……..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
(İmza)
Kürşat Can ATA

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan doktora tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır. Tezin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim. Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....
Kürşat Can ATA

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgisinden ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım, Sayın Prof. Dr. Cenk Çelik'e teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarımda yanımda olan, destek veren ve yardımcı olan Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden arkadaşım Anıl Can Türkmen'e ve Güneyhan Tol'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca karakterizasyon işlemlerimde yardımlarından ve desteklerinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'den arkadaşım Rümeysa Yıldırım'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım kapsamında bana büyük destekleri ve yardımları olan eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatma Gül Boyacı San'a, başta Başuzman Araştırmacı Doç. Dr. Emin Okumuş ve Başuzman Teknisyen Ebru Özen olmak üzere, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojileri Araştırma Grubu'na değerli katkıları için içtenlikle teşekkür ederim.

Bu çalışma, Yükseköğretim Kurumu 100/2000 Programı Kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca bu dönemde benden desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran – 2025 Kürşat Can Ata

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET xi
ABSTRACT xii
1. GİRİŞ 1
2. REDOKS AKIŞ BATARYALARI 5
2.1. Redoks Akış Bataryalarının Tarihi 5
2.2. Redoks Akış Bataryalarının Çalışma Prensibi 6
2.3. Redoks Akış Bataryalarının Avantajları 10
2.4. Redoks Akış Bataryalarının Dezavantajları 12
2.5. Redoks Akış Bataryalarında Depolama 12
3. HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARI 16
3.1. Hidrojen Bromür Redoks Akış Bataryalarının Avantajları 17
3.2. Hidrojen Bromür RABlarının Dezavantajları 18
3.2.1. Bromun İşlenmesi 18
3.2.2. Elektrot Aşınması 18
3.2.3. Membran Performansı 18
3.2.4. Elektrolit Kararlılığı ve Yönetimi 19
3.2.5. Teknolojik Yenilikler ve Araştırma Yönelimleri 19
3.2.6. Ticarileşme ve Pazar Potansiyeli 19
4. HİDROJEN BROMÜR RABLARI HAKKINDA LİTERATÜR ÇALIŞMASI 21
4.1. Hidrojen Bromür Redoks Akış Batayarları Literatürü 21
4.2. Membranlar için Literatür Çalışması 28
5. DENEYSEL METOT 38
5.1. PEEK'in Sülfonlanması 38
5.2. Harman Membranların Hazırlanması 38
5.3. Karakterizasyon Yöntemleri 42
5.3.1. Proton NMR Spektroskopisi 42
5.3.2. Kimyasal Dayanım Testleri 43
5.3.3. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi 44
5.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizleri 45
5.3.5. Termogravimetrik Analiz 46
5.3.6. Mekanik Analizler 47
5.3.7. Su Tutma Ölçümleri 48
5.3.8. İyonik İletkenlik Ölçümleri 48
5.3.9. Tek Hücre Testleri 49
5.3.10. Hidrojen Geçirgenliği Testleri 51
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 52
6.1. PEEK Sülfonasyonu ve H-NMR Analizleri 52
6.2. Kimyasal Dayanım Testi 53

6.3. FT-IR Analizleri 55
6.4. DSC Analizleri 56
6.5. Termogravimetrik Analizleri 58
6.6. Mekanik Dayanım Testleri 60
6.7. Su Tutma Testleri 64
6.8. İyonik İletkenlik Testleri 65
6.9. Tek Hücre Test Sonuçları 66
6.9.1. Deşarj Test Sonuçları 66
6.9.2. Şarj Test Sonuçları 76
6.9.3. Hata Analizi 81
6.10. Hidrojen Geçirgenlik Ölçümleri 82
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 84
KAYNAKLAR 87
EKLER 91
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 93
ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Redoks akış bataryası şematik gösterimi 7
Şekil 3.1. HBRAB şematik gösterimi 17
Şekil 4.1. Proton sıçrama iletim mekanizması 31
Şekil 4.2. Grotthus iletim mekanizması 31
Şekil 5.1. Sülfonasyon sırasında PEEK polimeri 39
Şekil 5.2. Sülfonasyon ve yıkama işlemleri sonucu SPEEK polimerin öğütülmeden önceki hali 40
Şekil 5.3. Hazırlanan (a)harman membran ve (b)PBI membran 41
Şekil 5.4. Hazırlanan SP80 membran 42
Şekil 5.5. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı 44
Şekil 5.6. Mettler-Toledo DSC 1 Star cihazı 45
Şekil 5.7. Mettler-Toledo TGA 1 Star cihazı 47
Şekil 5.8. Instron 3345 masaüstü çekme cihazı 48
Şekil 5.9. ERDES 4-probe through-plane iyonik iletkenlik sistemi ve Versastat3 potansiyostat 49
Şekil 5.10. Tek hücre test sistemi 50
Şekil 5.11. Gaz geçirgenlik sistemi 51
Şekil 6.1. SP47 numunesinin H-NMR spektrumu 52
Şekil 6.2. SP62 numunesinin H-NMR spektrumu 53
Şekil 6.3. SP71 numunesinin H-NMR spektrumu 53
Şekil 6.4. SP80 numunesinin H-NMR spektrumu 53
Şekil 6.5. Kullanılan 1 cm^2'lik numunelerin görüntüsü 54
Şekil 6.6.Kimyasal dayanım analizleri sonucunda oluşan, membranların kütle kaybı grafiği 55
Şekil 6.7. Tüm SPEEK membranların FT-IR görüntüsü 56
Şekil 6.8. SP80'nin DSC Grafiği 58
Şekil 6.9. Tüm membranlar için DSC Grafiği 57
Şekil 6.10. Tüm membranların TGA Türev Eğrileri 59
Şekil 6.11. Tüm membranların TGA Ağırlık Yüzdesi Eğrileri 59
Şekil 6.12. SP80'in çekme dayanımı grafiği 60
Şekil 6.13. SP80PBI5'in çekme dayanımı grafiği 61
Şekil 6.14. SP80PBI10'un çekme dayanımı grafiği 61
Şekil 6.15. SP80PBI20'nin çekme dayanımı grafiği 62
Şekil 6.16. PBI'ın çekme dayanımı grafiği 62
Şekil 6.17. N115'in çekme dayanımı grafiği 63
Şekil 6.18. Tüm membranların çekme dayanımı grafiği 63
Şekil 6.19. Farklı ağırlıkça oranlara sahip PBI/SPEEK harman membranların su tutma kapasitesi 64
Şekil 6.20. Tüm membranların iyonik iletkenlik sonuçları 66
Şekil 6.21. Nafion® 115 membran ile yapılan referans deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10 ml/dk ve 20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli) 67
Şekil 6.22. SP80 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli) 68

Şekil 6.23. PBI membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)..... 70
Şekil 6.24. SP80PBI5 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)..... 71
Şekil 6.25. SP80PBI10 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli) 72
Şekil 6.26. SP80PBI20 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli) 73
Şekil 6.27. Tüm membranların 10 ml/dk yakıt beslemeli deşarj test sonuçları (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli) 74
Şekil 6.28. Tüm membranların 20 ml/dk yakıt beslemeli deşarj test sonuçları (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli) 75
Şekil 6.29. 10 ml/dk HBr akış debisiyle gerçekleştirilen şarj testlerinde tüm membranların verimleri 78
Şekil 6.30. 20 ml/dk HBr akış debisiyle gerçekleştirilen şarj testlerinde tüm membranların verimleri 79

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 5.1. Numunelerin kısaltmaları ve kısaltmaların açık isimleri 41
Tablo 6.1. Hazırlanan membranlar için HBr akış hızlarının şarj tepe verimi üzerine etkisi 81
Tablo 6.2. Gaz geçirgenlik sonuçları 83
Tablo 7.1. PBI oranına göre performans verileri 86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A : Alan, (m^2)
aq : Sulu çözelti
Br : Bromür
C : Kapasite, (Coulomb), Konsantrasyon (mol/L), Termal kapasite, (J/kg.K), Kolombik
E : Gerilim, (V), Enerji
EA : Eşdeğer ağırlık
F : Faraday Sabiti, (C/mol)
G : Gibbs serbest enerjisi, (J)
H : Entalpi, (J), Kalınlık, (mm), Hidrojen
I : Akım, (A)
i : Akım yoğunluğu, (A/cm^2, mA/cm^2)
L : İndüktans, (H), Limit
M : Molarite, (mol/L)
MW : Molekül ağırlığı (kg/mol)
n : Mol
ohm : Omik
P : Güç, (W)
p : Basınç, (Pa)
Q : Hacimsel debi, (ml/dk)
s : Yüzey
T : Sıcaklık, (K)
t : Zaman, (dk)
V : Hacim, (L)
W : İş, (J)
η : Verim, (%)
ρ : Yoğunluk, (kg/m^3)
σ : İletkenlik, (S/m)

Kısaltmalar

AB : Avrupa Birliği
ABD : Amerika Birleşik Devletleri
AC : Alternative current (Alternatif akım)
BHED : Basınçlı hava enerji depolama
DSC : Diferansiyel taramalı kromotografisi
DBYP : Doğrudan borhidrür yakıt pili
EPDM : Etilen propilen dien monomer
FT-IR : Fourier transform-infrared spektroskopi
GDT : Gaz difüzyon tabakası
HBRAB : Hidrojen bromür redoks akış bataryası
HER : Hydrogen evolution reaction (Hidrojen evrim reaksiyonu)
HOR : Hydrogen oxidation reaction (Hidrojen oksidasyon reaksiyonu)
LC-PFSA : Uzun zincir perflorosülfonik asit
MEÜ : Membran elektrot ünitesi

NASA : Amerikan Ulusal Uzay Ajansı
OCV : Open circuit potential (Açık devre gerilimi)
PBI : Polibenzimidazol
PEM : Polimer elektrolit membran
PDMYP : Proton değişim membranlı yakıt pili
PPO : Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit)
PFSA : Perflorosülfonik asit
PTFE : Politetrafloroetilen
PVDF : Poliviniliden florür
RAB : Redoks akış bataryası
SPEEK : Sülfonlanmış poli-eter-eter-keton
SPVDF : Sülfonlanmış poliviniliden florür
SoC : State-of-charge (Şarj durumu)
SSC-PFSA : Kısa-yan zincir perflorosülfonik asit
TGA : Termogravimetrik analiz
VRAB : Vanadyum redoks akış bataryası

HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN MEMBRAN ÜRETİMİ VE PROSES PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Hidrojen bromür redoks akış bataryaları (RAB'ler), enerji depolama sistemlerinde yüksek enerji yoğunluğu, verimlilik ve düşük maliyet avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Bu bataryalarda iyon iletkenliği sağlayan ve enerji dönüşüm verimliliğini artıran membranlar kritik bir bileşendir. Sülfonlanmış poli eter eter keton (SPEEK) membranlar, Hidrojen Bromür redoks akış bataryalarında giderek daha fazla ilgi gören bir malzeme haline gelmiştir. SPEEK membranlar, kimyasal dayanıklılık, termal stabilite ve yüksek proton iletkenliği gibi özelliklere sahiptir. Bu membranlar, sülfonlanma derecesine bağlı olarak iyon iletim kapasitesi ve mekanik dayanıklılık arasında bir denge sunmaktadır. Hidrobromik asit ortamındaki zorlu kimyasal koşullara dayanabilmeleri, SPEEK'in bu alanda cazip bir seçenek olmasını sağlar. SPEEK membranlar, yüksek proton iletkenlikleri sayesinde enerji dönüşüm verimliliğini artırır. SPEEK, genellikle flor bazlı membranlara kıyasla daha düşük maliyetlidir. Sülfonlanma derecesinin ayarlanmasıyla membranın özellikleri uygulama ihtiyaçlarına göre optimize edilebilir. SPEEK membranlar, yüksek sülfonlanma derecesinde fazla su alımı nedeniyle şişme eğilimi gösterebilir. Bu durum mekanik dayanıklılığı azaltabilir. Çözüm olarak, SPEEK'in kompozit veya harman malzemelerle desteklenmesi veya çapraz bağlama teknikleri kullanılabilir. Bu noktada polybenzimidazole (PBI) ön plana çıkmaktadır. Hidrobromik asit ortamındaki uzun süreli kararlılığın artırılması için SPEEK'in hibrit yapılarla modifiye edilmesi önerilmektedir. SPEEK membranlar, Hidrojen Bromür redoks akış bataryalarında verimli, dayanıklı ve uygun maliyetli bir çözüm sunmaktadır. Ancak, şişme ve kimyasal dayanıklılık sorunlarının ele alınması, bu membranların ticari ölçekte uygulanabilirliği açısından kritik öneme sahiptir. Gelişmiş modifikasyon teknikleri ve optimizasyon çalışmaları, SPEEK'in bu alandaki potansiyelini daha da artırabilir. Yapılan bu çalışmada, farklı ağırlıkça PBI oranlarıyla hazırlanan PBI/SPEEK harman membranların hidrojen bromür redoks akış bataryalarında kullanımı, karakterizasyonları, korozyon direnci ve hepsinin performansa etkisi parametrik olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji Depolama, Hidrojen Bromür Redoks Akış Bataryaları, Membran, PBI, SPEEK.

MEMBRANE PRODUCTION AND INVESTIGATION OF PROCESS PARAMETERS FOR HYDROGEN BROMIDE REDOX FLOW BATTERIES

ABSTRACT

Hydrogen bromide redox flow batteries (HBRFBs) stand out with their high energy density, efficiency, and low cost advantages in energy storage systems. Membranes that provide ion conductivity and increase energy conversion efficiency are a critical component in these batteries. Sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK) membranes have become an increasingly popular material in HBRFB. SPEEK membranes have properties such as chemical resistance, thermal stability, and high proton conductivity. These membranes offer a balance between ion conductivity and mechanical strength depending on the degree of sulfonation. Their ability to withstand the harsh chemical conditions in HBr media makes SPEEK an attractive option in this field. SPEEK membranes increase energy conversion efficiency due to their high proton conductivity. SPEEK is generally less costly than fluorine-based membranes. By adjusting the degree of sulfonation, the properties of the membrane can be optimized according to application needs. SPEEK membranes may tend to swell due to excessive water uptake at high sulfonation degrees. This may reduce mechanical strength. As a solution, SPEEK can be supported by composite or blend materials or cross-linking techniques can be used. At this point, polybenzimidazole (PBI) comes to the fore. It is suggested that SPEEK be modified with hybrid structures to increase long-term stability in HBr medium. SPEEK membranes offer an efficient, durable and cost-effective solution in redox flow batteries. However, addressing the swelling and chemical resistance issues is critical for the commercial scale applicability of these membranes. Advanced modification techniques and optimization studies can further increase the potential of SPEEK in this area. In this study, the use of PBI/SPEEK blend membranes prepared with different weight ratios of PBI in hydrogen bromide redox flow batteries, their characterization, corrosion resistance and the effects of all on performance were investigated parametrically.

Keywords: Energy Storage, Hydrogen Bromide Redox Flow Batteries, Membrane, PBI, SPEEK.

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji, insanlık tarihinin başlangıcından bu yana enerji ihtiyacını karşılayan temel kaynaklardan biri olmuştur. Güneş, rüzgâr, su ve biyokütle gibi doğal kaynaklardan faydalanma yöntemleri, tarih boyunca çeşitli uygarlıklar tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Sanayi Devrimi ile fosil yakıtlara geçiş yapılmış olsa da çevresel sorunlar ve sürdürülebilirlik kaygıları 20. yüzyıldan itibaren yenilenebilir enerjiye olan ilgiyi yeniden artırmıştır. Bu süreç hem teknolojik ilerlemelerle hem de insanlığın enerji ihtiyaçlarını karşılama şeklinin evrimiyle şekillenmiştir.

İnsanlar, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaya doğa ile uyum içinde yaşamaya başladıkları dönemden itibaren başlamıştır. Güneş enerjisi, Antik Mısır ve Çin gibi medeniyetlerde yiyeceklerin kurutulması, suyun arıtılması ve konutların ısıtılması için kullanılmıştır. Güneşin doğal ışığı, tarımsal faaliyetlerin düzenlenmesinde ve takvim sistemlerinin geliştirilmesinde de önemli bir rol oynamıştır. Su enerjisi ise M.Ö. 2000'lerde Mezopotamya'da ve Mısır'da sulama sistemlerinde kullanılmıştır. Bu dönemde, nehirlerin ve akarsuların enerjisi tarım arazilerini sulamak ve küçük ölçekli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için faydalanılmıştır. Benzer şekilde, rüzgâr gücü de antik çağlarda yelkenli gemilerle ticaret ve ulaşımda kritik bir rol oynamıştır. Bu kullanım, Akdeniz uygarlıklarında ticaret ağlarının genişlemesine olanak tanımıştır. Orta Çağ'da yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, özellikle Avrupa'da rüzgâr ve su değirmenlerinin yaygınlaşmasıyla daha organize bir hale gelmiştir. Su çarkları, tahıl öğütme, kereste kesme ve metal işleme gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistemler, özellikle nehirlerin yoğun olduğu bölgelerde sanayi öncesi üretim merkezlerinin gelişimini desteklemiştir.

Rüzgâr enerjisi ise Hollanda gibi ülkelerde su pompalama sistemlerinde ve değirmenlerde önemli bir rol oynamıştır. Bu dönemde inşa edilen rüzgâr değirmenleri, tarımsal üretimi artırmış ve bataklıkların kurutulmasına yardımcı olmuştur. Ayrıca, Orta Doğu ve Asya'da güneş enerjisi teknolojilerinin gelişimi devam etmiş, sulama ve günlük yaşam için basit enerji çözümleri uygulanmıştır. 18. yüzyılda başlayan Sanayi Devrimi, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında bir dönüm noktası olmuştur. Buhar gücünün keşfi ve kömür gibi fosil yakıtların yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanması, enerji üretiminde yenilenebilir kaynakların önemini büyük ölçüde azaltmıştır. Kömür, petrol ve doğal gaz

gibi yoğun enerji sağlayan kaynaklar, sanayileşmenin itici gücü haline gelmiştir. Bu durum, yenilenebilir enerjiye olan ilginin azalmasına yol açmıştır. Ancak, kırsal bölgelerde su ve rüzgâr enerjisi sınırlı ölçüde kullanılmaya devam etmiştir. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri'nin (ABD) batısında çiftliklerde rüzgâr türbinleri su pompalamak için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Benzer şekilde, uzak yerleşim bölgelerinde su çarkları hala tarımda önemli bir rol oynamıştır. 20. yüzyılın ortalarına gelindiğinde, çevresel sorunlar ve fosil yakıt rezervlerinin sınırlılığı, yenilenebilir enerjiye olan ilgiyi artırmıştır. 1970'lerde yaşanan petrol krizleri, ülkelerin enerji bağımsızlığına yönelik arayışlarını hızlandırmış ve güneş panelleri, rüzgâr türbinleri gibi modern yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesine öncülük etmiştir. Bu dönemde, yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik üretiminde kullanılmaya başlanması, enerji sektöründe dönüşümün ilk adımlarını atmıştır. Hidroelektrik santraller, suyun kinetik enerjisini elektrik enerjisine dönüştürerek yenilenebilir enerjinin büyük ölçekli uygulamalarından biri haline gelmiştir. Aynı zamanda, güneş enerjisi teknolojileri uzay programlarında ve uzak bölgelerde enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılmaya başlanmıştır. 21. yüzyıl, yenilenebilir enerji kaynaklarının hızlı bir şekilde geliştiği ve yaygınlaştığı bir dönem olmuştur. İklim değişikliği, enerji güvenliği ve sürdürülebilirlik gibi küresel meseleler, güneş, rüzgâr, biyokütle ve diğer yenilenebilir enerji teknolojilerinin önemini artırmıştır. Teknolojik ilerlemeler sayesinde yenilenebilir enerji maliyetleri düşmüş, bu da yenilenebilir kaynakların daha geniş bir ölçekte benimsenmesini sağlamıştır. Bu dönemde, güneş enerjisi panelleri ve rüzgâr türbinleri, birçok ülkenin enerji altyapısının temel bileşenlerinden biri haline gelmiştir. Enerji depolama teknolojilerindeki gelişmeler, yenilenebilir kaynakların güvenilirliğini artırmış ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık tarihinin başlangıcından bu yana kullanılan ve modern enerji sistemlerinde yeniden merkezi bir konuma gelen doğal kaynaklardır. Geçmişte günlük yaşamın temel bir parçası olan bu kaynaklar, günümüzde iklim değişikliğiyle mücadelede, enerji güvenliğini sağlamada ve sürdürülebilir bir geleceğe ulaşmada kritik bir rol oynamaktadır. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin gelişimi ve yaygınlaşması, bu kaynakların tarih boyunca olduğu gibi gelecekte de insanlığın enerji ihtiyaçlarını karşılayabileceğini göstermektedir.

Günümüzde, elektrik ihtiyacı önemli ölçüde artmıştır. Enerji krizi ve çevre dostu ihtiyaçlar nedeniyle, güneş ve rüzgâr enerjisi giderek daha fazla ilgi görmektedir. Ancak bu enerji türünün bazı dezavantajları vardır; örneğin, güneş enerjisi yalnızca gün ışığı saatlerinde elektrik üretebilir, bu da her günün yaklaşık yarısında güneş panellerinin enerji üretmediği anlamına gelir. Ayrıca, hava durumu da güneş hücrelerinin verimliliğini etkileyebilir. Çin, Hindistan ve Meksika gibi birçok gelişmekte olan ülke de endüstriyel üretim için sürekli olarak büyük miktarda elektrik enerjisine ihtiyaç duymaktadır. Meksika gibi bazı belirli bölgelerde bol miktarda rüzgâr ve güneş enerjisi kaynağı vardır, ancak ABD'nin aksine, iyi kurulmuş bir elektrik şebekesi sistemine sahip olmadıkları düşünülmektedir. Bu nedenle rüzgâr veya güneş enerjisinden üretilen elektrik bir siteden diğerine aktarılamaz. Bu kesintili güç kaynağı için enerji depolama ihtiyacı önemlidir. Büyük ölçekli depolama için piller, çok sayıda şarj/deşarj döngüsü için dayanıklılık, takvim ömrü, yüksek gidiş-dönüş verimliliği, yük veya girdideki değişikliklere hızlı yanıt verme yeteneği ve makul sermaye maliyetleri gerektirir. Hidrojen bromür redoks akış bataryası (HBRAB), büyük ölçekli elektrik şebekesi enerji depolaması için uygun olan iyi adaylardan biri olarak kabul edilir. Bir yandan, diğer tümlerinde olduğu gibi, enerjilerini sağlayan kimyasal tepkime maddeleri harici tanklarda depolanır, böylece harici tankların depolama kapasitesini artırarak daha fazla enerji sağlayabilir. Öte yandan, sistem hidrojen ve brom elektrodunun hızlı kinetiğini içerir ve bu da yüksek bir elektrik-elektrik verimliliğine yol açar.

Yakıt pilleri ve akış bataryaları, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Çalışma sırasında, PEMYP tipik olarak anotta hidrojen ve katotta oksijen ile beslenir. Hidrojen oksidasyon reaksiyonuyla üretilen protonlar elektrolit membran aracılığıyla katoda iletilir ve anotta serbest bırakılan elektronlar harici devre boyunca katoda doğru hareket eder ve elektrik akımını oluşturur. PEMYP'lerdeki temel bileşenlerden biri, HBRAB'lerde kullanılan membranla aynı tipte olan polimer elektrolittir (proton değişim membranı). Membranın temel gereksinimleri, hücre direncini en aza indirmek için yüksek proton iletkenliğine sahip olması ve kısa devreyi önlemek için elektriksel olarak yalıtkan olmasıdır. Ayrıca, bu membranlar bir tepkime gazı bariyeri olarak çalışır ve sistemin ömrünü en üst düzeye çıkarmak için iyi mekanik özelliklere ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.

Redoks akış bataryası (RAB), yaklaşık %70-80'lik yüksek enerji verimliliği, uygun sermaye maliyeti ve belirli bir saha gereksinimi olmaksızın ekonomik yaşam döngüsü maliyetleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören, ortaya çıkan büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinden biridir (Skyllas-Kazacos ve diğ., 2011). RAB, iki redoks çift elektrolit solüsyonu kullanarak enerjiyi depolar. Bu elektrolitler ayrı rezervuar tanklarında depolanır ve âtıl elektrotlarda gerçekleşen elektron transfer reaksiyonlarını sağlamak için seri veya paralel olarak bağlanmış bir dizi hücreden oluşan bir elektrokimyasal hücre yığını aracılığıyla pompalar tarafından dolaştırılır. Tipik olarak, her hücre bir anot, bir katot ve bu iki rezervuardan elektrolit çözeltilerinin çapraz karışmasını önlerken iyonların yol boyunca difüzyonuna izin veren bir iyon değişimli membrandan oluşur (Prifti ve diğ., 2012). RAB'lerin gücü ve enerjisi, sırasıyla yığında kullanılan hücre sayısı ve kullanılan elektrolit hacmine göre belirlenir. Bu, bir sistemin güç ve enerji oranı açısından bağımsız olarak boyutlandırılmasına izin verir ve hücre yığını için ek maliyet oluşturmadan ek enerji depolama kapasitesi için daha düşük artımlı maliyet sağlar. RAB'ler üzerindeki ilk çalışmalar 1970'lerde NASA'nın demir/krom pilinin geliştirilmesiyle başlamıştır. Yeni Güney Galler Üniversitesi'nde öncülük edilen vanadyum redoks akış bataryası (VRAB) araştırma ve geliştirmesi, çevrim ömrü ve büyük kurulumlarda %80'in üzerinde yüksek enerji verimliliği ile büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için en büyük potansiyeli göstermiştir.

Bu çalışma kapsamında, RAB'lerin alt türü olan Hidrojen Bromür Redoks Akış Bataryaları incelenmiş, performans parametreleri araştırılmış ve bu parametrelere bağlı olarak proton değişim membran (PEM) gelişim çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar farklı başlıklar altında detaylandırılmış ve sonuçları, çalışmanın sonunda açıklanıp tartışılmıştır.

2. REDOKS AKIŞ BATARYALARI

2.1. Redoks Akış Bataryalarının Tarihi

RAB tarihi, elektrokimya alanındaki gelişmelerle yakından ilişkilidir. Bu bataryaların geliştirilmesi, özellikle büyük ölçekli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacın artmasıyla ivme kazanmıştır. 1859 yılında elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin öncüsü, Gaston Planté tarafından geliştirilen kurşun-asit bataryasıdır (Bullock, 1994). RAB'lerin temel prensipleri de bu dönemdeki elektrokimyasal süreçlerin anlaşılmasıyla atılmıştır. 1940'lar'da ilk kez "Akış Bataryası" kavramı kullanılmıştır. Elektrolitik hücrelerde sıvı reaktiflerin sürekli olarak sirküle edildiği sistemler üzerine çalışmalar bu dönemde başlamıştır. Ancak bu sistemlerin enerji depolama amacıyla kullanımı henüz düşünülmemiştir. 1970'lerde NASA'nın çalışmaları sırasında, uzay görevlerinde enerji depolama için yeni teknolojiler geliştirme arayışında bulunmuştur. Bu kapsamda, akış bataryası kavramı ön plana çıkmıştır. İlk konseptler, bataryalarda enerji depolamak için sıvı elektrolitlerin kullanılabileceğini göstermiştir. NASA'nın çabaları, ilk RAB prototiplerinin geliştirilmesine yol açmıştır. 1980'lerin başında, Avustralya'daki New South Wales Üniversitesi'nde çalışan Prof. Dr. Skyllas-Kazacos, vanadyum bazlı RAB geliştirmiştir (Chieng ve diğ., 1992). Vanadyum, dört farklı oksidasyon durumunda kararlı olduğundan, her iki elektrolitte de kullanılabilmiştir. Bu, çapraz kontaminasyonu önleyen yenilikçi bir çözüm sunmuştur. Bu çalışmanın ardından VRAB için ilk patentler alınmıştır. İlk ticari RAB sistemleri 1990'larda geliştirilmiştir. Japonya ve ABD'deki enerji şirketleri, yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonunda RAB'leri test etmeye başlamıştır. RAB'lerin büyük ölçekli enerji depolama için kullanılabilirliği, fosil yakıtların karbon emisyonunu azaltmak amacıyla yapılan çalışmalarla öne çıkmıştır. Güneş ve rüzgâr enerjisindeki hızlı büyüme, enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı artırdı. RAB'ler, bu dönemde yenilenebilir enerji santrallerinde test edilmeye başlanmıştır.

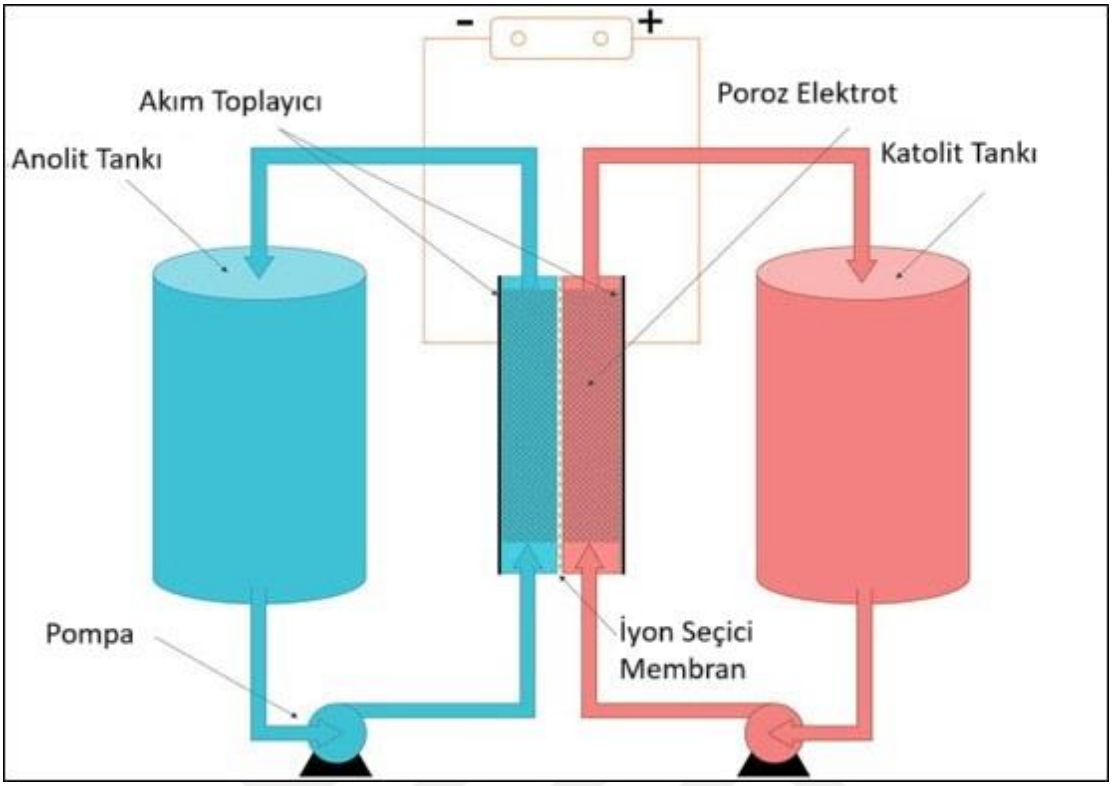
Organik RAB'ler ve diğer metal bazlı sistemler (örneğin, demir-krom akış bataryaları) üzerine araştırmalar hız kazanmıştır. Japonya Hokkaido'da kurulan şebeke ölçekli VRAB sistemi geliştirilmiştir.

2.2. Redoks Akış Bataryalarının Çalışma Prensibi

RAB'ler, enerji depolama teknolojilerinin özel bir türüdür. Temel olarak, elektrolitler (aktif bileşen içeren sıvılar), enerji depolar ve gerektiğinde bu enerjiyi tekrar salarak elektrik üretir. RAB'lerde, enerji depolama ve enerji dönüşümü işlevleri arasında güçlü bir bağlantı vardır, ancak bu sistemlerin tasarımı ve çalışma mekanizmaları geleneksel batarya sistemlerinden çok farklıdır. RAB, enerji depolama sistemlerinde kullanılan özel bir batarya türüdür. Bu bataryalar, elektrolit olarak kullanılan sıvıların kimyasal reaksiyonları sayesinde enerji depolayıp serbest bırakırlar. İşleyişleri, redoks reaksiyonları (indirgenme ve yükseltgenme) temeline dayanır (Şekil 2.1). Bu tür bataryalar genellikle büyük ölçekli enerji depolama (örneğin, yenilenebilir enerji sistemleri için) uygulamalarında kullanılır. RAB'lerin temel bileşenleri şunlardır:

- Elektrolit Çözeltileri**:** İki ayrı tankta bulunan, redoks reaksiyonlarına giren iyonları içeren sıvılar.
- Membran: Proton veya diğer iyonların geçişine izin veren, ancak elektrolitlerin karışmasını önleyen bir ayırıcı.
- Elektrotlar: Elektron transferini sağlayan yüzeyler.

RAB'nin şarj mekanizması, redoks reaksiyonları yoluyla elektrokimyasal enerji depolama prensibine dayanır. Bu süreçte enerji, kimyasal bağlar şeklinde elektrolitlerde depolanır. Şarj sırasında elektrot yüzeylerinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları gerçekleşir, bu da elektrolitlerin kimyasal enerji içeriğini artırır. RAB'nin şarjı sırasında elektrik enerjisi, harici bir enerji kaynağından (örneğin, güneş paneli veya elektrik şebekesi) bataryaya aktarılır. Sonrasında, elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonları gerçekleşir: Pozitif elektrot (anot), yükseltgenme (elektron kaybı) reaksiyonunu, negatif elektrot (katot) ise indirgenme (elektron kazanımı) reaksiyonunu gerçekleştirir. Protonlar (veya diğer taşınabilir iyonlar), iki elektrolit çözeltisi arasında membran üzerinden hareket eder. Elektronlar ise harici devre üzerinden akar. Bu süreç, elektrolitlerin oksidasyon durumlarının değişmesine yol açar, bu da enerji depolanmasını sağlar (Livshits ve diğ., 2006).



Şekil 2.1. Redoks akış bataryası şematik gösterimi

RAB'lerde enerji depolama redoks reaksiyonları ile gerçekleşir. VRAB (en yaygın tür) örneğinin reaksiyonlarını Denklem 2.1, 2.2 ve 2.3'te ele alırsak:

Pozitif elektrolit (anot bölmesi):

$$VO^{2+}+H_2O \rightarrow VO_2^{+}+2H^{+}+e^{-} \quad (2.1)$$

Bu reaksiyon, vanadyum iyonunun oksidasyonunu ifade eder.

Negatif elektrolit (katot bölmesi):

$$V^{3+}+e^{-} \rightarrow V^{2+} \quad (2.2)$$

Bu reaksiyon, vanadyum iyonunun indirgenmesini ifade eder.

Net Tepkime:

Bataryanın şarj olurken gerçekleşen toplam reaksiyonu şu şekildedir:

$$VO^{2+}+V^{3+}+H_2O \rightarrow VO_2^{+}+V^{2+}+2H^{+} \quad (2.3)$$

Bu reaksiyon sırasında elektronlar, harici devreden akar (enerji kaynağından alınır). Protonlar ise membran üzerinden taşınır (iyon dengesini sağlar). Bu noktada elektrotlar, redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği yüzeyleri sağlar (Gattrell ve diğ., 2003). Şarj sırasında:

- Pozitif elektrot (anot): Elektronlar dış devreye taşınır, yükseltgenme gerçekleşir.
- Negatif elektrot (katot): Elektronlar dış devreden alınır, indirgenme gerçekleşir.

Elektrot malzemeleri genellikle yüksek iletkenliğe ve kimyasal kararlılığa sahip malzemelerden (örneğin, karbon kâğıt, fiber lifler veya kumaş) yapılır. Elektrot yüzey alanı, reaksiyon hızını ve batarya kapasitesini artırır. Şarj sırasında membranlar ise iyon transferini, protonlar veya diğer taşınabilir iyonlar, pozitif ve negatif elektrolit çözeltileri arasında membran üzerinden geçmesini sağlar. Bu ayırma işlemi, iki farklı elektrolitin karışmasını engelleyerek enerji kaybını önler. Ayrıca bu malzemeler elektriksel olarak yalıtkan olduklarından elektronların doğrudan geçişini önler, böylece batarya kısa devreden korunur. Membranın seçiciliği ve iyon iletkenliği, şarj verimliliği üzerinde kritik bir etkiye sahiptir (Lim ve diğ., 2015).

Şarj verimliliği, harici enerji kaynağından bataryaya aktarılan enerji ile elektrolitlerde depolanan enerji arasındaki farktır. Şarj sırasında enerji kayıplarına neden olan faktörler:

- Omik Kayıplar: Elektrotlar, membran ve elektrolit çözeltisinde dirençten kaynaklanan enerji kaybına sebep olur.
- Yan Reaksiyonlar: İstenmeyen kimyasal reaksiyonlar (örneğin, elektrotlarda gaz oluşumu) verim kaybına sebebiyet vermektedir.
- Difüzyon Kayıpları: Membrandan yanlış iyonların geçişi (cross-over) nedeniyle enerji kaybına sebep olabilmektedir.

Bu noktada enerji verimliliğini arttırmak için **y**üksek iletkenliğe sahip elektrot ve membran malzemeleri kullanılır. Ayrıca elektrolit çözeltisinin konsantrasyonunun optimize edilmesi önemlidir. Reaksiyon kinetiğini hızlandıran katalizörlerin kullanımı hem verimlilik hem yüksek potansiyel için önemli bir husustur (Skyllas-Kazocas ve diğ., 2011).

Bataryanın şarj kapasitesi, elektrolit çözeltilerindeki redoks aktif iyonların miktarına bağlıdır. Daha yüksek iyon konsantrasyonu, daha fazla enerji depolanmasını sağlar. Tank hacmini artırmak, elektrolit miktarını artırarak kapasiteyi yükseltebilir. Şarj sürecinde birtakım zorluklarla karşılaşılabilinmektedir. Elektrolit stabilitesi, uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde elektrolitlerin kimyasal yapısının bozulmasına sebebiyet verebilmektedir. Değişen konsantrasyon miktarları, şarj verimini olumlu ya da olumsuz anlamda değiştirebilmektedir. Yan reaksiyonlar, yukarıda da bahsedildiği gibi elektrot yüzeyinde gaz oluşumu gibi istenmeyen sonuçlar doğurabilmektedir. Ayrıca sıcaklık, şarj sırasında kontrol edilemezse, oluşan ısı, şarj verimliliğini etkiler. Açığa çıkan ısının etkili bir şekilde yönetilmesi gerekir. Aşırı ısınma, membran ve elektrolitlerin bozulmasına yol açabilir. RAB'lerin şarj mekanizması, enerji depolamada esneklik ve ölçeklenebilirlik sağlar. Elektrolitlerin kimyasal kararlılığı, membranın iyon seçiciliği ve elektrot malzemelerinin iletkenliği, bu süreçteki verimliliği doğrudan etkiler. Gelişmiş malzemeler ve tasarım yaklaşımları, RAB'lerin enerji depolama alanında daha geniş bir kullanımına olanak tanır (Cho ve diğ., 2012).

RAB deşarj mekanizması, depolanan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar. Bu süreçte, elektrotlarda redoks reaksiyonları tersine işler ve bataryanın harici devresine elektrik akımı sağlanır. Deşarj sırasında iyon transferi, elektrolit değişimleri ve membran üzerinden gerçekleşen süreçler, bataryanın performansı ve verimliliği açısından kritik öneme sahiptir. Deşarj sırasında elektrolitlerde depolanan kimyasal enerji, elektrotlar üzerinde redoks reaksiyonları yoluyla açığa çıkar. Harici devrede elektronlar bir yük üzerinden akar ve elektrik akımı oluşturur. Membran, iyon dengesini sağlamak için proton veya başka bir taşınabilir iyonun geçişine izin verir. Elektrolit çözeltileri, deşarjın ilerlemesiyle orijinal oksidasyon durumlarına döner.

Şarj mekanizmasında olduğu gibi deşarj mekanizmasında da örnek olarak VRAB üzerinden mekanizmayı denklem 2.4, 2.5 ve 2.6 ile inceleyecek olursak;

- Pozitif elektrolit (katot bölmesi):

$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O \quad (2.4)$$

Bu reaksiyon sırasında Vanadyum (V) iyonları (VO_2^+) indirgenerek Vanadyum (IV) iyonlarına (VO_2^+) dönüşür.

- Negatif elektrolit (anot bölmesi):

$$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^- \quad (2.5)$$

- Bu reaksiyon sırasında Vanadyum (II) iyonları (V^{2+}) yükseltgenerek Vanadyum (III) iyonlarına (V^{3+}) dönüşür.

Bataryanın deşarj olurken gerçekleşen toplam reaksiyonu:

$$VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ \rightarrow VO^{2+} + V^{3+} + H_2O \quad (2.6)$$

Bu reaksiyonda elektrik enerjisi üretir ve elektrolitlerin orijinal oksidasyon durumlarına dönmesini sağlanır. Elektrotlar, deşarj sırasında şarj durumundakine benzer şekilde çalışır. Elektronlar harici devreden alınır, indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Elektronlar harici devreye verilir, yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir (Cho ve diğ. 2013).

2.3. Redoks Akış Bataryalarının Avantajları

RAB, enerji depolama alanında sundukları çeşitli avantajlarla öne çıkar. Başlıca avantajları:

- Enerji ve Güç Kapasitesinin Bağımsız Ölçeklenebilirliği: RAB'lerde enerji depolama kapasitesi ve güç çıkışı birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilir. Enerji kapasitesi, elektrolit tanklarının boyutunu artırarak genişletilebilirken, güç çıkışı ise hücre yığınının boyutu veya sayısı ile belirlenir. Bu özellik, sistemlerin spesifik ihtiyaçlara göre esnek bir şekilde tasarlanmasını mümkün kılar.
- Uzun Ömür ve Yüksek Döngü Sayısı: RAB'ler, katı hal bataryalarına kıyasla daha uzun kullanım ömrüne ve yüksek şarj/deşarj döngü kapasitesine sahiptir. Örneğin, VRAB'ler 20 yılı aşkın bir kullanım ömrü ve 35.000'e kadar şarj/deşarj döngüsü sunabilir.

- Yüksek Deşarj Yeteneği: RAB'ler, %100 deşarj kapasitesine ulaşabilir ve bu durum bataryanın performansını olumsuz etkilemez. Bu, lityum iyon bataryalar gibi diğer batarya türlerine göre daha fazla deşarj derinliği sağlar.
- Güvenlik ve Çevresel Avantajlar: RAB'ler, yanıcı maddeler içermemeleri ve elektrolitlerin güç bileşenlerinden uzakta depolanabilmesi nedeniyle güvenlidir. Ayrıca, toksik olmayan ve bol bulunan malzemeler kullanılarak çevresel etkileri minimize edilir.
- Hızlı Tepki Süresi ve Esneklik: RAB'ler, hızlı şarj ve deşarj yetenekleri sayesinde enerji taleplerine anında yanıt verebilir. Bu özellik, yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonunda ve enerji yönetim sistemlerinde önemli bir avantajdır.
- Düşük Bakım Gereksinimi: RAB'lerin tasarımı, düşük bakım gereksinimi ile uzun vadeli operasyon sağlar. Elektrolitlerin harici tanklarda depolanması ve sistem bileşenlerinin modüler yapısı, bakım süreçlerini kolaylaştırır.
- Geniş Çalışma Sıcaklık Aralığı: RAB'ler, geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilir ve bu da onları çeşitli iklim koşullarında kullanıma uygun hale getirir. Özellikle VRAB'ler, pasif soğutma ile geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilir.
- Gelişmiş Esneklik ve Modülerlik: Enerji depolama kapasitesi ve güç çıkışı birbirinden bağımsız olarak tasarlanabilir. Örneğin daha büyük elektrolit tankları, daha fazla enerji kapasitesi sunmaktadır. Daha fazla yığın haline getirilebilir hücreler, daha yüksek güç çıkışı sağlar. Bu esneklik, enerji santrallerinden küçük ölçekli sistemlere kadar geniş bir kullanım yelpazesine olanak tanır. Ayrıca, modüler tasarım kolaylığı, sistemlere kolayca ölçeklenebilir ve modüler yapıları sayesinde kurulum yerinin boyutlarına uygun hale getirilebilirler.
- Farklı Yenilenebilir Enerji Sistemlerine Uyum: Güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir kaynakların düzensiz üretim profillerine uyum sağlayarak, enerji arz-talep dengesini optimize eder. RAB'ler, uzun süreli enerji depolama (saatler hatta günler boyunca) için idealdir. Özellikle mevsimsel enerji depolama gereksinimlerinde avantaj sağlar.
- Güvenlik ve Çevresel Dostu Olması: Elektrolit çözeltileri genellikle sulu bazda olduğu için, lityum iyon bataryalar gibi yanıcı değildir ve patlama riski çok düşüktür. RAB'lerin tasarımında kullanılan vanadyum gibi metaller, geri dönüştürülebilir ve doğaya zararlı değildir. Bazı yeni nesil akış bataryaları (örneğin organik bileşen bazlı)

tamamen çevre dostu malzemelerle çalışır. Elektrolitlerin ve diğer bileşenlerin yaşam döngüsü sonunda geri dönüştürülmesi mümkündür.

- Yüksek Şarj ve Deşarj Verimliliği: Redoks aktif iyonların uzun döngü sürelerinde kararlılığı yüksektir, bu da enerji dönüşüm verimliliğini artırır. Uzun süreli kullanımda bile minimum enerji kaybı ve performans düşüşü yaşanır. Lityum iyon bataryalarla kıyaslandığında, kapasite bozulması daha düşüktür.
- Düşük İşletme ve Bakım Maliyeti: Elektrotlar, membranlar ve diğer bileşenler gerektiğinde kolayca değiştirilebilir. Elektrolitlerin kullanım süresi boyunca tükenmesi veya bozulması durumunda, bunlar kolayca yenilenebilir veya yeniden işlenebilir. Elektrolitin harici tanklarda bulunması ve sistemde dolaştırılması, karmaşık iç bileşenlerin kullanımını minimize eder ve bakım sürecini kolaylaştırır.
- Geniş Çalışma Koşullarına Uyum: Çeşitli iklim koşullarında çalışabilme özelliği, RAB'leri dünya çapında enerji depolama uygulamaları için uygun hale getirir. Çoğu RAB, 0°C ile 40°C arasında güvenilir şekilde çalışabilir. Bu, soğuk veya sıcak hava koşullarında ek soğutma veya ısıtma maliyetlerini azaltır.

RAB'ler, esnek tasarım seçenekleri, uzun kullanım ömrü, güvenlik ve çevresel avantajları sayesinde enerji depolama alanında büyük bir potansiyele sahiptir. Artan araştırmalar ve geliştirmelerle birlikte, bu sistemlerin enerji depolama sistemlerinde daha yaygın hale gelmesi beklenmektedir (Singh ve McFarland, 2015).

2.4. Redoks Akış Bataryalarının Dezavantajları

RAB'ler, lityum-iyon bataryalara kıyasla enerji yoğunluğu daha düşüktür. Ayrıca RAB'lerin, diğer alternatiflere göre yüksek ilk yatırım maliyeti bulunmaktadır. Vanadyum gibi iyonların yanı sıra farklı kimyasal sistemler de (örneğin, demir-krom veya organik moleküller) kullanılabilir. Her bir sistemin iyonik reaksiyon kinetiği ve kararlılığı, bataryanın verimliliği ve ömrü üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ancak yakıt/besleyici olarak kullanımları sebebiyle maliyetleri yüksektir.

2.5. Redoks Akış Bataryalarında Depolama

RAB'lerin en önemli özelliklerinden biri, elektrolitlerin harici tanklarda depolanabilmesidir. Bu tasarım, bataryanın kapasitesini elektrolit hacmine bağlı hale getirir, yani enerji depolama kapasitesi artırılabilir veya azaltılabilir. Elektrolitlerin

depolanması, bataryanın performansı, güvenliği ve ekonomik fizibilitesi açısından kritik bir rol oynar.

Elektrolitler, depolama süresi boyunca kimyasal kararlılığını korumalıdır. Elektrolitlerdeki aktif iyonların oksitlenme, indirgenme veya çökelme gibi istenmeyen kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli olması gerekir. Elektrolitler genellikle sudaki metal iyonları (örneğin, vanadyum) veya organik moleküller içerir. Bu sıvılar viskozite, sıcaklık dayanımı ve çözünürlük özellikleriyle dikkatlice tasarlanır. Elektrolit çözeltilerindeki aktif maddelerin yüksek çözünürlüğü, enerji yoğunluğunu artırır. Depolama sırasında çökelme olursa, elektrolitin verimliliği düşer ve tanklarda tıkanıklık oluşabilir. Elektrolitlerin güvenli ve uzun süreli depolanması için özel tasarlanmış tanklar kullanılır. Elektrolit tankları, çözeltilerin aşındırıcı etkisine dayanıklı olmalıdır. Genellikle polimerler (örneğin, polietilen veya polipropilen), paslanmaz çelik veya kaplamalı metaller kullanılır. Tanklar, sızıntıyı önlemek için özel contalarla donatılır ve genellikle çift duvarlı tasarlanır. Elektrolitlerin çevresel sıcaklık dalgalanmalarından etkilenmemesi için tanklar yalıtımlıdır. Bataryanın enerji kapasitesi, tankların hacmine bağlıdır. Daha büyük tanklar daha fazla enerji depolayabilir, bu da RAB'lerin ölçeklenebilir olmasını sağlar.

Elektrolitlerin kimyasal stabilitesi sıcaklığa bağlıdır. Depolama sırasında sıcaklık dalgalanmaları, çökelme veya yan reaksiyon riskini artırabilir. Elektrolit depoları, gerektiğinde sıvıyı soğutmak için bütünleşmiş soğutma sistemlerine sahip olabilir. Çok düşük sıcaklıklarda elektrolitler donabilir veya viskozite artışı nedeniyle akışı zorlaşabilir. Isıtma sistemleri bu durumu önler.

Ayrıca, elektrolit depolarının güvenliği, büyük ölçekli sistemlerde kritik bir konudur. Depolama tanklarının altında kaçak toplama havuzları bulunur. Bu havuzlar sızıntı durumunda elektrolitin çevreye yayılmasını önler. Elektrolitlerin genellikle yanıcı olmaması bir avantajdır. Ancak, sistemde kısa devre veya dış etkenler nedeniyle ısınma meydana gelirse, tanklar basınca dayanıklı olmalıdır. Elektrolitin çevredeki malzemelerle kimyasal olarak etkileşime girmemesi için dikkatli bir mühendislik gerekir (Hugo ve diğ., 2020).

Depolama tanklarının harici olması, enerji depolama kapasitesinin kolayca artırılmasını sağlar. Daha büyük tanklar eklenerek bataryanın enerji kapasitesi artırılabilir. Elektrolit depoları, birden fazla modüle ayrılarak sistem ölçeklenebilirliği sağlanır. Elektrolitlerin kimyasal stabilitesi, sistemin toplam kullanım ömrünü artırır ve çevresel atıkları azaltır. Kullanım süresi sonunda elektrolitler yeniden işlenebilir veya yenilenebilir, bu da sürdürülebilirliği artırır. Örneğin VRAB'lerde elektrolitler, vanadyum iyonlarının farklı oksidasyon durumlarını içerir. Tanklarda V^{2+}, V^{3+} (negatif elektrolit) ve V^{4+}, V^{5+} (pozitif elektrolit) formlarında depolanır. Çevre dostu, biyolojik olarak uyumlu organik moleküller kullanılır. Bu tür elektrolitlerin depolanması için biyobozunur ve düşük maliyetli tanklar tercih edilebilir. Elektrolit depolama teknolojisi, RAB'lerin ölçeklenebilirliğini ve güvenilirliğini artıran önemli bir faktördür. Sürekli gelişen malzeme bilimi, bu sistemlerin performansını ve maliyet etkinliğini daha da iyileştirme potansiyeline sahiptir.

RAB'nin verimli çalışmasının temelinde, iyon transferi ve membran teknolojisi yer alır. Membranlar, elektrolit çözeltilerini fiziksel olarak ayırırken iyonların kontrollü şekilde hareket etmesini sağlar. Bu mekanizma, bataryanın enerji dönüşüm etkinliğini, kararlılığını ve ömrünü belirler.

İyon transferinde pozitif, negatif ve redoks iyonları olmak üzere üç ana partikül transferi gerçekleşmektedir. Pozitif iyonlar (Katyonlar), protonlar (H^+), sodyum (Na^+), lityum (Li^+) gibi iyonlar genellikle membran üzerinden geçiş yapar. Negatif İyonlar (Anyonlar), Sülfat (SO_4^{2-}), klor (Cl^-) gibi iyonlar da transfer edilebilir ancak RAB'lerde genelde proton hareketi tercih edilir. Redoks iyonları ise vanadyum (V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}) gibi redoks aktif iyonlar, elektrolit çözeltilerinde enerji depolama ve dönüşümde kritik rol oynar.

İyon değişim membranı, iyonların kimyasal potansiyel farkı nedeniyle hareket etmesiyle, bataryanın içindeki elektriksel potansiyel fark nedeniyle ve protonların tekrar gösterime gerek yok membran üzerinden geçişi, pH dengesinin sağlanmasına ve bataryanın verimli çalışması ile gerçekleşir. Bir hidrojen-brom akışlı bataryasında, membran özellikleri bromür türlerinin ve suyun iç direncini ve geçiş oranını belirler. Geçiş sorunu (bromür tarafından hidrojen tarafına) hidrojen-bromür RAB'lerinin performansını ve ömrünü etkiler çünkü bromür türleri platin katalizörünü pasivize edebilir ve sıvı elektrodu

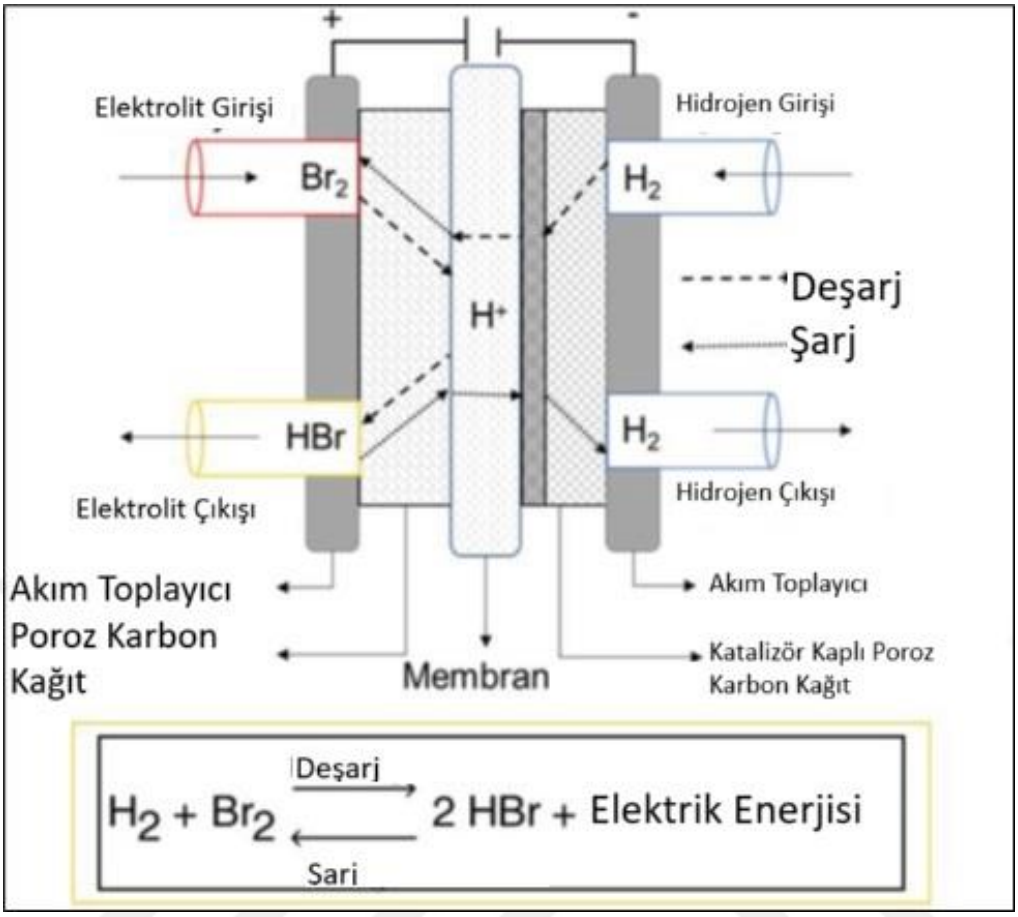
doldurur, bu da hidrojen için erişilemez hale gelir. Ancak, genel olarak, proton taşınması ve seçicilik arasında bir denge vardır. Daha düşük eşdeğer ağırlığa (EA'ya) sahip perflorlu bir membran daha yüksek hidrobromik asit alımına sahiptir, bu da hidratlı hidrofilik yolların ortalama genişliğinin daha büyük olduğu anlamına gelir. EA ve kalınlık parametreleri, hücre güç yoğunluğu ve ömrü açısından membran performansını belirlemek için yeterli değildir. Sadece daha büyük ve daha kısa yolların iyileştirilmiş iletkenliğe yol açtığı, aynı zamanda artan sıvı çaprazlamasına/omik olmayan polarizasyona yol açtığı bulunmuştur (Tucker ve diğ. 2015, Kreuer ve diğ., 2008).

3. HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARI

Bu depolama teknolojileri arasında, HBRAB teknolojisi, tek bir HBRAB hücresinde yüksek güç (1,4 W/cm^2 tepe değer), %90 tepe enerji verimliliği ve 0,9 A/cm^2'de %93 enerji kullanımı gibi umut verici bir seçenektir (Cho ve diğ., 2013). Hidrobromik asit bol miktarda bulunur ve düşük reaktif malzeme maliyetine (<20 €/kWh) denk gelir (Singh ve diğ., 2015). En yaygın akışlı batarya teknolojisi, tamamı VRAB ile karşılaştırıldığında, HBRAB'nin performans-maliyet potansiyeli, vanadyum elektrolitinin yüksek sermaye maliyetleri (> 300 €/kWh) ve daha az reaktif malzeme nedeniyle önemli ölçüde daha yüksektir (Poonpun ve diğ., 2008). HBRAB (Şekil 3.1), elektriği depolamak için brom redoks reaksiyonlarını ve hidrojen oluşumu-oksidasyon reaksiyonlarını (HER/HOR) kullanır. Brom redoks reaksiyonları, gözenekli karbon esaslı malzemeden oluşan katotta meydana gelir. HER/HOR, bir karbon destek (anot) üzerindeki bir platin katalizör ile elde edilir. Katyon değişim membranı, hidrojen gazını ve elektrolit solüsyonunu ayırırken, deşarj sırasında katoda proton taşınmasını sağlar.

HBRAB'nin temelinde brom ve hidrojen arasındaki tersinir redoks kimyası yer almaktadır. Akış bataryası sisteminde, aktif madde elektrolit çözeltisinde yer alır, elektrotlar elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yerdir ve bir membran elektrotlar arasındaki iyon akışını sağlarken, iki elektrot arasındaki karışmayı engellemektedir. Akış bataryası çalışırken, anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar, bataryanın işleyişini anlamak için kritik öneme sahiptir (Hugo ve diğ., 2020). Bu reaksiyonlar, brom (Br_2) ve hidrojen (H_2) iyonlarının indirgenmesi ve oksitlenmesi ile ilgilidir. Anotta, hidrojen gazı oksitlenerek hidrojen iyonlarına ve elektrona dönüşür. Bu reaksiyon, hidrobromik asit elektrolitiyle gerçekleşir. Katotta ise, brom indirgenerek bromür iyonlarına (Br^-) dönüşür. Bu reaksiyon, elektronları tüketir ve bromür iyonlarının katotta birikmesine yol açar. HBRAB'deki toplam reaksiyon, bu yarı reaksiyonların birleşiminden oluşur. Hidrojen gazı brom ile reaksiyona girerek hidrobromik asit oluşturur.

Bu reaksiyonlar tersinir nitelikte olup, pil deşarj olduğunda hidrobromik asit geri hidrojen gazı ve brom olarak ayrışır. Şarj sırasında ise reaksiyonlar tersine döner ve sistem enerji depolar.



Şekil 3.1. HBRAB şematik gösterimi

3.1. Hidrojen Bromür Redoks Akış Bataryalarının Avantajları

HBRAB'nin yüksek potansiyeli sebebiyle birçok avantajı mevcuttur. Sırasıyla;

- Yüksek Enerji Yoğunluğu: Hidrojen bromür akış bataryalarının teorik enerji yoğunluğu, birçok diğer RAB kimyasına kıyasla daha yüksektir. Brom, bir halojen olduğu için nispeten yüksek elektro aktif potansiyele sahiptir.
- Maliyet Etkinliği: Brom, akış bataryalarında kullanılan diğer malzemelere kıyasla daha ucuzdur, örneğin vanadyum gibi. Bu da hidrojen bromür akış bataryalarını büyük ölçekli kullanımlar için potansiyel olarak daha uygun fiyatlı hale getirir.
- Ölçeklenebilirlik: Diğer akış bataryalarına benzer şekilde, hidrojen bromür akış bataryaları ölçeklenebilir tasarımlar sunar. Enerji kapasitesi esas olarak elektrolit miktarıyla belirlenirken, güç elektrot yüzey alanıyla belirlenir. Bu özellik, akış bataryalarını büyük ölçekli uygulamalar için ideal hale getirir.

- Uzun Döngü Ömrü: Akış bataryalarının aktif maddesi dışarıda depolandığı için, elektrot malzemesi tekrarlanan döngülerden etkilenmez, bu da bataryanın uzun vadede aşınmasını azaltır ve döngü ömrünü iyileştirir.

3.2. Hidrojen Bromür RABlarının Dezavantajları

Hidrojen bromür akış büyük bir potansiyele sahip olsa da ticari olarak uygulanabilir hale gelmesi için aşılması gereken bazı teknik zorluklar bulunmaktadır.

3.2.1. Bromun İşlenmesi

Brom, toksik, aşındırıcı ve uçucu bir elementtir. Bu özellikler, ciddi güvenlik ve mühendislik zorlukları yaratır. Brom, elektrolitten kolayca kaçabilir, özellikle yüksek sıcaklıklarda gaz/buhar formunda geçtiğinde çeşitli zorluklar çıkarmaktadır. Bu durum güvenlik risklerine ve çevresel sorunlara yol açabilir. Ayrıca bromun düzgün şekilde kapalı tutulması, sızmanın engellenmesi ve uzun süreli çalışmada güvenliğin sağlanması önemlidir. Brom, solunduğunda veya ciltle temas ettiğinde sağlık açısından tehlikelidir. Bu nedenle, bromun sistemde düzgün bir şekilde kapalı tutulması gereklidir.

3.2.2. Elektrot Aşınması

Bromun yüksek reaksiyon doğası, elektrot malzemelerinin aşındırılmasına/korozyonuna yol açabilir, özellikle akış bataryalarında yaygın olarak kullanılan karbon tabanlı elektrotlar veya grafit gibi malzemeler bu konuda hassaslardır. Elektrotların bozulması, sistemin uzun vadeli verimliliğini ve maliyet etkinliğini etkileyebilir. Brom, bir oksitleyici ajan olduğundan, özellikle alüminyum veya bakır gibi metallerin elektrotlarda bozulmasına yol açabilir. Araştırmalar, brom ile aşındırmaya karşı dirençli değerli olmayan metaller ile yapılacak elektrotların kullanımını incelemektedir.

3.2.3. Membran Performansı

Akış bataryalarındaki iyon seçici membranlar, verimli iyon transferine izin vermeli ancak iki elektrolitin karışmasını engellemelidir. Membran, ideal olarak yüksek iyon iletkenliğine sahip olmalı ancak elektrolitlerin karışmasını önlemek için düşük geçirgenliğe sahip olmalıdır. Membranlar, düşük brom geçirgenliğine sahip olmalıdır, böylece brom iyonlarının katottan anoda geçmesi engellenebilir, bu da düşük verime ve

enerji kayıplarına yol açabilir. Ayrıca membranlar, hidrobromik asit sistemlerindeki agresif/korozif kimyasına karşı zamanla bozulabilir. Araştırmalar, perflorürlü sülfonik asit (PFSA) membranları ve diğer dayanıklı malzemeler üzerinde yoğunlaşmaktadır.

3.2.4. Elektrolit Kararlılığı ve Yönetimi

Hidrobromik asit konsantrasyonunun elektrolit içinde dikkatlice kontrol edilmesi gerekir. Yüksek Hidrobromik asit konsantrasyonları, elektrolitin kapasitesini artırırken, aynı zamanda aşındırıcı ve kararsız hale gelmesine neden olabilir. Brom, zamanla buharlaşabilir, özellikle yüksek sıcaklıklarda, bu da elektrolitin tükenmesine ve performansın düşmesine yol açabilir. Araştırmalar, buharlaşmayı minimize etmeye yönelik elektrolit stabilizasyon tekniklerine odaklanmaktadır. Brom, suda sınırlı çözünebilen bir bileşiktir, bu nedenle elektrolitteki brom konsantrasyonu, maksimum enerji yoğunluğu için optimize edilmelidir, ancak brom bileşiklerinin çökelmesini engellemek gerekir.

3.2.5. Teknolojik Yenilikler ve Araştırma Yönelimleri

HBRAB'nin muadili teknolojilere göre daha yeni bir alan olması sebebiyle teknolojik olarak araştırmacılara birçok farklı ve yeni olanaklar sağlamaktadır. Araştırmacılar, iyon değişim membranları geliştirmektedir. Bu membranlar daha seçici ve brom iyonlarının difüzyonuna karşı dirençli olacak şekilde tasarlanmışlardır. Bu tür membranlar, brom iyonlarının geçişini engelleyerek verimli bir işlem sağlar. Grafen oksit bazlı membranlar, yüksek iyon iletkenliği ve bromun aşındırıcı etkilerine karşı dirençleri nedeniyle araştırılmaktadır. Yeni araştırmalar, elektrolitteki bromu stabilize etmek ve bromun istenmeyen reaksiyonlarını engellemek için brom kompleksleşme ajanları (örneğin organik çözücüler veya iyonik sıvılar) kullanılmasını incelemektedir.

3.2.6. Ticarileşme ve Pazar Potansiyeli

HBRAB, büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir. Bu sistemler, yenilenebilir kaynaklardan (rüzgâr veya güneş gibi) üretilen fazla enerjiyi depolayabilir ve yüksek talep dönemlerinde serbest bırakılabilir, böylece elektrik şebekesi dengeleme için ideal hale gelir. Uzun döngü ömrü sayesinde hidrojen akış

bataryaları, elektrik şebeke kararlılığı uygulamalarında kullanılabilir ve sürekli, güvenilir bir enerji kaynağı sağlar.

Bromun düşük maliyeti, diğer akış pili teknolojileriyle (örneğin VRAB'lerindeki vanadyum) karşılaştırıldığında HBRAB'leri son derece rekabetçi hale getirebilir. Ölçeklenebilirlik, HBRAB'in büyük enerji depolama sistemlerine uygun hale gelmesini sağlar. Bu, özellikle endüstriyel enerji depolama, yenilenebilir enerji entegrasyonu ve yedek güç sistemleri için büyük bir avantajdır (Hugo ve diğ, 2020; Lim ve diğ., 2015).

4. HİDROJEN BROMÜR RABLARI HAKKINDA LİTERATÜR ÇALIŞMASI

4.1. Hidrojen Bromür Redoks Akış Batayarları Literatürü

2006'da Peled'in Tel-Aviv Üniversitesi'ndeki grubu, bu teknolojiyi büyük ölçekli bir enerji depolama sistemi olarak kullanmak amacıyla çalışmalara başlamış ve 1,5 W/cm^2'den fazla bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir (Livshits ve diğ., 2006). Daha sonra, uzun zincirli perflorosülfonik asit (LC-PFSA) membranları gibi seçici yoğun katyon değişim membranlarına dayanan HBRAB sistemleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Döngüsel performans analizleri, 600 döngü üzerinde yok sayılabilir performans düşüşü göstermiştir (Cho ve diğ., 2013; 2012). HBRAB teknolojisinin ticarileştirilmesinin anahtarı hem yüksek güç yoğunluğu hem de uzun ömürdür (1 W/cm^2 maksimum güç yoğunluğu ve 20 yıllık çalışma ömrü) (Singh ve diğ. 2015). Alan direnci ve seçicilik (güç yoğunluğu için) ve malzemeler (stabilite için) açısından membran performansının optimizasyonu bu nedenle çok önemli bir husustur. Membran alanı direnci, reaksiyon kinetiği ve kütle transferi sınırlamasının yanında, genel sistem direncine en büyük katkıda bulunanlardan biridir. Membran seçiciliği, brom türlerinin geçişini ve HER/HOR katalizörünün buna eşlik eden bozunma oranını yansıtır.

HBRAB teknolojisinin optimizasyonu ve ticarileştirilmesi için gerekli olsa da temel yapı-özellik ilişkilerini tanımlayan sistematik çalışmalar mevcut değildir. Aynı zamanda, HBRAB uygulamaları için ticari olarak temin edilebilen membranların miktarı kimyasal olarak sınırlıdır ve ticari ürünler her zaman yeterli olmamaktadır (Örn. kalınlık, iyon değiştirme kapasitesi, su tutması). Bu nedenle, bu tür membranların laboratuvar sentezi, kimyaları, malzemelerin işlenme yollarındaki sınırlamaları, emek yoğunluğu ve ciddi güvenlik önlemlerinin gerekliliği nedeniyle önemlidir. Yapılan çalışmalarda Nafion® membranlara daha ekonomik bir alternatif sunan sülfonlanmış hidrokarbon bazlı nanokompozit membranlara yoğun bir şekilde odaklanmıştır.

Yenilenebilir enerji arzının artması nedeniyle, enerji depolama sistemleri enerji tüketiminin en yoğun olduğu dönemde yüksek talepleri karşılamak için önemli hale gelmiştir. Çeşitli büyük ölçekli enerji depolama çözümleri arasında VRAB, yüksek enerji-güç oranı, uzatılmış çevrim ömrü, çok yönlü tasarım, mükemmel deşarj kapasitesi

ve minimum kirlilik emisyonları gibi avantajları nedeniyle önemli ilgi görmüştür. Bununla birlikte, tam ticari potansiyelini ortaya çıkarmak için hala daha fazla araştırmaya ihtiyaç duymaktadır. VRAB sisteminde, kritik bileşenlerden biri, iyonik iletimi kolaylaştırırken ve pozitif ve negatif elektrolitlerin istenmeyen şekilde karışmasını önlerken iki elektrolit çözeltisini ayırmanın önemli rolünü üstlenen iyon değişim membranıdır. Şu anda, uzun vadeli çevrim kararlılığı ve yüksek proton iletkenliği nedeniyle perflorosülfonik asit polimerleri (Nafion®) en yaygın kullanılan membran malzemeleridir. Ancak, yüksek maliyetleri ve sınırlı iyon seçicilikleri yaygın ticari benimsenmeyi önlemektedir. Bu nedenle, daha yeni membran malzemelerinde hem önemli maliyet düşüşüne hem de gelişmiş performansa ihtiyaç duyulmaktadır. Polimer matrisine nanopartiküller ekleyerek VRAB'lerin performansını artırma potansiyeline sahip polimer nanokompozit iyon değişim membranları hakkında kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Şimdiye kadar araştırmacılar, nano dolgu maddelerinin Nafion®'a dahil edilmesinin önemli iyileştirmelere yol açtığını keşfetmişlerdir. Bu değişiklikler, hafifçe azaltılmış proton iletkenliği ile vanadyum iyon geçirgenliğini etkili bir şekilde azaltan membranlarla sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, mevcut araştırmalar ek olarak, poliimid ve polibenzimidazol (PBI) nanokompozitleri gibi N-heterosikllere dayalı membranlar, RAB'lerde uzun vadeli uygulamalar için umut vaat ettiğini göstermişlerdir (Brahma ve diğ., 2024).

Bir başka çalışmada Hua ve arkadaşları HBRAB için, Br_2/Br-redoks çiftinin yüksek potansiyelini incelemişlerdir. Yüksek çözünürlüğü ve düşük maliyeti nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmektedir. Ancak, brom difüzyonunun neden olduğu kendi kendine deşarj reaksiyonu, HBRAB'lerin ciddi ve geri döndürülemez kapasite düşüşlerine neden olmaktadır. Burada, HBRAB'ler için gözenekli bir kompozit membran tasarlanmıştır ve üzerine brom kompleksleştirici bir madde eklenerek son derece seçici bir ayırma tabakası oluşturulmuştur. Brom üzerindeki içsel olarak yüksek seçiciliğin yanı sıra, gözeneksiz seçici tabakadaki kompleksleştirici madde, dağılmış bromla kompleks oluşturabilir. Bu nedenle, dağılmış brom ayırma tabakası tarafından yakalanır ve sonuç olarak bataryanın kendi kendine deşarj olmasına engel olmuştur. Hazırlanan gözenekli kompozit membranla birleştirilen çinko-brom RAB, %97,42'lik bir Coulomb verimliliği ve 40 mA/cm^2'de %85,31'lik bir enerji verimliliği göstermektedir. Üstelik bu batarya, saf membran matrisinin (sadece 40 mA/cm^2) çok üzerinde olan 140 mA/cm^2'lik yüksek bir

akım yoğunluğunda kararlı bir şekilde çalışabilmiş ve daha yüksek güç yoğunluklu bir batarya olanak tanımıştır. En önemlisi, saf bir membran matrisine dayalı olandan (%69,3-%35,7) çok daha yüksek bir kapasite tutma oranı sergileyerek 24 saat dinlendikten sonra önemli ölçüde iyileştirilmiş bir membran seçiciliğini göstermiştir. Bu nedenle, tasarlanmış gözenekli kompozit membranlar HBRAB uygulamaları için çok umut verici bir olasılık olmuştur (Hua ve diğ, 2021).

HBRAB maliyet açısından etkili enerji depolama sistemleri için çalışmalar yapılmıştır. HBRAB'lerde, iki reaktif malzemeyi ayırmak ve yük dengelemesi için proton taşınmasını sağlamak için proton değişim membranları gereklidir. Bu çalışmada, HBRAB'ler için katyon değişim membranlarının temel özelliklerine ilişkin kapsamlı bir genel bakış ve deneysel bir performans haritası çıkarmışlardır. Çalışma, membran su alımının, membran direnci ve bromür türlerinin çaprazlanmasıyla güçlü korelasyonu nedeniyle önemli bir özellik olduğunu göstermektedir. LC-PFSA membranlarının, diğer fonksiyonelleştirilmiş membran türlerine kıyasla daha iyi bir güç yoğunluğuna ve daha yüksek bir kararlılığa sahip olduğu gösterilmiştir. LC-PFSA membranlarının iyi güç yoğunluğu, membrandaki hidrofobik ve hidrofilik alanların yüksek düzeyde ayrılmasının sonucudur ve proton taşınması için iyi bağlanmış iyonik yollara yol açtığı belirtilmiştir. LC-PFSA membranlarının güçlendirilmesi, şişmeyi mekanik olarak kısıtladığı (daha düşük su alımı) için iyon iletimini daha da iyileştirir, bu da daha düşük bir geçişe ancak benzer bir tepe güç yoğunluğuna neden olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, güçlendirilmiş LC-PFSA membranları HBRAB'ler için en umut verici seçenek olduğunu sunmuşlardır (Hugo ve diğ., 2018).

Üç boyutlu bir HBRAB modeli, Oh ve arkadaşları tarafından 2017 yılında ortaya çıkarılmıştır. Hidrojen ve brom türlerinin redoks reaksiyonları ve ortaya çıkan türler ve çeşitli hücre bileşenleri boyunca yük taşınması titizlikle hesaba katılarak geliştirilmiştir. İlk olarak, H_2/Br_2 RAB modeli, 1,4 A/cm^2'ye kadar geniş bir akım yoğunluğu aralığında ölçülen deşarj ve şarj voltajı eğrilerine karşı deneysel olarak doğrulamışlardır. Genel olarak, model tahminleri deneysel verilerle iyi bir şekilde karşılaştırılabilir ve ayrıca hücre içindeki temel elektrokimyasal ve taşıma olaylarını ortaya çıkarır. Brom türlerinin membran boyunca geçişinin, modelin brom türlerinin membran boyunca elektro-ozmotik ve difüzyona bağlı akışlarını hesapladığı ayrıntılı düzeylerde analiz edilmesine özel bir

vurgu yapılır; bağıl büyüklükler çeşitli şarj ve deşarj aşamalarında karşılaştırılır. Ek olarak, hücre performansı ve geçiş davranışı üzerindeki iki temel tasarım değişkeninin etkilerini incelemek için parametrik bir çalışma yürütülmüştür. Bu tam üç boyutlu HBRAB modeli, şebeke ölçekli enerji depolama uygulamaları için gerçekçi büyük ölçekli hücre geometrisine uygulanabilir ve doğrudan HBRAB'ler için optimum tasarım ve çalışma koşullarını belirlemek amacıyla kullanılabileceği gösterilmiştir (Oh ve diğ., 2017).

Mevcut membranlar, başlıca gereksinimler arasında bir dengeye sahiptir: yüksek proton iletkenliği, düşük brom türü geçişi ve yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık. Bir başka çalışmasında, yüksek proton iletkenliğe sahip bir polimerin (kısa yan zincirli perflorosülfonik asit, SSC-PFSA) ve hidrofobik inert bir polimerin (poliviniliden florür, PVDF) electrospinningi, kompozit polimer fiber matların electrospinning'inde kullanılmıştır. Çoklu mat yığınları sıcak preslenerek iyon değişim membranları elde edilmiştir. Üç farklı SSC-PFSA/PVDF oranına sahip membranlar hazırlanıp, karakterize edilmiş ve kısa ve uzun vadeli (1500 saat) HBRAB testine tabi tutulmuştur. Electrospinning membranların performansları, ticari membranların performanslarına oldukça benzerdir. SSC-PFSA/PVDF elektro-eğirilmiş membran için, daha yüksek bir SSC-PFSA yüklemesi, daha düşük bir yüklemeye kıyasla daha yüksek bir membran proton iletkenliği sağlamıştır. PFSA/PVDF (50/50 ağırlıkça%) membran, %98'lik bir coulomb verimliliği, %80'lik bir voltaik verimlilik ve 150 mA/cm^2'lik bir akım yoğunluğunda 105 Ah/L'lik bir başlangıç kullanılabilir kapasitesi göstermiştir; bu da mevcutta karşılaştırılan uzun yan zincirli PFSA membranınınkine eşittir. Bu performans, 2 aylık sürekli HBRAB çalışması sırasında 200 döngü boyunca sabit kaldığı belirtilmiştir (Hugo ve diğ., 2021).

Electrospining yöntemiyle membran üretilen bir başka çalışmada ise, Abbasi ve arkadaşları proton iletken SPEEK ile inert, mekanik olarak kararlı PVDF'in HBRAB'ler için harmanlanmasıyla maliyet etkin yoğun membranlar geliştirmiştir. Yoğun membranları hazırlamak için tel elektrospinning ve ardından sıcak presleme kullanılmıştır. Özellikleri ve performansları benzer bileşim ve kalınlıktaki çözelti döküm membranlarla karşılaştırılmıştır. Elektrospinning, bir PVDF matrisi aracılığıyla birbirine bağlı iyon iletken SPEEK nanofiber yolları sağlayarak iyonik iletkenliği ve brom

difüzyon özelliklerini iyileştirmiştir. SPEEK/PVDF oranı (ağırlıkça oran) 90/10 ve 80/20 olan nispeten ince (~50–60 mikron) elektrospinning membranlar, nispeten kalın ve ticari olarak temin edilebilen PFSA membranla (~100 mikron) %35–%42 daha düşük proton iletkenliğinde karşılaştırılabilir Br_3^- difüzyon oranları göstermiştir. İkincisi, SPEEK'in PFSA'ya kıyasla daha zayıf iyon iletkenliğine ve PVDF'nin varlığına bağlanabilir. HBRAB tek hücresi, 80/20 (ağırlıkça %) SPEEK/PVDF içeren elektrospinning membranla en iyi polarizasyon davranışını ve omik alan direncini göstermiştir. Ancak, ağırlıkça oranı 80/20 olan membranın düşük kalınlığı ve yetersiz kimyasal/mekanik kararlılığı, HBRAB çevrim performansında hızlı bir düşüşe neden olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma, uzun vadeli HBRAB performansı için düşük maliyetli tel-elektrospin SPEEK/PVDF karışım membranlar (~100/m^2) ile tipik olarak kullanılan PFSA membranlar (~400/m^2) arasında ömür boyu bir karşılaştırma çalışmasına teşvik ettiğini belirtmişlerdir (Abbasi ve diğ., 2021).

Yenilenebilir enerji depolama çözümleri arayışı, malzemelerin ve bölmelerin güvenliğini, maliyet etkinliğini ve erişilebilirliğini önceliklendiren sistemlere olan ihtiyacı vurgulamaktadır. 2024 yılında yapılan bir çalışmada, sık bakım ve geniş alan gerektiren geleneksel akış sistemlerinin aksine, sulu bir ortamda şarj edilebilir çinko-bromür RAB'nin statik kurulumu, bileşen bolluğu, güvenli kurulumu ve kompakt depolama hacmi nedeniyle umut verici bir seçenek olarak ortaya çıkarmışlardır. Bu çalışma, çinko-bromür kompleksleri ile karbon katotların iskeletinin gözenekleri arasındaki etkileşime odaklanmaktadır. Yüksek bir Coulomb verimliliğini (≥ %96) korurken, karbon iskeletinin gözenekli yapısını ve elektrolit içindeki $ZnBr_2$ konsantrasyonunu titizlikle kontrol ederek kayda değer içgörüler ortaya koymuşlardır. Küçük gözenek hacimli malzemelerde, nispeten düşük konsantrasyonlar (3M) ve en yüksek iletkenlik bile, elde edilen kapasiteyi etkileyen kompleksler tarafından kontamine olmaktadır. Bu, özellikle düşük kapasiteler gösteren yüksek konsantrasyonlarda (10M) belirgindir. Buna karşılık, makro gözenekli karbon bazlı katotlar bu eğilimin tersine dönerek yüksek elektrolit konsantrasyonlarında avantajlar sergiler. Bu bulgular, çinko-bromür sulu elektrolitlerinin gözenekli karbonlu ortamlarda benzersiz bir davranış sergilediğini gösterir ve optimum performans için katot yüzeyleri ile elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşimin dikkate alınmasının önemli rolünü vurgulamışlardır (Ballas ve diğ., 2024).

Başka bir HBRAB çalışmasında ise, özellikle hücre performansı ve güvenlik sorunları açısından, bromat-bromür kimyasal reaksiyonu tarafından tetiklenen birkaç yararlı özellik göstermişlerdir. Chinannai ve Ju, bu çalışmada, kimyasal reaksiyonun kinetik modeli, ayrıntılı reaksiyon adımlarını iyice hesaba katarak ve üç boyutlu, geçici bir HBRAB modelini dahil ederek geliştirilmiştir. İlk olarak, bromat içeren H_2/Br_2 akış pili modeli, bromat tamamen tükenene kadar hücre voltajı geri kazanımının gözlemlendiği deneysel verilere karşı doğrulanmıştır. Model, deşarj sırasında ölçülen voltaj evrim verilerini başarıyla yeniden üretir ve böylece bromat-bromür kimyasal reaksiyonundan etkilenen bir H_2/Br_2 hücresinin geçici davranışını doğru bir şekilde yakalamıştır. Ek olarak, H_2/Br_2 hücreleri bromatla ve bromatsız olarak simüle edilmiş ve model tahminleri, geri dönüşümlü voltajın, membrandaki omik aşırı potansiyelin ve Br_2 indirgeme reaksiyonunun aktivasyon aşırı potansiyelinin, katotta kullanılması nedeniyle iyileştiğini ortaya koymuştur. Hidrojen-brom-bromat sistemi için mevcut model, redoks aracılı bromat anyonunun kullanılmasının yararlı etkilerinin kantitatif analizini sağlar ve böylece bromatlı H_2/Br_2 hücresinin tasarımı ve optimizasyonu için yararlı bir araç haline gelmiştir (Chinannai ve Ju, 2021).

Kartashova ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada, bromat bazlı RAB, yüksek pozitif potansiyelleri, yüksek çözünürlükleri ve düşük maliyetleri sayesinde sabit enerji depolaması sebebiyle çeşitli çalışmalar yapmıştır. Brom çapraz difüzyonu, Br_2/Br^- redoks çiftinin ve bazen dendritlerin (dallanmalar) yavaş reaksiyon kinetiği gibi ciddi zorluklarla hala karşı karşıya kalmışlardır. Bromatlı RAB'lerin daha fazla endüstriyel gelişimini teşvik etmek için, elektrotlar, membranlar ve elektrolitlerin temel malzemeleri konusunda büyük çabalar sarf edilmiştir. Bunlar arasında, elektrolit kompozisyonu optimizasyonu ve elektrolit akış optimizasyonunu içeren büyük ekonomisi ve uygulanabilirliği nedeniyle elektrolit optimizasyonu en umut verici stratejilerden biridir. Burada, önce elektrolitlerin fizikokimyasal özelliklerini ve kompozisyonunu özetlemişlerdir. Özellikle, elektrolit tasarımı ve modifikasyonuna rehberlik edecek kapsamlı analiz yöntemleri sağlamak amacıyla, bu incelemede spektroskopik karakterizasyon yöntemlerine de genel bir bakış sunulmaktadır. Yüksek performanslı ve uzun ömürlü MEÜ elde etmek için elektrolit optimizasyonu için umut vadeden fırsatlar da özetlenmiştir. Bu çalışmada, HBr ve sülfürik asit karışımı, 4 cm^2 yüzey alanlı kare kesitli, 75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda alternatif galvanostatik mod altında, döngüsel bir şekilde, yani bir dizi şarj ve deşarj

aşaması olarak çalıştırılmıştır. Sonuç olarak, bu inceleme Bromat kullanan RAB'lerin daha fazla gösteri uygulaması için ilham ve rehberlik sağlamıştır. RAB'ler günümüzde giderek daha fazla ilgi görmektedir, ancak brom çapraz kontaminasyonu, Br_2/Br^- redoks çiftinin yavaş reaksiyon kinetiği ve metal dendritler gibi karmaşık konuların çözümü için daha fazla çalışma yapılması gerektiğini önermişlerdir (Kartashova ve diğ., 2022).

RAB'lerde SPEEK'in kullanıldığı çalışmada çinko-bromür RAB, düşük maliyetleri, esneklikleri, yüksek enerji yoğunlukları ve şaşırtıcı gidiş-dönüş verimlilikleri nedeniyle büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için aday göstermişlerdir. Ancak, şarj ve deşarj işlemi sırasında, bromun gözenekli membrandan difüzyonu önemli kapasite düşüşü yaratır ve membran verimliliğini azaltır. Bu bağlamda, çeşitli miktarlarda tungsten trioksit (WO_3) nanopartikül süslemeli grafen oksit (WO_3@GO) yüklü SPEEK membranlar geliştirmiştir ve batarya performanslarını araştırmışlardır. Optimum miktarda WO_3@GO yüklü WO_3@GO/SPEEK-3 membran daha yüksek mekanik kararlılık ve iyonik iletkenlik sergileyerek, membrandan brom geçişini önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Daha yüksek hidrofilik yetenekleri ve düzgün dağılımları nedeniyle, WO_3 yüklü GO nanosheetler, brom geçişine karşı etkili bir bariyer görevi gören ve batarya performansını önemli ölçüde değiştiren SPEEK membranının sülfonik asit grubu arasında güçlü bir etkileşim sağlar. Sonuç olarak, 40 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, WO_3@GO/SPEEK-3'ün Zn/Br_2 tek hücresi, WO_3@GO/SPEEK-5 ve bozulmamış SPEEK membranlarından daha iyi olan daha yüksek kolomb verimliliği (%96,6), voltaj verimliliği (%89,6) ve enerji verimliliği (%86,6) göstermiştir. Bu performanslar, önerilen düşük maliyetli WO_3@GO/SPEEK membranının yakıt pilleri ve su arıtımı dahil olmak üzere diğer enerjiyle ilgili alanlara oldukça uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Duraisamy ve diğ., 2024).

Küttinger ve arkadaşları, brom kompleks oluşturucu ajan kullanarak hücre içerisi gaz kontrolünü sağlamak için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Brom kompleks oluşturucu maddeler, brom elektrolitlerindeki brom gaz çıkışına karşı sulu brom elektrolitlerinin güvenliğini artırmak için kullanılmıştır. Bu çalışmada, teorik kapasitesi 179,6 Ah/L olan bir brom elektroliti içinde kompleks olarak 1-etilpiridin-1-yum bromür ($[C_2P_y]$ Br) içeren HBRAB çevrim performansı ilk kez incelenmiştir. Kompleks, artan omik aşırı gerilimlere yol açmıştır. Omik düşüşün bir nedeni, $[C_2P_y]^+$ katyonunun PFSA membranıyla

etkileşimine atfedilebilir; bu da iletkenliğinin düşmesine neden olmuştur. Kompleks ayrıca hücredeki bromla etkileşime girerek sulu elektrolite kıyasla on kat daha düşük iletkenlik gösteren sulu olmayan erimiş tuz ikinci fazı oluşturur. Şarj eğrisinin başlangıcında hücre voltajında dik bir artış ve ardından hücre voltajının yenilenmesi bu etkiye neden olmuştur. Elektrolit geçişi, elektrolit çözeltisinde $[C_2P_y]^+$ birikmesine yol açar ve her iki olumsuz süreci de yoğunlaştırır. Bu koşul altında, uzun vadeli çevrim koşulları altında 179,6 Ah/L teorik elektrolit kapasitesinin yalnızca %30'u kullanılabilir. Ancak, elektrolit kapasitesi diğer akışlı pil teknolojileriyle rekabet edebilecek kadar yüksek olduğu gösterilmiştir (Küttinger ve diğ., 2021).

HBRAB'ler yakıt pilleri gibi iyon taşıyıcıları olarak proton değişim membranlarının kullanıldığı umut verici bir yüksek güçlü enerji depolama sistemi olarak sergilenmiştir. Membran taşıma özellikleri, bir hücre içindeki su ve hidrobromik asit dağılımlarından büyük ölçüde etkilenir ve bu da yük/tür taşıma verimliliği ve genel hücre performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle, membran sulu Br_2/HBr elektrolit çözeltisiyle yakın temas halindedir ve bu nedenle hidrojen elektrodu taşmaya eğilimlidir, bu da özellikle şarj işlemi sırasında hidrojen tarafındaki sıvı su ve HBr'nin giderilmesini daha zor hale getirir. Chinannai ve Ju'nın yaptığı bir başka çalışmada ise, temel performans kaybı faktörlerini, yani hidrojen elektrodu taşmasını ve HBr birikimini doğru bir şekilde yakalamak için iki fazlı bir HBRAB modeli sunmuşlardır. Hidrojen tarafındaki iki fazlı akışı ve membranın su alımının HBr birikiminin bir fonksiyonu olarak değişimini titizlikle hesaba katan mevcut model, şarj ve deşarj sırasında ölçülen deneysel polarizasyon eğrileri ve su geçiş akısı verilerine karşı başarıyla doğrulanmıştır. Simülasyon sonuçları, şarj sırasında hidrojen elektrodunda şiddetli taşmanın meydana geldiğini, yani yüksek seviyede HBr birikiminin eşlik ettiğini vurgulamaktadır. Ancak, yüksek HBr birikiminden kaynaklanan elektrolit dehidratasyon seviyesi, hidrojen elektrodu taşmasından kaynaklanan aktivasyon aşırı potansiyeli artışı kadar ciddi olmadığını göstermişlerdir (Chinannai ve Ju, 2022).

4.2. Membranlar için Literatür Çalışması

Membranlar, elektrokimyasal hücreler için en önemli bileşendir. PEMYP'deki polimerik membran, üç ana rol oynar: protonlar için bir yük taşıyıcısıdır, tepkime gazlarını ayırır ve elektronların membrandan geçmesini önlemek için elektronik bir yalıtkan görevi görür.

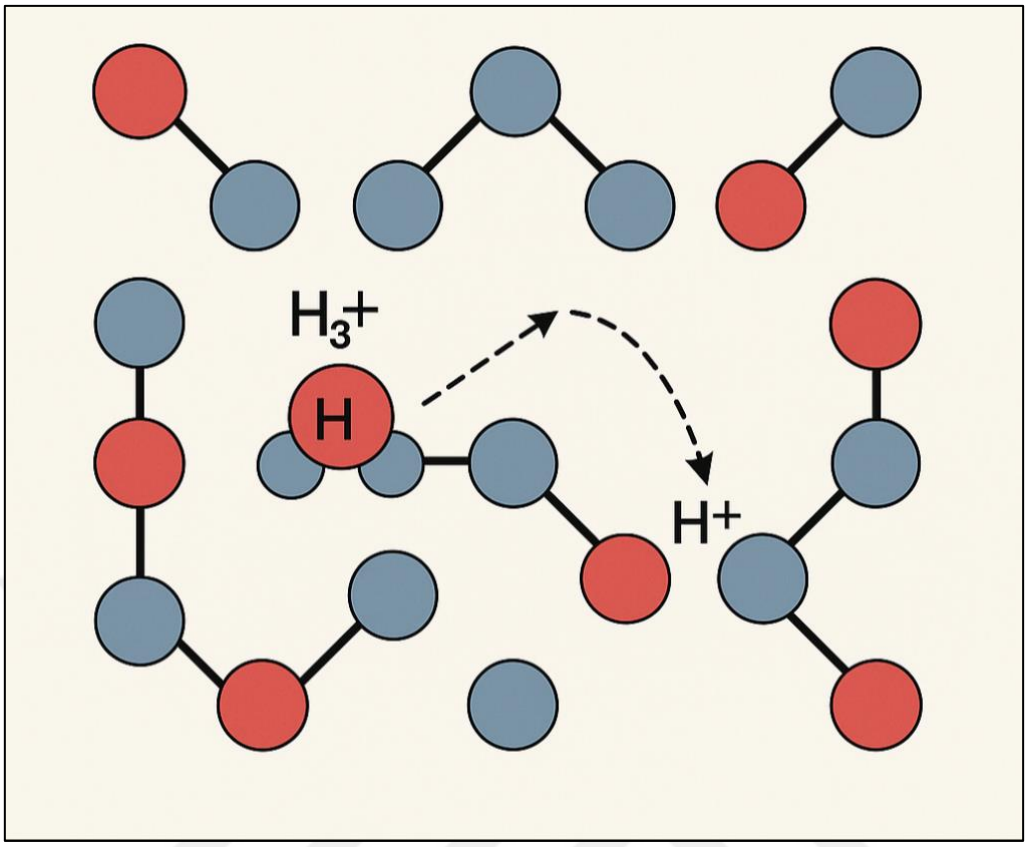
DuPont 1970'lerde Nafion®'u geliştirdiğinden beri, bu tür PFSA kısa sürede PEMYP için bir standart haline geldi ve bugün de öyle olmaya devam etmektedir. Dow Chemical Company ve Asahi Chemical Company, daha kısa yan zincirlere ve daha yüksek oranda SO_3H/CF_2 gruplarına sahip gelişmiş PFSA membranları sentezlemiştir (Smitha ve diğ, 2005). Nafion® flor 3,6-diokso 4,6-oktan sülfonik asit ile politetrafloretilen (PTFE) kopolimer yapısına sahiptir. Bu yapının Teflon® omurgası membrana hidrofobik bir yapı kazandırır; hidrofilik sülfonik asit grupları (HSO_3-) kimyasal olarak omurgaya aşılanmıştır. Bu iyonik gruplar polimer tarafından büyük miktarda suyun emilmesine neden olur ve dolayısıyla polimerin hidrasyonuna yol açar. Bu nedenle, bir proton değişim membranının performansını etkileyen faktörler, membranın yakıt pilinde uygulama için uygunluğuna karar vermede önemli rol oynayan hidrasyon seviyesi ve membranın kalınlığıdır. Proton değişim membranının performansı, proton iletkenliğinin derecesiyle ilgilidir ve proton iletkenliği de membranın nem derecesiyle ilgilidir. Daha yüksek hidrasyon koşulu daha yüksek proton iletkenliğine yol açar. Su sürüklenmesini veya su geçişini önlemenin yollarından biri, membran kalınlığını azaltarak yakıt pili performansında bir iyileştirme sağlamaktır. Azaltılmış kalınlığın diğer avantajları arasında daha düşük membran direnci, daha düşük maliyet ve hızlı hidrasyon bulunur. Ancak, dayanıklılık ve yakıt geçişi ile ilgili zorluklar nedeniyle membran kalınlığının azaltılabileceği ölçüde bir sınır vardır. Yakıt pili uygulamalarında yüksek verimlilik elde etmek için, polimer elektrolit bir membran olarak aşağıdaki istenen özelliklere sahip olmalıdır: (1) minimum direnç kayıplarıyla yüksek akımları desteklemek için yüksek proton iletkenliği, (2) sıfır elektronik iletkenlik, (3) yeterli mekanik mukavemet ve kararlılık, (4) çalışma koşulları altında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, (5) yığında nem kontrolü, (6) kolombik verimliliği en üst düzeye çıkarmak için son derece düşük yakıt veya oksijen geçişi ve amaçlanan uygulamalarla uyumlu üretim maliyetleri (Smitha ve diğ., 2005; Melo ve diğ., 2007)

Proton iletimi, PEMYP için temeldir ve genellikle membranları potansiyel yakıt pili kullanımı için değerlendirirken dikkate alınan ilk özelliktir. Direnç kaybı, membranın iyonik direnciyle orantılıdır ve yüksek iletkenlik, özellikle yüksek akım yoğunluğunda gerekli performans için esastır. Moleküler düzeyde, hidratlı polimerik matrislerdeki proton taşınması genel olarak iki ana mekanizmadan birine göre tanımlanır: (1) "proton sıçraması" (Şekil 4.1) veya "Grotthus mekanizması" (Şekil 4.2) ve "difüzyon

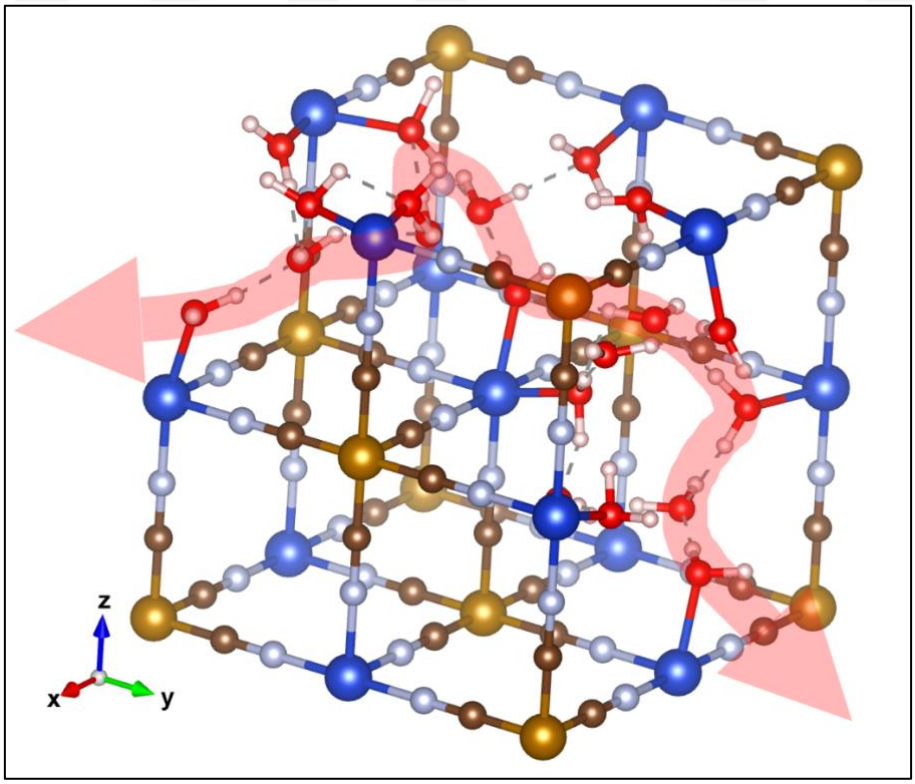
mekanizması" veya "taşıt mekanizması" (Breslaul ve diğ., 1971; Ata, 2018; Kreuer ve diğ., 2004).

Proton sıçrama mekanizmasında protonlar membran boyunca bir hidrolize iyonik bölgeden (SO_3- H_3O^+) diğerine sıçrar. Bu mekanizmada iyonik kümeler suyun varlığında şişirilir ve proton transferi için sızma mekanizmasını oluşturur. Zıplama mekanizmasının Nafion® gibi perflorlu sülfonik asit membranların iletkenliğine çok az katkısı vardır. İkinci mekanizma bir taşıyıcı mekanizmadır. Bu mekanizmada hidratlanmış proton (H_3O^+), elektrokimyasal farka yanıt olarak sulu ortamdan yayılır. Taşıyıcı mekanizmada, suyla bağlantılı protonlar (H^+ $(H_2O)_x$) bir veya daha fazla su molekülünü membrandan taşır ve kendisi de onlarla transfer edilir. Taşıyıcı mekanizmanın oluşumunun başlıca işlevi, proton değişim membranındaki polimerik zincirler içindeki serbest hacimlerin varlığıdır; bu da hidratlanmış protonların membrandan aktarılmasına olanak tanır. Suyun ayrıca iki önerilen taşıma mekanizması vardır: elektro-ozmotik sürüklenme ve konsantrasyon gradyanı tahrikli difüzyon (bu muhtemelen kendi kendine ilişkili kümeler olarak gerçekleşir: $(H_2O)y$). PTFE omurgasının hidrofobik yapısı, hidrofobik deliklerin yüzeyleri su moleküllerini itme eğiliminde olduğundan, suyun membrandan transferini kolaylaştırır (Deluca ve Elabd, 2006). Bir veya diğer mekanizmanın yaygınlığı, membranın hidrasyon seviyesine bağlıdır. Öte yandan, yukarıda belirtilen membranlara dayalı nanokompozit ve hibrit sistemlerdeki proton taşıma mekanizması hem inorganik hem de organik fazların yüzey ve kimyasal özelliklerini içerdiğinden çok daha karmaşık bir süreçtir. Nafion® ve diğer polimerlere dayalı nano-kompozitlerin proton taşıma özelliklerini stabilize etmede inorganik bileşenlerin kesin rolü hala tartışılıyor olsa da nano-partiküllerin birincil işlevinin artan sıcaklıkla polimer morfolojisini stabilize etmek olduğu varsayılabilir. İnorganik katkı maddesi, heteropoliasitler gibi alternatif bir proton taşıyıcısıysa, taşıma süreçlerine katkıları da analiz edilmelidir. Bununla birlikte, proton iletkenliği iyileştirmeleri, toplu suyun oranının ve toplu proton konsantrasyonlarının inorganik katkı maddeleri sonucunda artıp artmadığına bağlı olacaktır.

Perflorlu iyonomerik membranlar, flor atomunun küçük boyutu ve yüksek elektronegatifliği nedeniyle perflorlu polimerler güçlü bir C-F bağı ve düşük polarize edilebilirliğe sahiptir.



Şekil 4.1. Proton sıçrama iletim mekanizması



Şekil 4.2. Grotthus iletim mekanizması

Bu polimerler, termostabiliteleri, kimyasal inertlikleri ve -CF_2SO_3H'deki sülfonik asit grubunun artırılmış asitliği nedeniyle klor-alkali işlemlerinde ve yakıt pili uygulamaları için proton değişim membranları olarak kullanılmıştır (Souzy ve Ameduri, 2005). Bu membranlar, daha ileri işlemle katyonik veya anyonik hale getirilebilen bir kısım içeren monomerlerin polimerizasyonuyla hazırlanır ve bunlar yüksek EA perflorlu membranlardır ve yüksek güç yoğunluğu tükettikleri için yakıt pillerinde kullanımları sınırlıdır (Kariduraganavar ve diğ., 2006).

Florlanmamış hidrokarbon membranlar, proton değişim membran sentezinde kullanılan diğer malzeme türü, membranın polimerik omurgasında veya bu membran polimerik omurgasından gelen gruplarda benzen halka yapılarına sahip alifatik veya aromatik polimerler olabilen florlanmamış hidrokarbon polimerleridir. Günümüzde, yüksek performanslı proton iletken polimer elektrolit membranlara giden en umut verici yollardan biri, polimer omurgaları için hidrokarbon polimerlerinin kullanılmasıdır (Rikukawa ve Sanui, 2000). Hidrokarbon membranlar, perflorlanmış membranlara göre bazı kesin avantajlar sağlar. Daha ucuzdurlar, ticari olarak temin edilebilirler ve yapıları, sarkıt gruplar olarak polar bölgelerin tanımlanmasını sağlar. Polar gruplar içeren hidrokarbon polimerleri, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek su alımlarına sahiptir ve emilen su, polimer zincirlerinin polar gruplarıyla sınırlıdır. Hidrokarbon polimerlerinin ayrışması, uygun moleküler tasarımla bir dereceye kadar engellenebilir. Hidrokarbon polimerleri, geleneksel yöntemlerle kolayca geri dönüştürülebilir. Yüksek sıcaklıklarda kararlılığı artırmak için aromatik hidrokarbonlar doğrudan bir hidrokarbon polimerinin omurgasına dahil edilebilir veya omurgadaki hacimli gruplarla modifiye edilmiş polimerler proton iletimi için uygun hale getirilebilir. Poliaromatik membranlar, esnek olmayan ve hacimli aromatik grupların varlığı nedeniyle T_g>200°C olan yüksek sıcaklıkta sert polimerlerdir. Aromatik halkalar elektrofilik ve nükleofilik ikame olanağı sunar. Polieter sülfonlar, çeşitli sayıda eter ve keton fonksiyonelliğine sahip polieter ketonlar, poli(arilen eterler), polyesterler ve polimidler, ana zincir poliaromatiklerinin bazı ilgili örnekleridir. Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit), yüksek cam geçiş sıcaklığına (T_g = 210 $^{\circ}$C), yüksek mekanik mukavemete ve mükemmel hidrolitik kararlılığa sahip hidrofobik bir polimer olduğundan, PEMYP'lerde uygulama gereksinimlerinin çoğunu karşılayabilir. PPO'nun yapısı diğer aromatik polimerlere kıyasla basit olmasına rağmen hem aril hem de benzil pozisyonlarında birçok değişikliğe izin verir: (1) benzen

halkasında elektrofilik ikame, (2) metil gruplarından hidrojenin radikal ikamesi, (3) bromometillenmiş PPO'nun nükleofilik ikamesi, (4) PPO zincirlerindeki terminal hidroksil gruplarının kapatılması ve bağlanması ve (5) PPO'nun organometalik bileşiklerle kompozit hale getirilmesi. Poliaromatikler, termal kararlılıkları nedeniyle genellikle yakıt pili uygulamaları için tercih edilir. Ayrıca, poliaromatikler oksidan açısından asidik ortamda kararlıdır (Higashihara ve diğ., 2009; Hong ve diğ., 2008; Lee ve diğ., 2009; Wen ve diğ.; 2009; Xu ve diğ.; 2008).

Asit-baz kompleksleri, yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon etkilerinden etkilenmeden yüksek iletkenliği koruyabilen membranlar için uygulanabilir bir alternatif olarak düşünülmüştür. Genel olarak, yakıt pili membranları için düşünülen asit-baz kompleksleri, proton iletimini desteklemek için alkali bir polimer bazına bir asit bileşeninin dahil edilmesini içerir. Fosforik asit katkılı PBI (PBI/H_3PO_4) membran, tercihen ortam basıncı altında yüksek sıcaklık PEMYP için şimdiye kadar en başarılı sistem gibi görünmektedir. Son yıllarda polimer sentezi, membran dökümü, fizikokimyasal karakterizasyonlar ve yakıt pili teknolojilerini kapsayan kapsamlı araştırma faaliyetlerini arttırmıştır. Asit katkılı PBI membranlar kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. İlgili yakıt pili teknolojileri geliştirilmiş ve yüksek sıcaklık PEMYP, ortam basıncı altında 200°C'ye kadar sıcaklıklarda başarıyla gösterilmiştir. Nafion® hücreleriyle karşılaştırıldığında, karmaşık nemlendirme sisteminin ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. PBI hücresinin diğer çalışma özellikleri arasında hava debisinin ve hücre sıcaklığının kolay kontrolü yer alır (Smitha ve diğ., 2005; Li ve diğ., 2009; Ata, 2018).

1-n-Heksilpiridin-1-yum bromür [C_6P_y] Br, sulu brom elektrolitlerinde brom kompleks oluşturucu madde olarak HBRAB performansı üzerindeki etkisi açısından araştırmıştır. [C_6P_y] $^+$ katyonları, Br_2'nin buhar basıncını sınırlayan ek bir erimiş tuz fazında sulu polibromür çözeltilerinin bromunu güvenli bir şekilde bağlamıştır. Bununla birlikte, sulu elektrolit çözeltilerinde çözünen [BCA]+ katyonları, HBRAB'deki PFSA membranlarının iletkenliğini önemli ölçüde düşürdüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışmada, çok güçlü brom bağlayıcı [C_6P_y] + katyonu ile elektrolitte aşırı brom kombinasyonu, elektrolitin çalışma aralığı içinde erimiş tuza neredeyse tamamen %99,6 mol [C_6P_y] + emilimine yol açmıştır. Kısa yan zincirli 1-etilpiridinyum bromürün benzer uygulamasıyla karşılaştırıldığında,

olumsuz etkiler [C_6P_y] Br kullanımıyla daha güçlü bir şekilde telafi edilmektedir. [C_6P_y] + katyonlarıyla temas halindeki membranın membran direncindeki artışlar, [C_2P_y] + katyonlarıyla temas halindeki membran direncinin tersine dönmüştür. Elektrolitler en az 12 döngü boyunca çevrime tabi tutulur ve 176,7 Ah/L'lik kararlı bir kullanılabilir kapasite ve 138,91 Wh/L'lik erişim ve kararlı deşarj enerji yoğunlukları sunmuştur. [C_6P_y] + katyonları ve polibromürler arasındaki güçlü brom bağlama özellikleri doğrulanmıştır. [C_2P_y] + elektrolitlerin aksine, elektrolitlerdeki uzun zincirli [C_6P_y] + katyonu daha yüksek çevrim kararlılığına veya kapasite ve enerji yoğunluğunda düşüş gözlemlenmiştir (Küttinger ve diğ., 2023).

Bir başka çalışmada, trypcitine katkıyı PEEK'in kontrollü sülfonasyonuna dahil ederek, ortaya çıkan içsel olarak mikro gözenekli polimer membranlar üretilmiştir. Özellikle hidroksit anyonları olmak üzere yük dengeleyici iyonların taşınmasını kolaylaştıran oldukça birbirine bağlı su kanalları oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu mikro gözenekli membranlar, redoks aktif türlere karşı seçicilikten ödün vermeden yüksek iyonik iletkenlik göstermiştir. Membranlar, alkali sulu organik ve çinko-demir akış bataryalarında mükemmel performans sağlayarak uzun vadeli kararlılık, yüksek güç yoğunluğu ve 700 mA/cm^2'ye kadar çalışma akımı yoğunluğu göstermiştir. Membranlar ayrıca yüksek kapasite kullanımı ve tutma, gelişmiş enerji verimliliği ve güç yoğunluğu ile nötr pH'lı sulu RAB'lerde performansı iyileştirmiştir (Wong ve diğ., 2024).

HBRAB'ler için katyon değişim membranlarının temel özelliklerine ilişkin kapsamlı bir genel bakış ve deneysel bir performans haritası sunmuştur. Çalışmada, membran su alımının, membran direnci ve bromür türlerinin çaprazlanmasıyla güçlü korelasyonu nedeniyle önemli bir özellik olduğunu göstermektedir. Uzun zincirli perflorosülfonik asit (LC-PFSA) membranlarının, diğer fonksiyonelleştirilmiş membran türlerine göre daha iyi bir güç yoğunluğu-croslink ve daha yüksek bir kararlılığa sahip olduğu gösterilmiştir. LC-PFSA membranlarının iyi güç yoğunluğu-croslink, membrandaki hidrofobik ve hidrofilik alanların yüksek düzeyde ayrılmasının sonucudur ve proton taşınması için iyi bağlanmış iyonik yollara yol açmıştır. Uzun zincirli PFSA membranlarının güçlendirilmesi, şişmeyi mekanik olarak kısıtladığı (daha düşük su alımı) için takaslarını daha da iyileştirir, bu da daha düşük bir geçişe ancak benzer bir tepe güç yoğunluğuna neden olmuştur. Sonuç olarak, güçlendirilmiş LC-PFSA membranları HBRAB'ler için en

umut verici seçenek olduğu belirtilmiştir (Hugo ve diğ., 2018). Bir başka çalışmalarında ise brom elektrolitine brom kompleksleştirici ajan (BCA) eklenmişlerdir. Mevcut çalışmanın diğer BCA eklentili çalışmalara göre yeniliği, BCA'nın dört farklı membran kimyasıyla bu etkileşiminin HBRAB'lerin membran özelliklerini ve performansını nasıl etkilediğini araştırmasıdır. BCA'nın sistem performansı üzerindeki etkisi membran kimyası tarafından belirlenir. Nafion® membranların BCA'ya maruz bırakılması, %60 daha yüksek hücre direncine ve %50 şarj durumunda (SOC) 0,5 V'ta %55 daha düşük hücre güç yoğunluğuna yol açar. Bu azalma, membrandaki negatif yüklü sülfonik asit grupları ile pozitif yüklü BCA arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklanır. Daha düşük SoC, daha düşük brom konsantrasyonu ve daha yüksek serbest BCA konsantrasyonu hücre çalışmasında zararlıdır. BCA iyonlarının varlığında LC-PFSA membranların kullanımından kaçınılmalıdır. Öte yandan BCA'nın aşılanmış sülfonatlı PVDF veya aşılanmış sülfonatlı polietilen membranlarla kombinasyonunda umut verici HBRAB sonuçları elde edilmiştir (Hugo ve diğ., 2019).

Kreutzer ve arkadaşları, bu sistemin performansını değerlendirmek için, Nafion® 212 membran ve 0,55 mg Pt/cm^2 yüklemeli elektrotlardan oluşan bir MEÜ'ye sahip bir yakıt pili, bu sistemler arasındaki performansı karşılaştırmışlardır. Bu amaçla, 22°C'de H_2-H_2, H_2-O_2, H_2-Br_2 modları altında yaptıkları pili test etmişlerdir. Platin üzerindeki Br^-/Br_2 reaksiyonlarının değişim akımı yoğunluğunun, aynı substrat üzerindeki hidrojen reaksiyonlarının yaklaşık dörtte biri olduğunu bulmuşlardır (0,3 mA/cm^2 Pt'ye karşı 1,2 mA/cm^2 Pt). Deşarj sırasındaki tepe güç yoğunluğu, benzer koşullar altında H_2-Br_2 modu için %70'lik bir voltaj verimliliğinde 0,30 W/cm^2 iken H_2-O_2 modu için %40'ta 0,17 W/cm^2 idi. H_2-Br_2 yakıt pilinin performansı esas olarak hücredeki omik ve kütle taşıma dirençleri tarafından belirlenir, bu da daha yüksek reaktan konsantrasyonları, daha yüksek çalışma sıcaklıkları, daha iletken membranlar ve taşımayı artıran elektrot ve hücre tasarımları kullanılarak geliştirilebileceğini belirtmişlerdir (Kreutzer ve diğ., 2012).

Bir başka çalışmada ise membranlarda oluşabilecek yakıt geçirgenliği incelenmiştir. Br_2/Br- oksidasyon-redüksiyon çifti, çinko-brom, vanadyum-brom ve hidrojen-brom gibi bazı RAB'lerde pozitif elektrolit olarak kullanılır. Ancak, Br_2 ve Br-'nin proton değişim membranıyla yakıt geçirgenliği davranışı bu akış bataryalarında diğer elektrokimyasal pillerde olduğu gibi zararlıdır. Br_2 ve Br- yakıt geçirgenliği mekanizmasını araştırmak

için, negatif elektrolitte Br_2 ve Br^-'nin birikimli geçişini tespit etmek üzere bir spektrofotometre ve özel bir reaktif geliştirilmiştir. Ek olarak, Br^- ve Br_2 yakıt geçirgenliği davranışının hücre performansı üzerindeki etkisini araştırmak için laboratuvarda tasarlanmış bir kinon-brom akış pili geliştirilmiştir. Ayrıca, Br^- ve Br_2'nin bir membrandan geçişinin moleküler dinamik simülasyonları, Br^- ve Br_2 yakıt geçirgenliği davranışını analiz etmek için gerçekleştirilmiştir. Br_2 geçişinin mevcut verimsizliğe katkıda bulunan temel faktör olduğu sonucuna varılabilir. Akım yoğunluğu 0,025'ten 0,075 A/cm^2'ye yükseldiğinde, kolomb verimlilikleri %72,5'ten %82,5'e ve %90'a yükselmiştir; bu da Br iyonu geçirgenliği nedeniyle meydana gelmiştir. Hücre performans faktörleri Br_2 geçiş miktarıyla güçlü bir şekilde ilişkilidir; dolayısıyla, bu faktörler toplu sulu faz Br türü konsantrasyonu değiştikçe hücre performansının da değişeceği varsayılabilmektedir (Li ve diğ., 2016).

HBRAB, yüksek güç ve düşük maliyetli bir enerji depolama aygıtı olarak umut vadetmektedir. Tucker ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada, proton değişim membranlarının malzeme seçimi ve işlenmesinin çeşitli yönlerinin HBRAB çalışması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Membran özellikleri, sistemin performansı ve verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle, iletkenlik ve geçirgenlik arasında bir denge vardır; burada iletkenlik, yüksek akım yoğunluğunda sistem verimliliğini sınırlar ve yakıt geçişi, düşük akım yoğunluğunda verimliliği sınırlar. Bu denge üzerindeki kalınlık, ön işlem prosedürü, hücre montajı sırasında şişme durumu, eşdeğer ağırlık, membran takviyesi ve mikro gözenekli bir ayırıcı tabakanın eklenmesinin etkisi değerlendirilir. 70°C suda ıslatılarak ön işlemden geçirilen Nafion® 212'nin (50 mikron), incelenen çalışma koşulları için en uygun olduğu bulunmuştur. Bu durumda, 400 mA/cm^2'ye kadar akım yoğunluğu için %75'ten büyük bir enerji verimliliği elde edilirken, elde edilebilen maksimum enerji verimliliği %88'dir. Bu membrana sahip bir hücre 3164 saat boyunca sürekli olarak döngüye sokulmuştur. İletkenlik ve brom ve su geçişi de dahil olmak üzere membran taşıma özelliklerinin döngü sırasında orta derecede azaldığı ancak alındığı haliyle membrana göre daha yüksek kaldığı bulunmuştur (Tucker ve diğ., 2015).

HBRAB çalışmalarında bugüne kadar dünyada bu teknolojinin geliştirilmesinde genellikle ticari elektrolitlerin kullanılmasına odaklanılmıştır. Örneğin elektrolit malzemesi olarak Nafion® kullanılmış veya PTFE yapısı içeren membranlar kullanılmış

ve performanslar bu şekilde değerlendirilmiştir. Bu durum HBRAB'lerde özellikle membran için daha da kritik bir öneme sahiptir çünkü önceki bölümde ele alındığı gibi kullanılacak membranın taşınacak iyonları değiştirdiğinden ve şarj ve deşarj aşamalarındaki dayanımı önemli bir etken olacaktır. Benzer şekilde katyon değişim membranları (KDM) kullanıldığında anodun pH'ı düşeceğinden anot katalizörünün bu koşullarda aktivitesinin nasıl etkileneceği önem kazanacaktır. Bu çalışmada tüm bu faktörler göz önünde bulundurularak MEÜ tüm bileşenleriyle eş zamanlı olarak bütünsel bir şekilde hazırlanmıştır. HBRAB'ler için maliyeti yükselten PFSA gruplu membranlara alternatif bir malzeme geliştirilmesi konusundaki eksik kapatılmaya çalışılmıştır. Burada yaklaşım öncelikle PEMYP ve Doğrudan Borhidrür Yakıt Pilleri (DBYP) için Nafion®'a alternatif olarak geliştirilen KDM tipi PBI/SPEEK harman membranların HBRAB'deki potansiyeli değerlendirilmiştir. İyonik iletkenliğin yüksek olması için gereken yüksek sülfonlama derecelerinde düşen mekanik ve kimyasal dayanımı yükseltmek için PBI ile harmanlama yöntemleri kullanılmıştır. Metodolojik olarak HBRAB'ler, üretilen membranlarla (yeni geliştirilecek) performansları değerlendirilecektir ki böyle bir çalışma da kendi başına özgün bir değere sahiptir.

Asit-baz polimer karışımlarında, çapraz bağlar oluşturarak mekanik ve kimyasal dayanımı artırmak amaçlanmaktadır. Bu süreçte, PBI ile sülfonlanmış PEEK'in sülfonik asit gruplarının etkileşime girmesiyle fiziksel ve kimyasal dayanımın artması, ancak iyonik iletkenliğin azalması beklenmektedir. Bu nedenle SPEEK, düşük oranlarda PBI ile harmanlanmıştır. Yapılan çalışmada, farklı sülfonlama derecelerine sahip SPEEK membranlar hazırlanmıştır. Ayrıca ticari olarak temin edilmiş olan PBI ile yüksek sülfonlama derecesine sahip olan SPEEK harmanlanarak membranlar oluşturulmuş ve çalışmalar bu membranlarla yapılmıştır.

5. DENEYSEL METOT

5.1. PEEK'in Sülfonlanması

PEEK sülfonasyonu, PEEK polimerinin kimyasal yapısını değiştirmek amacıyla uygulanan bir işlem olup, genellikle iyon değişim reçineleri, membranlar veya elektriksel iletkenliği artırmaya yönelik kullanılır. PEEK, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal direnç ve mekanik özellikleriyle bilinen bir polimerdir, ancak bu özellikler bazen iyileştirilmeye veya değiştirilmesine ihtiyaç duyulabilir. Sülfonasyon, PEEK molekülüne sülfonik asit gruplarının ($–SO_3H$) eklenmesi işlemidir. Sülfonasyon için genellikle konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) veya diğer güçlü sülfürik asit bileşenleri kullanılır. Bu asitler, PEEK polimerinin fenil gruplarına sülfonik grupları ekler. PEEK, sülfürik asit gibi güçlü bir asit ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon, PEEK zincirine sülfonik asit gruplarının eklenmesini sağlar. Bu işlem genellikle kontrollü sıcaklık ve süre koşullarında yapılır. Sülfonasyon sonucunda PEEK'in hidrojen iyonu (H^+) taşıma kapasitesinin arttığı gözlemlenir. Bu nedenle, iyon değişim membranları ve elektrokimyasal sistemlerde kullanılabilir hale gelir. PEEK'in iyonik iletkenliği artar, bu da onu elektrokimyasal uygulamalar için uygun hale getirebilir. PEEK'in suyu daha iyi tutmasını sağlar, bu da membran teknolojileri veya biyomedikal uygulamalarda avantaj sağlar. Sülfonasyon işlemi, PEEK'in kimyasal dayanımını değiştirebilir. Yeni kimyasal bağlar, belirli ortamlarla daha iyi uyum sağlayabilir veya daha düşük stabiliteye sahip olabilir. PEEK sülfonasyonu, özellikle enerji depolama, yakıt pilleri ve elektrokimyasal cihazlar gibi alanlarda önemli bir modifikasyon yöntemidir. Bu işlem, polimerin özelliklerini işlevsel hale getirerek daha geniş bir uygulama alanına taşır.

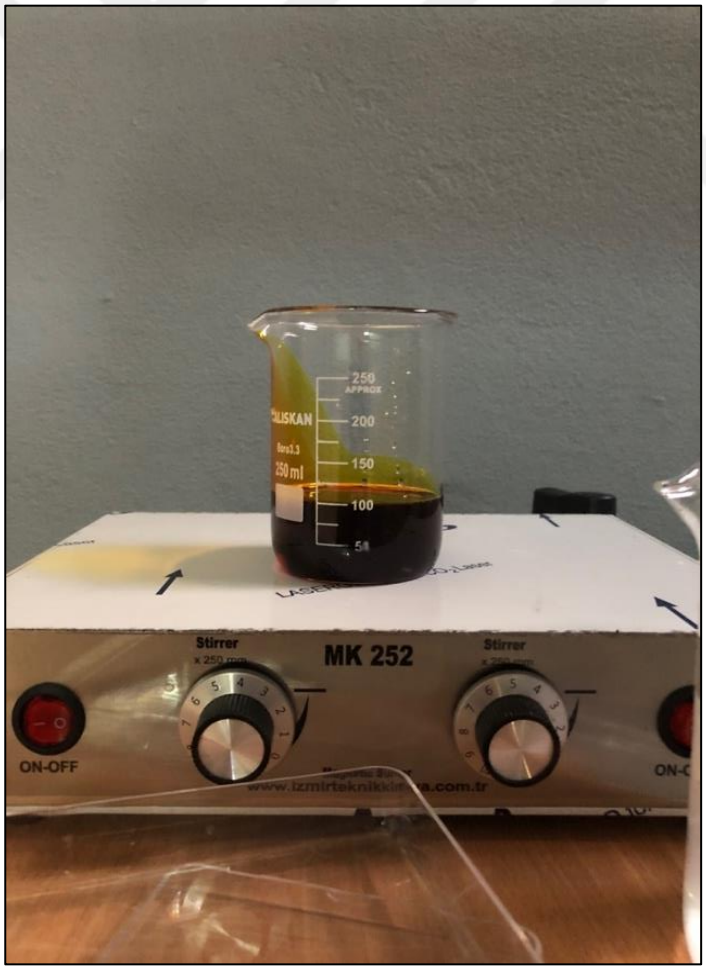
5.2. Harman Membranların Hazırlanması

PEEK sülfonasyonu, post-sülfonasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Süreç, 500 ml'lik bir beher ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak yapılmıştır. Deneysel parametrelerin (reaksiyon süresi, kurutma sıcaklığı vb.) membran özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Homojen bir sülfonlama reaksiyonu için PEEK'in oda sıcaklığında konsantre sülfürik asit içinde granül haldeki PEEK'in tamamen çözünmesi gerekmektedir. Çözünme süresi, deneyler sonucunda 2 saat olarak belirlendi ve sülfonlanma süreci literatürde 3-6 gün

arasında değişmektedir (Kobayashi ve diğ, 1998; Kim ve diğ., 2008). Sülfonlama aşamaları aşağıdaki gibidir:

- Belirlenen miktarda PEEK, %95 saflıktaki sülfürik aside hızlı karıştırma altında yavaşça eklenerek çözünmesi beklenir (Şekil 5.1).
- Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti, buzlu deiyonize suya yavaşça dökülerek sülfonlanmış polimer çöktürülür.
- Yıkama işlemi en az 5 kez buzlu su ile tekrarlanır ve polimer deiyonize suda bir gece bekletilir.
- Polimer, saf su ile tekrar yıkanır, ardından oda sıcaklığında en az 24 saat kurutulur.
- Fazla asidin giderilmesi için yıkama işlemi, pH nötralize olana kadar tekrarlanmıştır.
- Son olarak polimer, vakum altında kademeli olarak artan sıcaklıklarda kurutulmuş ve toz haline getirilmiştir (Şekil 5.2).



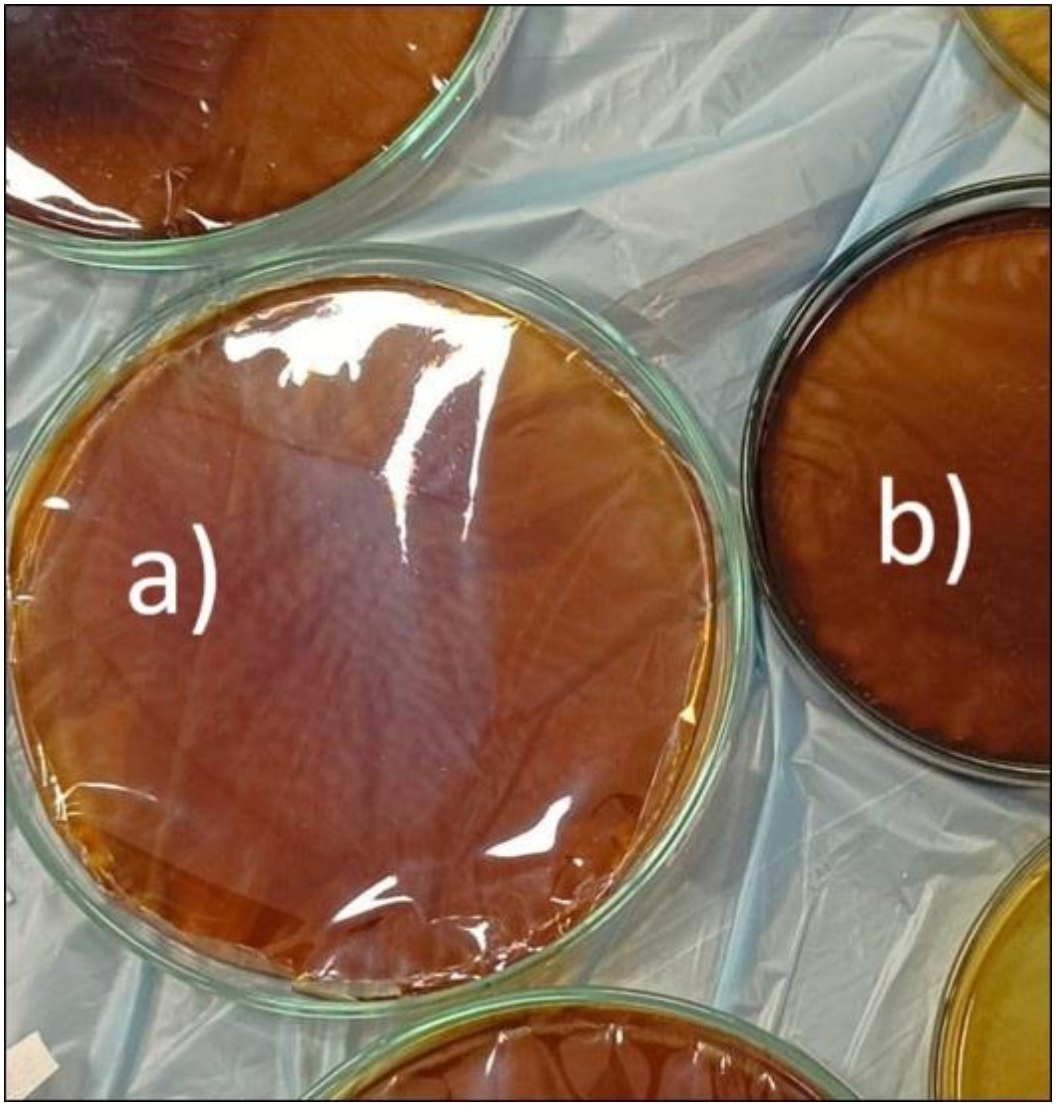
Şekil 5.1. Sülfonasyon sırasında PEEK polimeri



Şekil 5.2. Sülfonasyon ve yıkama işlemleri sonucu SPEEK polimerin öğütülmeden önceki hali

Bu çalışmada, 4 farklı zaman aralığında (72-96-120 ve 144 saat) hazırlanan 4 farklı sülfonasyon derecesine (%47,62, 71 ve 80) sahip SPEEK polimeri elde edilmiştir. Sülfonasyon derecelerine göre sırasıyla SP47, SP62, SP71 ve SP80 olarak adlandırılmışlardır.

PBI/SPEEK harman membranları hazırlamak için, PBI ve SPEEK ayrı ayrı DMAc içinde çözelti haline getirilmiştir. Belirlenen oranlarda karışım, ortam sıcaklığında homojenizasyon için tekrar karıştırılmıştır. Homojenlik sağlandıktan sonra karışım ultrasonik banyoda 1 saat daha karıştırılmıştır. Çözelti petri kaplarına dökülerek çözücü uçurulmuş ve ince film membranlar oluşturulmuştur (Şekil 5.3 ve Şekil 5.4). Membranlar, çeker ocakta oda koşullarında 12 saat ve ardından vakum altında artan sıcaklıklarda kurutulmuştur. Üretilen numuneler ve referans membran, çalışmanın devamında Tablo 5.1'de belirtildiği şekilde isimlendirilmiştir.



Şekil 5.3. Hazırlanan (a)harman membran ve (b)PBI membran

Tablo 5.1. Numunelerin kısaltmaları ve kısaltmaların açık isimleri

Kısaltma	**Açıklama**
PBI	Saf polibenzimidazol membranı
SP80	%80 sülfonasyon dereceli saf SPEEK
SP80PBI5	%5 PBI katkılı SPEEK harmanı
SP80PBI10	%10 PBI katkılı SPEEK harmanı
SP80PBI20	%20 PBI katkılı SPEEK harmanı
Nafion® 115	Ticari Nafion® 115 membranı



Şekil 5.4. Hazırlanan SP80 membran

5.3. Karakterizasyon Yöntemleri

5.3.1. Proton NMR Spektroskopisi

H-NMR, organik ve biyokimyasal moleküllerin yapısını anlamak için kullanılan bir analiz yöntemidir. Proton Nükleer Manyetik Rezonans (H-NMR), hidrojen atomlarının manyetik özelliklerini ölçerek, bir moleküldeki hidrojen atomlarının kimyasal çevresine dair bilgi sağlar. Bu yöntem, özellikle organik moleküllerin yapısını çözümlemede çok kullanışlıdır. Hidrojen atomları pozitif yüklü çekirdeklere sahiptir ve kuantum mekaniğine göre dönme (spin) özellikleri gösterir. Manyetik bir alana maruz kaldıklarında, protonlar iki enerji durumundan birine (spin paralel veya spin antiparalel) yerleşir. Harici manyetik alan, bu enerji seviyeleri arasındaki farkı belirler. Protonlar, uygun bir radyo frekansı enerjisi ile uyarıldığında, düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine geçiş yaparlar (rezonans). Bu enerji absorpsiyonu sırasında, proton çevresindeki elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı bir frekansta rezonansa girer. Protonların rezonans frekansı, çevresindeki atomlar ve elektron yoğunluğu tarafından etkilenir. Bu etki, kimyasal kayma olarak adlandırılır ve ppm (parça başına milyon) biriminde ifade edilir. Örneğin, elektronca zengin bölgelerdeki protonlar daha yüksek frekansta rezonans yaparken (shielded), elektronca fakir bölgelerdeki protonlar daha düşük frekansta rezonansa girer (deshielded). H-NMR cihazı, protonların rezonans

sinyallerini toplar ve bu sinyaller bir spektrumda grafik olarak gösterilir. Spektrumda her bir pik, bir proton grubunun çevresindeki kimyasal çevreyi temsil eder. Spektrumdaki her pik, bir proton grubunun bulunduğu kimyasal çevreyi temsil eder.

Örneğin, aromatik halkalar, alifatik gruplar, karbonil grupları farklı kimyasal kaymalara sahiptir. Piklerin alanı, moleküldeki protonların sayısını temsil eder.

Örneğin, bir CH_3 grubu (3 proton) bir CH_2 grubundan (2 proton) daha büyük bir pik alanına sahiptir. Protonlar, komşu protonlarla manyetik etkileşimde bulunur. Bu durum, sinyallerin çiftlere veya çoklu piklere bölünmesine neden olur. Çekilme sayısı, komşu protonların sayısını ve bağın türünü belirlemede yardımcı olur (örneğin, CH_2'nin üçlü bir piki olabilir). Çözeltide alınan spektrumlar, katı haldeki davranışları tam olarak yansıtmayabilir. Bu çalışmada H-NMR ile, hidrojen elementinin dalgalarının toplam sayısı (A, B, C ve D pozisyonlarındaki) ve protonun integrasyon alanı olan E dalgası kullanılarak aşağıdaki denklem (Denklem 5.1) yardımıyla sülfonlanma derecesi hesaplanmıştır.

$$\frac{\mathrm{n}}{12-2\mathrm{n}} = \frac{AHE}{\mathrm{AHAA'BB'CD}} \tag{5.1}$$

Bu noktada hesaplama için seçilen pikler halkalı yapıda sülfonlama sırasında H^+ ile yer değiştiren SO_3- iyonlarının, halkalı yapıya katıldığı noktalara yakın olan hidrojen pikleridir. Bu atomların absorbe ettiği enerji, çevresindeki atomların ve moleküllerin tayinini sağlamaktadır. Üretilen 4 farklı sülfonasyon derecesine sahip olan SPEEK polimerleri, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yer alan H-NMR cihazında analiz edilmiştir.

5.3.2. Kimyasal Dayanım Testleri

Hidrobromik asit ve Br_2 gibi korozif bir kimyasala karşı polimerik malzemelerin dayanıklılığını test etmek için uygun, sistematik ve güvenilir bir test metodolojisi oluşturmak mümkündür. Bu metodoloji, çeşitli polimerik malzemelerin HBr gazı veya çözeltisiyle temas ettiğinde gösterdiği kimyasal dayanımı belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu analizde SP80, SP71, SP62, SP47, (sülfonlanma dereceleri sırasıyla %80, %71, %62 ve %47) PBI ve Nafion® 115 membranlar, 1 cm^2'lik parçalar haline getirilmiş ve yakıt

derişimi olan 1 M HBr+0,9 M Br_2 sulu çözeltisi içerisinde 1 gün 2 gün ve 1 hafta bekletilmiştir. Test öncesi tüm membran parçaları yakıt içerisine daldırılmadan önce izopropil alkol ile temizlenmiş ve ağırlıkları ölçülmüştür. Üç bekleme süresi sonucunda membran parçaları bekletildikleri cam malzeme içerisinden, HBr'nin toksik ve korozif doğasından dolayı bol deiyonize su ile işlemden geçirilerek çıkartılmıştır. Çıkarılan numuneler kurulanarak tartılmış ve su tutma kapasitesine benzer şekilde ağırlık ölçümleri gerçekleşmiştir. Görsel olarak bir bozunma olup olmadığı incelenmiştir.

5.3.3. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), organik bileşenlerin tespiti için kullanılır. Çoğu bileşenin, optik izomerler hariç, kendine ait bir kızılötesi spektrumu vardır. Bu spektrumlar, elektromanyetik spektrumda görünür ışık ile mikrodalgalar arasında yer alır ve 450-4000 cm^{-1} aralığını kapsar. Bu yöntem, organik örneklerin yapısını belirlerken, saflık hakkında bilgi vermemektedir. Örnekler, Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'nde yer alan Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı (Şekil 5.5) ve elmas kristal (ATR) kullanılarak incelenmiştir. Membranlar ince film haline getirilip, küçük bir miktarı ile ATR üzerinde yüksek kaliteli görüntüleme yapılmıştır.



Şekil 5.5. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı

5.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizleri

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC-Differential Scanning Calorimetry), malzemelerin termal özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu teknik, özellikle polimerler, metaller, seramikler ve ilaçlar gibi malzemelerin analizinde yaygın olarak kullanılır. DSC, bir malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen termal değişiklikleri ölçmek için tasarlanmıştır. DSC cihazı, numunenin ve bir referansın sıcaklıklarını kontrol altında tutar. Numune ve referans, aynı ısıtma veya soğutma programına tabi tutulur. Aradaki sıcaklık farkını dengelemek için gereken enerji miktarı ölçülür.



Şekil 5.6. Mettler-Toledo DSC 1 Star cihazı

Bu enerji farkı, numunenin geçirdiği termal olaylarla ilişkilendirilir. Malzemelerin sert bir durumdan lastiksi bir duruma geçtiği sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilir. Ayrıca DSC ile erime noktası (T_m) sıcaklıları gözlemlenebilir. Bu analiz, polimerlerin ve

kompozitlerin analizinde kullanılır. Hızlı ve hassas analiz sağlar. Küçük miktarlarda numune ile çalışılabilir. Termal olayların niteliksel ve niceliksel analizi yapılabilir. DSC, bir malzemenin termal özelliklerini anlamada güçlü bir araçtır ve malzeme geliştirme, kalite kontrol ve araştırma-geliştirme süreçlerinde önemli bir rol oynar. Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklığını (T_g) belirlemek için Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'nde yer alan Mettler-Toledo DSC 1 Star cihazında (Şekil 5.6), azot ortamında ve 10 ˚C/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.5. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir malzemenin kütlesindeki değişiklikleri sıcaklık veya zaman fonksiyonunda ölçmek için kullanılan bir termal analiz yöntemidir. TGA, malzemelerin termal kararlılığını, bozunma davranışını ve bileşimini incelemek için yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, özellikle polimerler, metaller, seramikler, kompozit malzemeler ve biyomalzemelerin analizinde önemlidir. Küçük bir numune, hassas bir tartım cihazı ile donatılmış bir TGA cihazına yerleştirilir. Numune, kontrollü bir hızla (örneğin, °C/dk) ısıtılır. Analiz genellikle inert (azot veya argon) veya oksitleyici (hava veya oksijen) bir atmosferde gerçekleştirilir. Isıtma sırasında malzemenin kütlesindeki değişiklikler, cihazın tartı sistemiyle sürekli olarak kaydedilir. TGA ile, malzemenin belirli sıcaklıklarda bozulmasıyla oluşan kütle kayıpları, malzemede bulunan su veya uçucu bileşiklerin buharlaşması, oksijen atmosferinde malzemenin yanma davranışı, termal işlem sonrası kalan sabit malzeme miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen fiziksel veya kimyasal dönüşümler incelenebilir. Yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik sağlar. Isıtma, soğutma veya izotermal koşullar altında analiz yapabilir. Malzemelerin bozunma davranışını anlamak için ideal bir yöntemdir. TGA, bir malzemenin termal davranışını anlamak ve malzeme geliştirme, kalite kontrol veya araştırma-geliştirme süreçlerinde kritik bilgileri elde etmek için güçlü bir araçtır. TGA çalışmaları, azot atmosferinde tüm membranlar için gerçekleştirilmiştir. Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'nde yer alan Mettler-Toledo TGA 1 Star cihazı (Şekil 5.7), oda sıcaklığından 800 ˚C'ye, 10 ml/dk'lık azot beslemesiyle, ölçüm aralığı 10 ˚C/dk olacak şekilde test edilmiştir.



Şekil 5.7. Mettler-Toledo TGA 1 Star cihazı

5.3.6. Mekanik Analizler

Hazırlanan membranların mekanik testleri, Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'nde yer alan Instron 3345 masaüstü çekme cihazı (Şekil 5.8) ile ASTM D882 yöntemine göre (polimerik ince film metodu) 10 mm/dk hızında yapılmıştır. Membran numuneleri 100 mm uzunluğunda ve 20 mm genişliğinde hazırlanmıştır. Test sırasında, cihazdan kopma gerilimi (tensile strength, MPa), Young modülü (MPa) ve çekme miktarı (% uzama) değerleri elde edilmiştir. Çekme testi, materyalin gerilme ve uzama özelliklerini belirlemek için yapılan bir testtir.



Şekil 5.8. Instron 3345 masaüstü çekme cihazı

5.3.7. Su Tutma Ölçümleri

Membranlar, her biri ayrı petride saf su içinde birkaç gün bekletilmiştir. Suyu emen membranların yüzeyindeki su molekülleri, filtre kâğıdı ile hızlıca silinmiş ve ıslak ağırlıkları tartılmıştır. Islak ağırlıkları alınan membranlar, oda koşullarında kurutulduktan sonra 12 saat 100°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Kuruyan membranların ağırlıkları hemen ölçülmüştür. Islak ağırlığın kuru ağırlık farkının, ıslak ağırlığa bölünmesiyle hesaplamalar yapılmış ve su tutma yüzdesi belirlenmiştir. 60°C'deki ölçümler, ısıtmalı bir tabla üzerinde oda sıcaklığındaki yöntemle yapılmıştır.

5.3.8. İyonik İletkenlik Ölçümleri

İyonik iletkenlikler, ERDES 4-probe through-plane İyonik İletkenlik Sistemi ve Versastat3 Potansiyostat (Şekil 5.9) ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle ölçülmüştür. Membran numunelerinin yüksek frekanslardaki dirençleri ölçülmüş ve bu veriler, membranın alanı ve kalınlığı gibi parametrelerle kullanılarak iyonik iletkenlik hesaplanmıştır. Ölçümler sırasında, kısa devreyi önlemek için yüksek iletkenliğe sahip Sigraget 34 BC karbon kâğıt gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır.

Numuneler ve gaz difüzyon tabakaları 4 cm^2 (2x2 cm) boyutunda hazırlanıp yerleştirilmiştir. Ölçümler, %100 nemlilik oranında 30°C'de ve aynı nem oranında 80°C'de yapılmıştır.

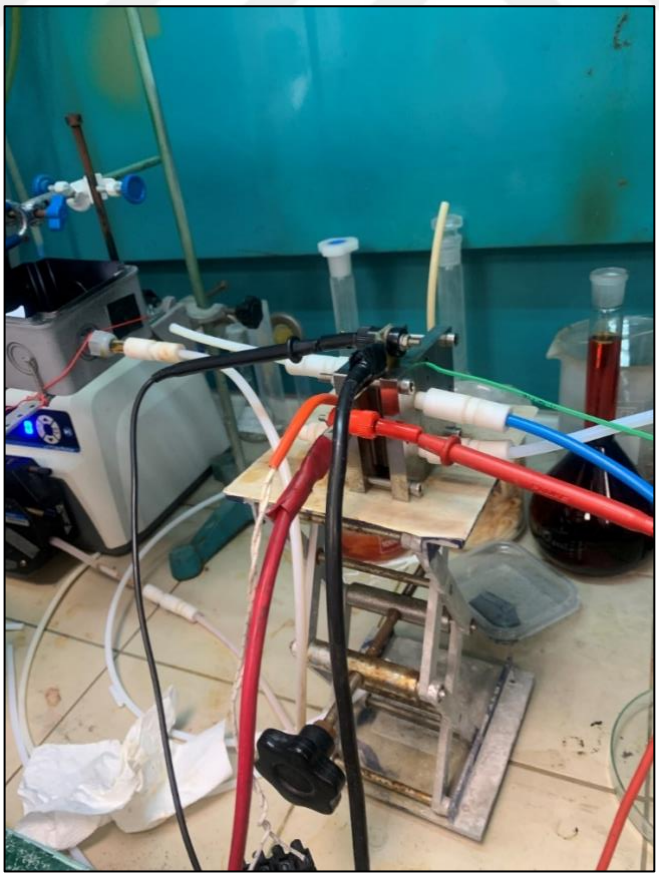


Şekil 5.9. ERDES 4-probe through-plane iyonik iletkenlik sistemi ve Versastat3 potansiyostat

5.3.9. Tek Hücre Testleri

Tek hücre, metal uç plakalarından delinmiş akış kanallarına sahip 10 cm^2 aktif alan donanımından uyarlanmıştır. Hücre donanımı, iki paslanmaz çelik uç plaka, akım toplayıcı ve tek serpantin akış kanalıyla işlenmiş grafit plakalar içermektedir. Bu çalışmada kullanılan membranlar arasında Nafion®115 ve hazırlanmış membranlar (diğer karakterizasyonlar sonucunda en iyi performansı/dayanımı elde eden membranlar) bulunmaktadır. Pozitif elektrotta karbon kâğıdı (TGP-H-60) kullanılmıştır. Sigraget 29 BC karbon kağıt ise negatif elektrota uygulanmıştır. İlk deneysel kurulum için 29 BC karbon kağıt üzerine Pt/C katalizörü yüklemesi yapılmıştır. Pt/C tozu, ağırlık yüzdesi olarak karbon üzerinde %30 Pt içermektedir. Deneylerde MEÜ başına 0,5 mg/cm^2 Pt yüklemesi ile gerçekleşmiştir. Hücre sıcaklığını kontrol etmek için bir sıcaklık kontrolörü

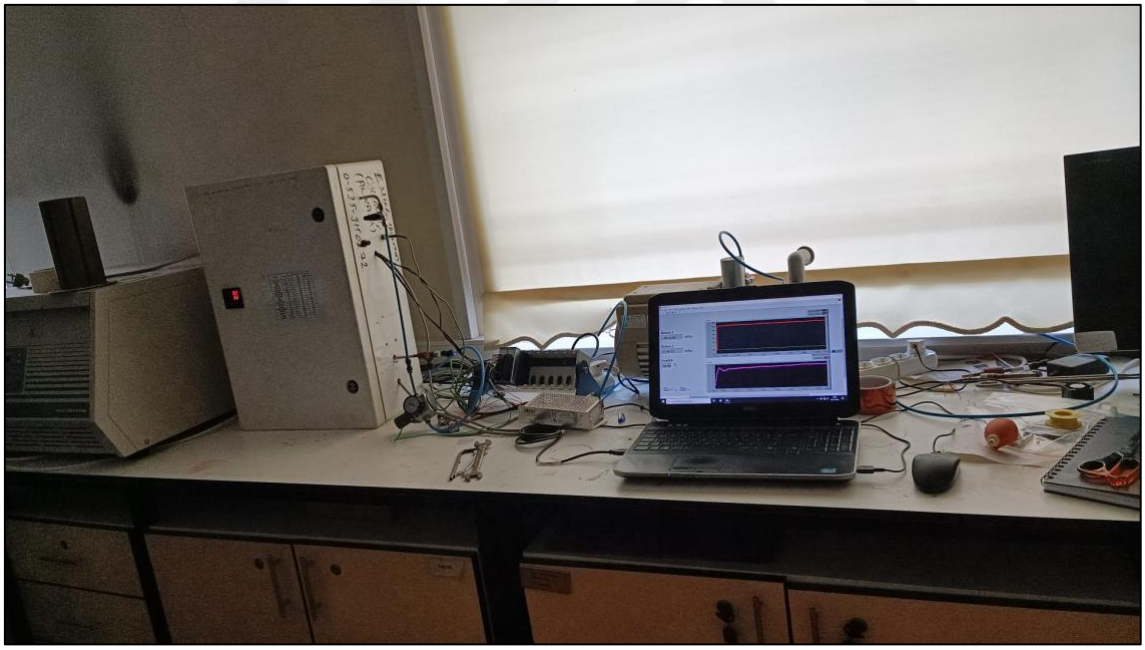
kullanılmıştır. Anot ve katot tarafı için kullanılan contaların kalınlıkları 250 mikrondur. Hücre, 3 N.m ile sıkılmıştır. Deşarj için 0,9 M Br_2 çözeltisi hazırlanmış, şarj koşullarında ise 2,8 M'dır. Hidrojen, kontrollü bir şekilde deşarj için 2 bar ve 60 ml/dk olarak belirlenmiştir. PTFE boru ve pompa bağlantı elemanları kullanılmıştır. Test sistemi bir çekerocak içine yerleştirilmiştir (Şekil 5.10). Debi 10 ml/dk, 15 ml/dk ve 20 ml/dk olarak belirlenmiştir. Deneyler kullanılan Nafion® 115 dahil tüm membranlar, test öncesi belirli işlemlere tabi tutulmuştur. Öncelikle organik kirlerin giderilmesi amacıyla ağırlıkça %5'lik H_2O_2 çözeltisinde 80°C sıcaklıkta, 1 saat bekletilmiştir. Belirtilen sürenin sonunda deiyonize su ile durulanmıştır. Ardından katyon kirleticilerin uzaklaştırılması ve membranın H^+ formuna dönüştürülmesi amacıyla, 1M H_2SO_4 çözeltisinde 80°C sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda pH nötr olana kadar bol deiyonize su ile durulanmıştır. Ardından asit kalıntılarının tamamının giderilebilmesi için 3 kez deiyonize su içinde birer saat bekletilmiştir. Hazırlanan membran bütün testler için tek parçada hazırlanmış ve kullanılana kadar saf su içinde saklanmıştır. Kullanım için her test öncesi kesilerek istenen boyutlara getirilmiştir.



Şekil 5.10. Tek hücre test sistemi

5.3.10. Hidrojen Geçirgenliği Testleri

Malzemelerin gaz geçirgenliği (permeabilitesi), genellikle bir gazın bir malzeme üzerinden belirli sıcaklık ve basınç koşullarında ne kadar sürede geçtiğini ölçerek tayin edilir. 2 farklı yöntemle ölçülebilmektedir. Bunlar sırasıyla statik (manometrik) yöntem ve dinamik (flow-through) yöntemidir. Statik yöntemde malzemenin bir tarafına belirli basınçta gaz uygulanır. Diğer taraf vakumda veya düşük basınçta tutulur. Zamanla gazın diğer tarafa geçmesi sonucu oluşan basınç artışı ölçülür. Bu yöntem için iki bölmeli hücre (bir taraf besleme, diğer taraf toplama), basınç sensörleri ve sızdırmazlık ekipmanları (doğru seçilmiş conta ve benzeri malzemeler) gerekmektedir. Dinamik (Flow-Through) yöntemde ise gaz, malzemenin bir tarafında sabit bir akışla verilir. Diğer taraftan geçen gaz miktarı zamanla toplanır ve ölçülür. Gaz kromatografisi gibi hassas dedektörlerle ölçüm yapılabilir. Deneyler TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan gaz geçirgenliği cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.11). Testler ASTM D1434 standartlarında yapılmıştır.



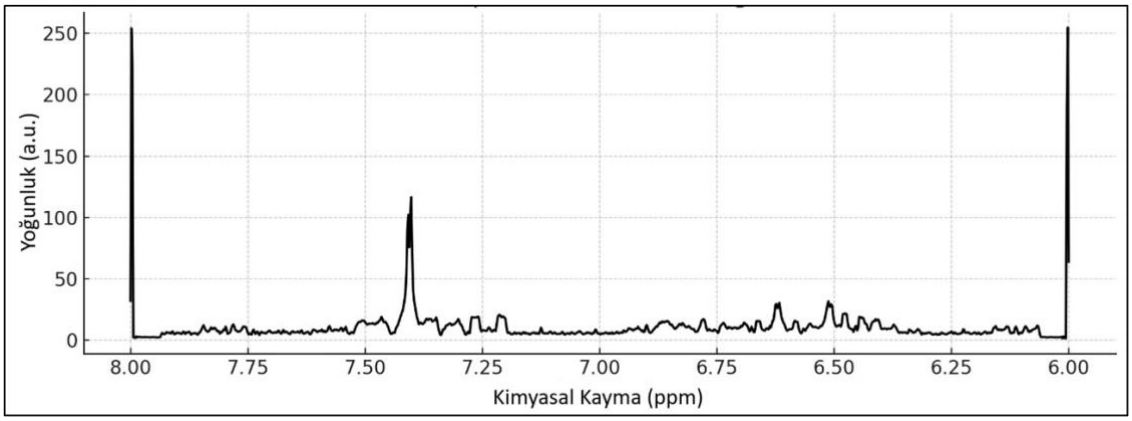
Şekil 5.11. Gaz geçirgenlik sistemi

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

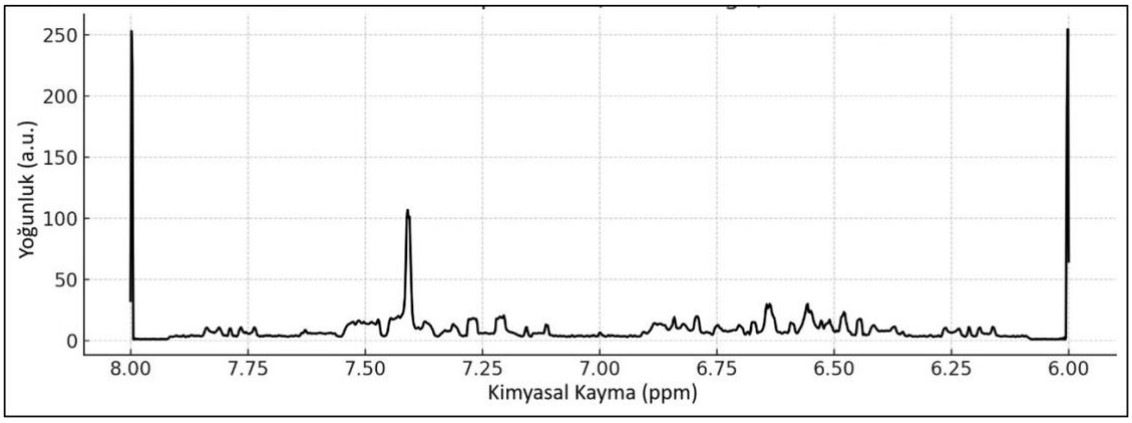
Bu bölümde, üretilen farklı sülfonasyona sahip SPEEK polimerlerinin ve PBI/SPEEK harman membranların termal, mekanik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının sonuçları verilmiştir ve bu veriler literatürde daha önce yapılmış çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

6.1. PEEK Sülfonasyonu ve H-NMR Analizleri

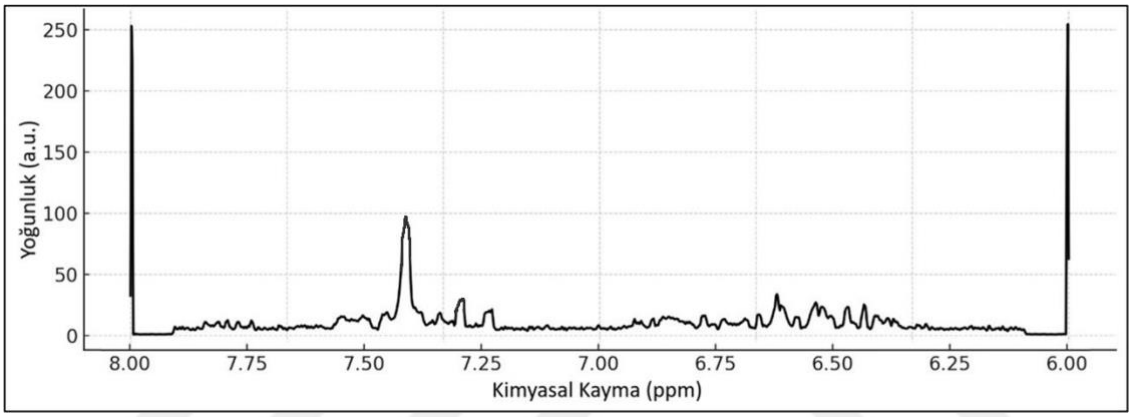
Üretilen SPEEK polimerlerinin sülfonasyon derecelerini tespit etmek için H-NMR kullanılmıştır. Suyun varlığında, $–SO_3H$ kaçınılmaz olarak oksijeniyle hidrojen bağları oluşturur ve bu protonun NMR kayması $–SO_3H$ hidrojeni etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlı olmalıdır. Bu nedenle, bu kimyasal kayma hidrojen bağı gücüne, sıcaklığa, konsantrasyona ve molekül içi veya moleküller arası etkileşimlere bağlıdır. Örneğin, numuneyi seyreltmek, polimer zincirlerindeki $–SO_3H$ gruplarını birbirinden ayırır ve bu da hidrojen atomu etrafındaki elektron yoğunluğunu artırma ve H-NMR emiliminde önemli bir yukarı alan kayması meydana getirme etkisine sahip olması gereken daha zayıf H-bağlanmasına neden olur. Bu davranış, $–SO_3H$ su emiliminin 7–8 ppm'de bir tepe noktası ortaya çıkardığı ve bunun konumunun konsantrasyona bağlı olduğu numunelerde gözlemlenmiştir. Farklı sülfonlanma sürelerine sahip olan 4 SPEEK polimerinin H-NMR grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4).



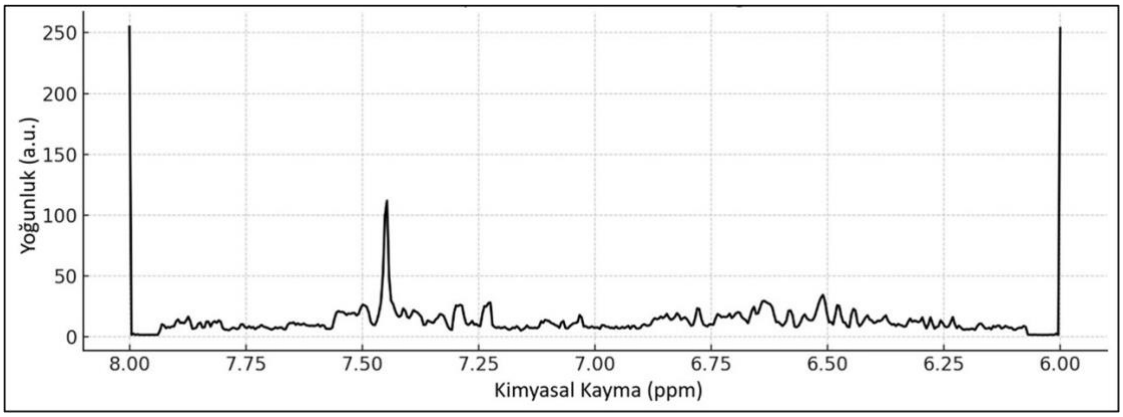
Şekil 6.1. SP47 numunesinin (%47 sülfonlama derecesine sahip) H-NMR spektrumu



Şekil 6.2. SP62 numunesinin (%62 sülfonlama derecesine sahip) H-NMR spektrumu



Şekil 6.3. SP71 numunesinin (%71 sülfonlama derecesine sahip) H-NMR spektrumu

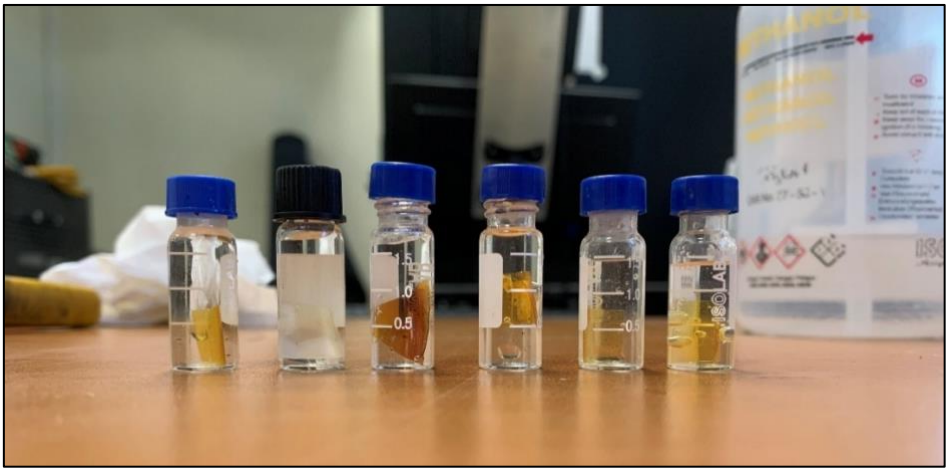


Şekil 6.4. SP80 numunesinin (%80 sülfonlama derecesine sahip) H-NMR spektrumu

6.2. Kimyasal Dayanım Testi

Hidrobromik asit gazı veya çözeltisi ile çalışan sistemlerde polimerik malzemelerin kimyasal dayanımı ve korozyon testleri son derece önemlidir. Hidrobromik asit, hem aşındırıcı (korozif) hem de nüfuz edici bir reaktif olduğundan, uygun polimer seçimleri

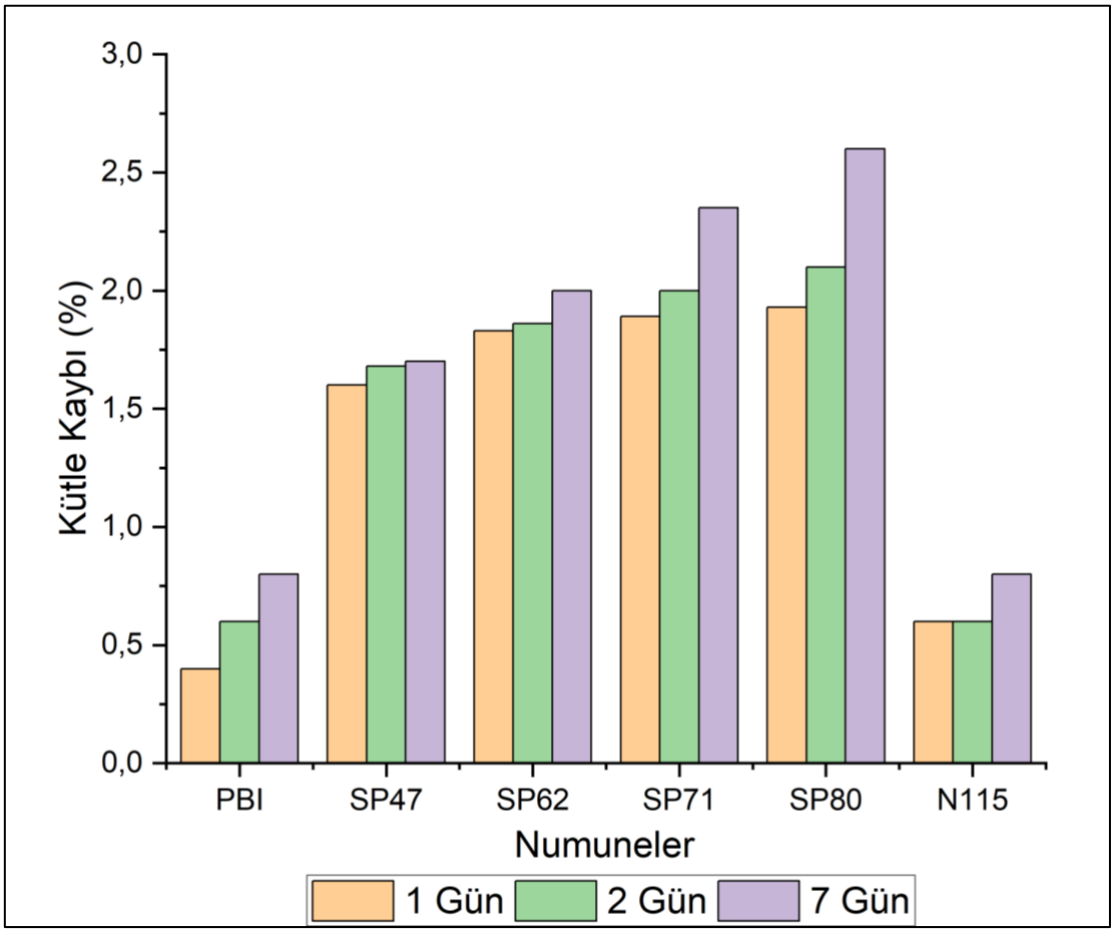
ve dayanım testleri özellikle gaz iletim sistemleri, reaktör contaları, kaplamalar, boru hatları gibi alanlarda kritik rol oynar. Hidrobromik asit, oda sıcaklığında keskin kokulu, renksiz bir gazdır. Su ile temas ettiğinde kuvvetli asidik bir çözelti (hidrobromik asit sulu çözeltisi) oluşturur. Hidrobromik asit hem asidik saldırı hem de halojen bazlı reaktivite nedeniyle birçok malzemeye karşı aşındırıcıdır. Su varlığında veya yüksek sıcaklıklarda, hidrobromik asit hidroliz, absorpsiyon, şişme, zincir kırılması, çapraz bağ çözülmesi gibi kimyasal ve fiziksel değişimlere neden olabilir. Kimyasal dayanım testi (ASTM D543) kullanılacak malzemelerin test edilmesi için kolay ve etkili bir testtir. Numuneler yakıt derişimi olan 1 M HBr+0,9 M Br_2 sulu çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Belirli süreler sonunda (24, 48, 168 saat vb.) numunelerin fiziksel (delik, opaklaşma, çizilme vs) ve kimyasal (kütle kaybı) özellikleri ölçülmüştür. Bu test bazında yukarıda bahsedildiği gibi bazı değerlendirilen parametreleri vardır. Bunlar nitel ve nicel olarak ayrılmaktadır. Şekil 6.5'te gösterilen numuneler, 2 gün boyunca yakıt içerisinde bekletilmiş ve ilk aşamada görsel olarak incelenmiştir. Üretilen membranların şeffafa yakın beyaz renkte (PBI hariç, 3. numune) teste başlamasına rağmen, test sonunda membranlar üzerinde sararmalar gözlenmiştir. Gözlemlenen sararma homojen olup, herhangi bir fiziksel deformasyon gözlenmemiştir. Nicel olarak incelendiğinde ise kütle kayıpları hesaplanmıştır (Şekil 6.6).



Şekil 6.5. Kullanılan 1 cm^2'lik numunelerin görüntüsü

PBI'nın yüksek kimyasal dayanımı sayesinde kütle kaybı minimumda kalmıştır. SPEEK numunelerinde yüksek sülfonlanma derecesine sahip numuneye kadar (SP47-61-72) güvenli sınırlar içerisinde yer almışlardır. SP80 ise, yine güvenli sınırlar (%3) içerisinde kalmasına rağmen %1,93 kütle kaybı PBI eklenmesiyle aşılacağı görülmektedir. Referans olan Nafion® 115 ise %0,6'lık bir kütle kaybı yaşanmıştır. Yüksek iletkenliği ve

performans vadetmesi sebebiyle SP80 ile elektrokimyasal testlere devam edilebileceği görülmüştür. 2 gün ve 1 haftalık testlerde ise, beklendiği gibi kütle kaybı miktarları yüzdesel olarak artmıştır. Tüm numuneler güvenli sınırda kalmıştır; ancak PBI eklenmesinin SPEEK numunelerine kimyasal dayanım verdiği görülmüştür.

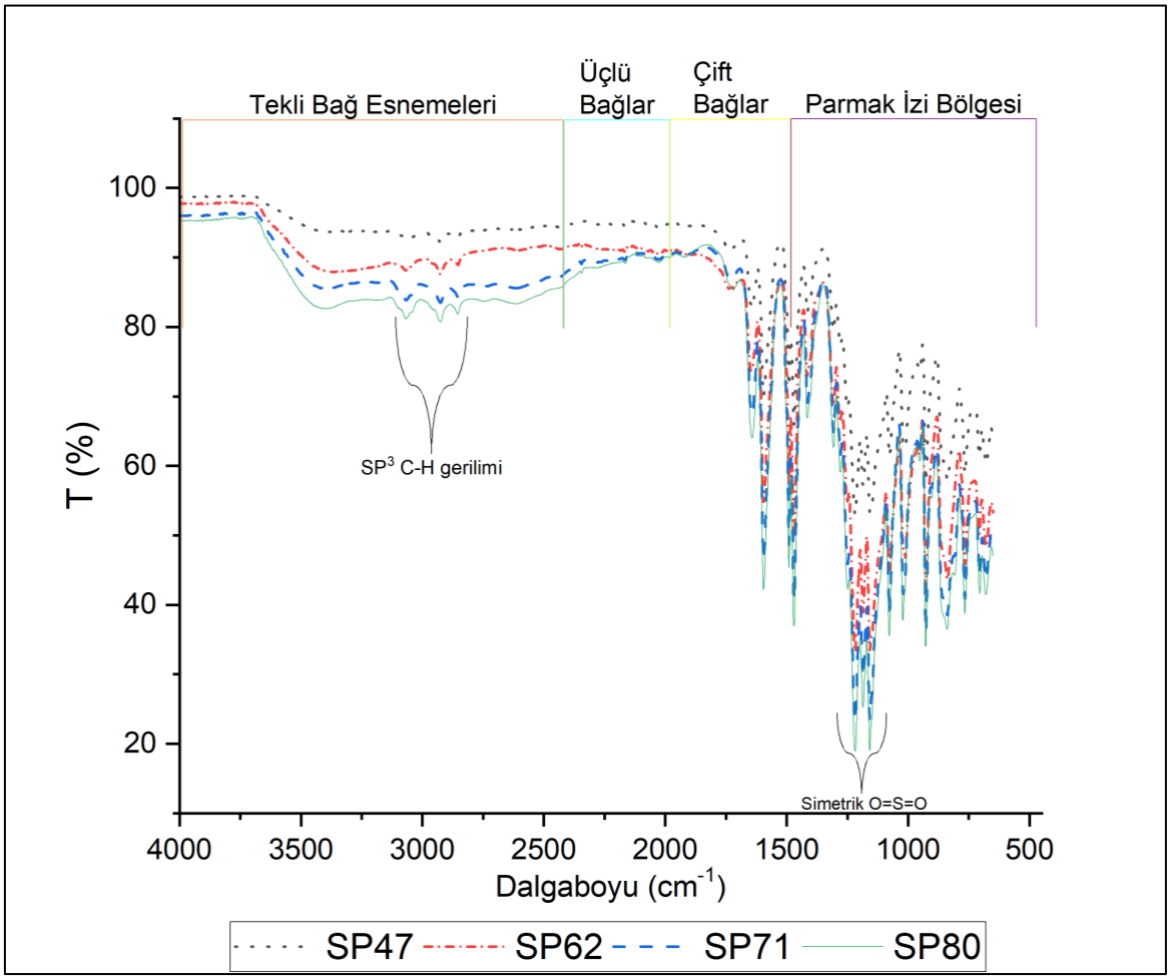


Şekil 6.6. Kimyasal dayanım analizleri sonucunda oluşan, membranların kütle kaybı grafiği

6.3. FT-IR Analizleri

Bu analizde, farklı sülfonlama derecelerine sahip SPEEK membranlarının FT-IR spektrumları Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Bunlar, farklı sülfonlama derecelerine sahip PEEK'lerin yapısını ve aralarındaki etkileşimi gözlemlemek için kullanılmıştır. SP80 eğrisinde, 1650 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1} sırasıyla C=O ve (Ar)C-O'nun karakteristik tepeleridir. 1250 cm^{-1}'deki bant, O=S=O'nun antisimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1080 cm^{-1}, O=S=O'nun simetrik titreşimine karşılık gelmektedir. 1020 cm^{-1}'deki tepe, S=O gerilme titreşiminden dolayıdır. 710 cm^{-1}'deki tepe, S-O simetrik gerilme

titreşiminden kaynaklanmaktadır. -SO_3H'nin PEEK'e başarılı bir şekilde yerleştiğini ve sülfonasyon derecesine göre T%'nin kademeli olarak yükseldiğini (SD arttıkça T% değeri düşmektedir) göstermiştir (Sasikala ve diğ., 2014; Molia ve diğ., 2015). Diğer numunelerde (SP71, 62 ve 47) ise 1710 cm^{-1}'e kaymıştır. Ayrıca, sülfonasyonun düşmesiyle, membrandaki -C=N- tepe noktası daha güçlü hale gelmiştir. Bunlar, -SO_3H ve -C=N- arasındaki yoğun iyonik çapraz bağlanmadan kaynaklanmıştır (Feng ve diğ., 2010; Wang ve diğ., 2012). Bu, SPEEK içerisindeki hidrojen bağlarının etkileşiminden kaynaklanmıştır (Li ve diğ., 2010).

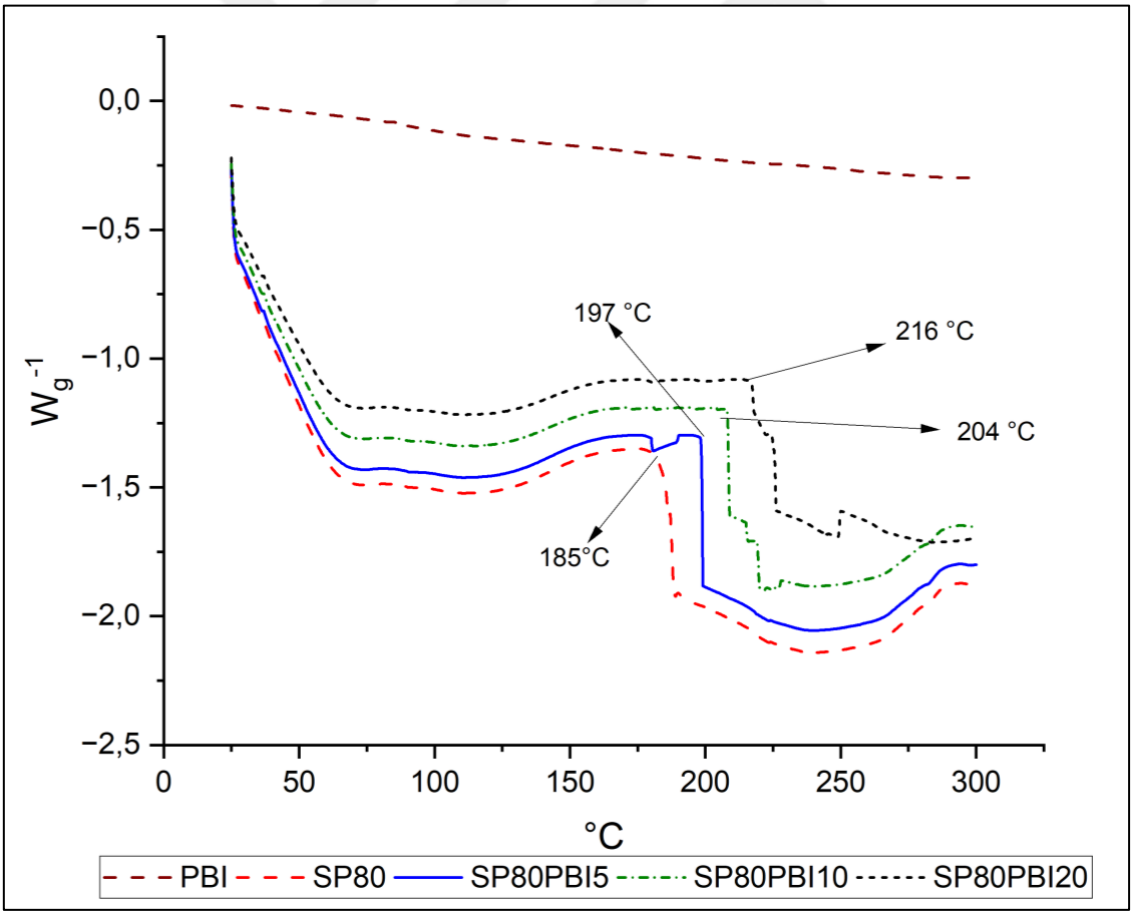


Şekil 6.7. Tüm SPEEK membranların FT-IR görüntüsü

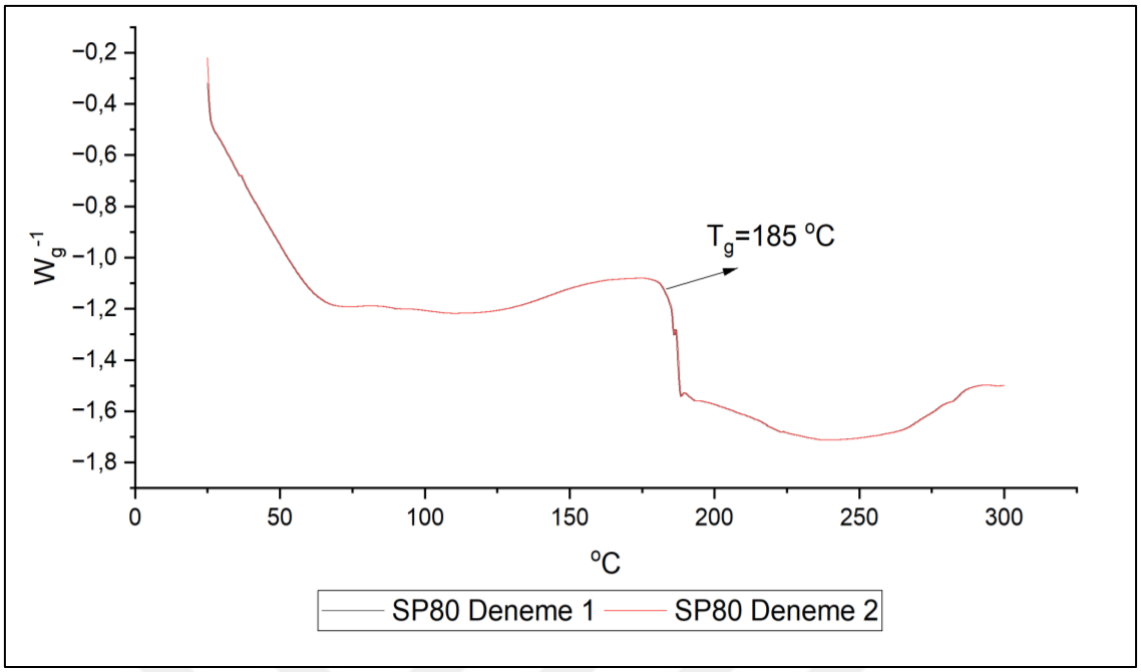
6.4. DSC Analizleri

DSC termografileri, numunenin değişen sıcaklıktaki tepkisini gösterir. Şekil 6.8'de, %5, %10 ve %20'lik PBI/SPEEK için toplu DSC eğrileri gösterilmiştir. Şekil 6.9'da SPEEK'in 185 ◦C'lik bir cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olduğunu görülmüştür

gösterilmiştir. SPEEK'in 185 ˚C'lik bir kristal olarak kararlı olduğu, SPEEK harmanlarının ise yaklaşık 200 ile 220 ˚C'de (SP80PBI5 için 197˚C, SP80PBI10 için 204˚C ve SP80PBI20 için 216˚C) ayrışmaya başladığı ve herhangi bir endotermik erime zirvesi göstermediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca soğutulduklarında herhangi bir ekzotermik tepe göstermemiştir. Bu nedenle, SPEEK ve PBI'ın harman halinde de erimediği, ancak sülfonasyon işleminden kaynaklanan yapısal değişiklikler nedeniyle ayrıştığı sonucuna varılmıştır. PBI katkısının SPEEK bütünlüğüne analiz özelinde, dolgu maddesinin amorf fazın alanını artırmaya, SPEEK polimerinin yeniden kristalleşmesini öne çekmeye ve iyonun hareketi için daha az serbest hacim yaratmaya yardımcı olduğunu göstermiştir. DSC taramaları, taranan tüm numuneler için tepe noktaları olan geniş endotermik sinyaller göstermiştir. Maksimum endotermik sinyal, membranlar tarafından başlangıçtaki nem kaybından kaynaklanmıştır (Yongyi ve diğ., 2017; Chang ve diğ., 2015).



Şekil 6.8. Tüm membranlar için DSC grafiği

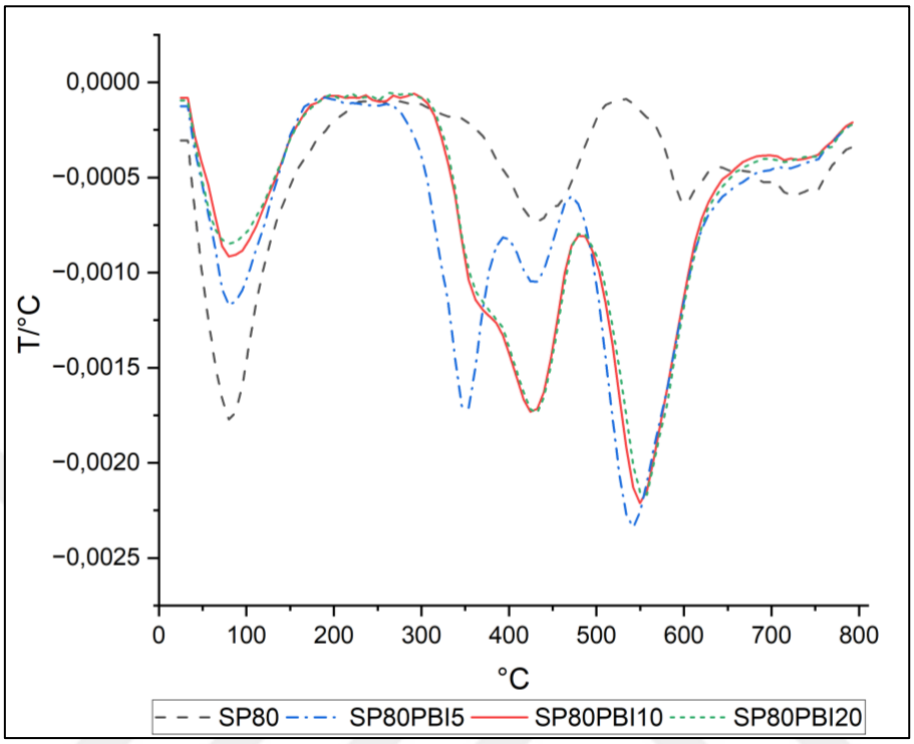


Şekil 6.9. SP80'nin DSC grafiği

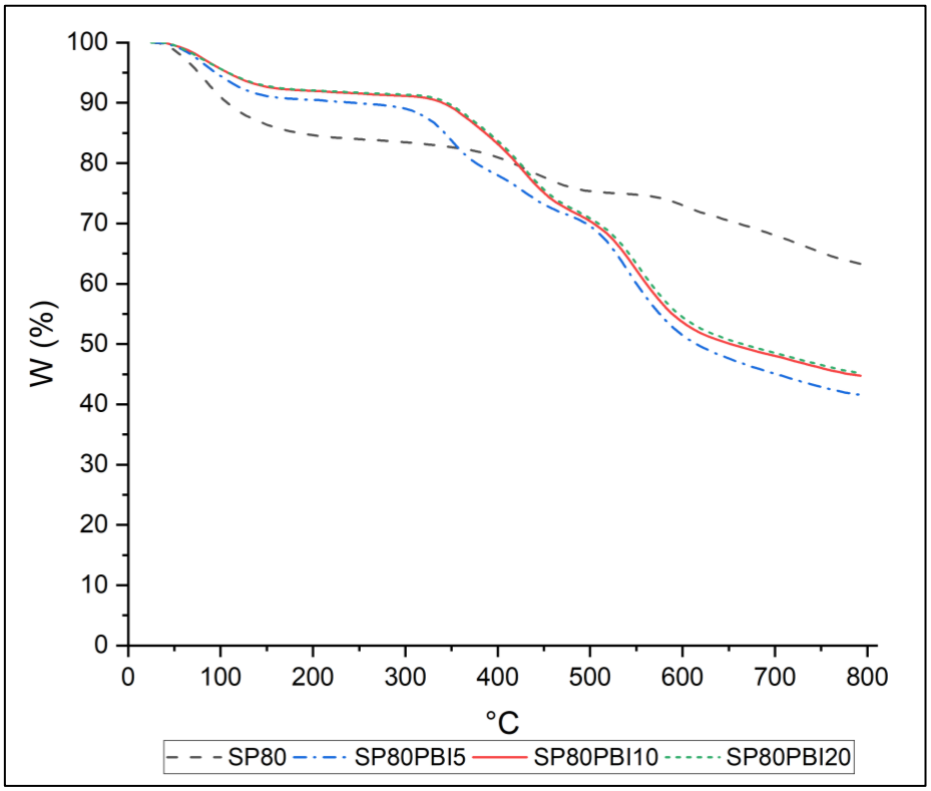
6.5. Termogravimetrik Analizleri

SPEEK, PBI ve PBI/SPEEK'in termal kararlılığı azot ortamında TGA ile test edilmiştir (Şekil 6.10). SPEEK'in T_g eğrisinde, 100˚C ile 250˚C arasında bir kütle kaybı görülmüş ve DTA eğrisi buna göre 80˚C ile 150˚C arasında endotermik tepe göstermiştir. Bu da serbest su ve kristal su kaybından kaynaklanmıştır. Sonraki ağırlık kaybı 250˚C'den başlamıştır. Aynı zamanda, SPEEK'in DTA'sı 300-350˚C'de endotermik tepeye sahiptir ve bu, -SO_3H'nin termal ayrışmasından gerçekleşmiştir. Ağırlık kaybının son aşaması 490 ˚C'nin üzerinde gerçekleşmiştir. SPEEK'in DTA eğrisinde 450˚C ile 750˚C arasında geniş bir ekzotermik tepe vardır. Bu, SPEEK ana zincirinin ayrışmasından oluşmuştur (Wang ve diğ., 2012). SP80PBI20 harman membranın T_g eğrisinde, 100˚C ile 200˚C arasındaki ilk ağırlık kaybı, absorbe edilmiş suyun buharlaşmasıyla etkilenmiştir. Ağırlık kaybının ikinci aşaması 300˚C ile 425˚C arasında meydana gelmiştir. Harman membranların DTA'sı 350-450˚C'de endotermik tepeye sahiptir. Bu, -SO_3H'nin termal ayrışması ve -SO_3H ile N-bazik grup arasındaki iyonik bağlar nedeniyle meydana gelmiştir. Ağırlık kaybının son aşaması 500˚C ile 700 ˚C arasında meydana gelmiştir. Harman membranların DTA küründe geniş bir ekzotermik tepe vardır ve bu, SPEEK ve PBI ana zincirinin bozulmasındandır. PBI'nın iyi termostabilitesi ve -SO_3H ile N-bazik grup

arasındaki yoğun iyonik çapraz bağlanma nedeniyle, PBI/SPEEK harman membranlar saf SPEEK'ten daha yüksek bir ayrışma sıcaklığına sahiptir (Wang ve diğ., 2012).



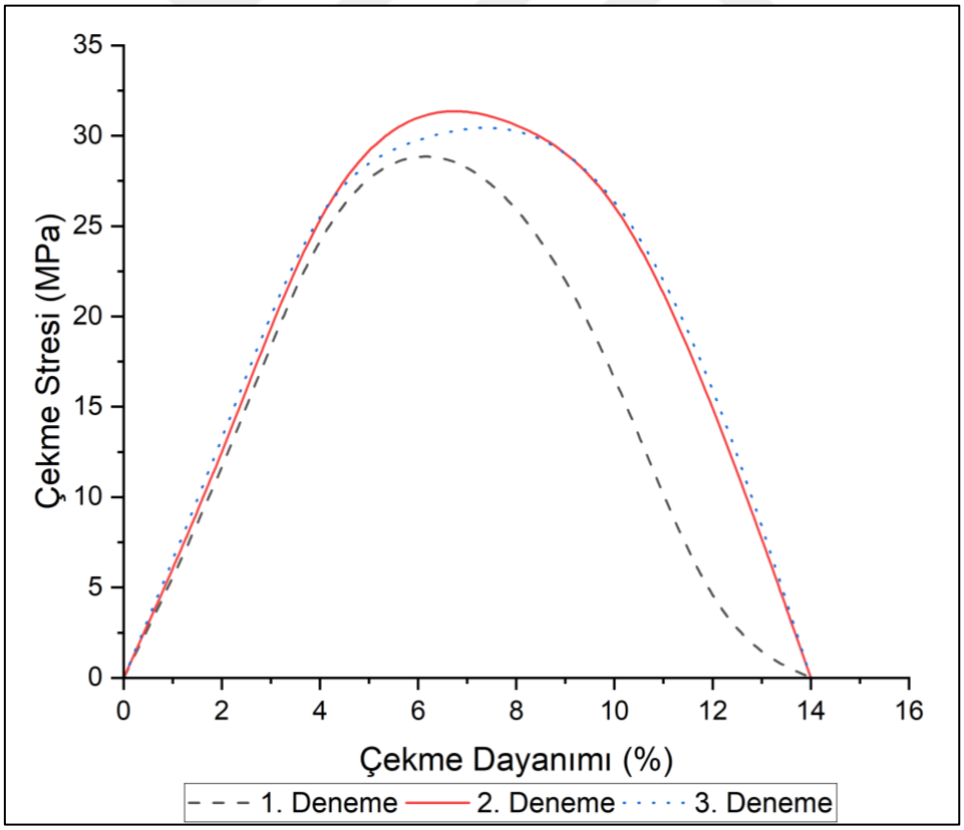
Şekil 6.10. Tüm membranların TGA türev eğrileri



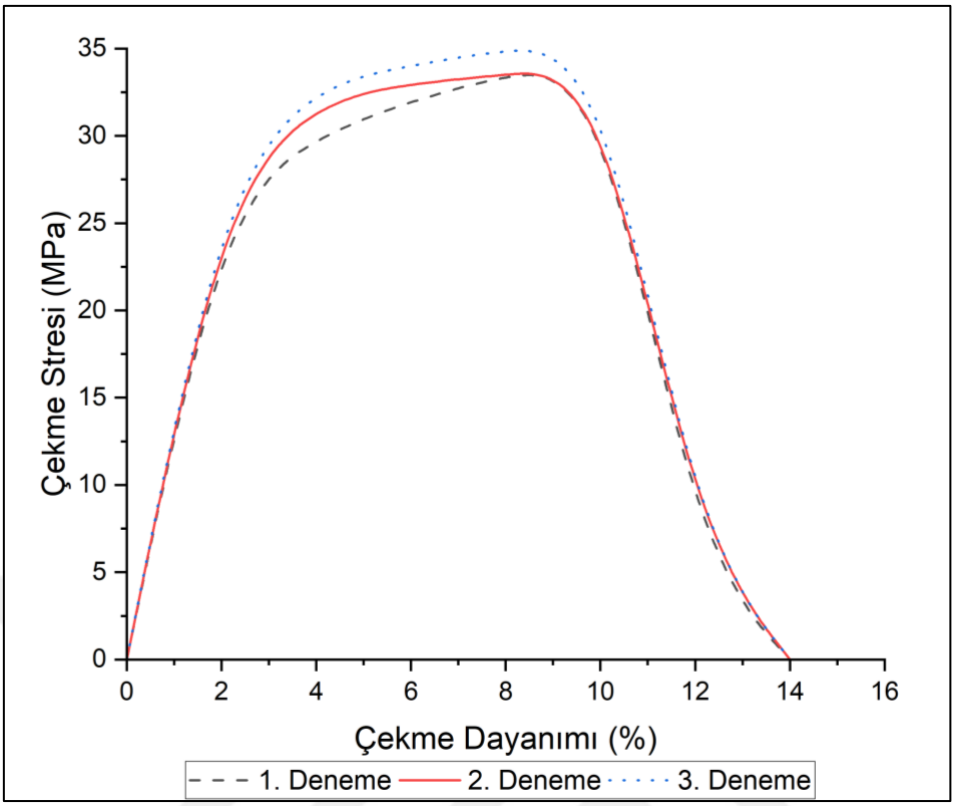
Şekil 6.11. Tüm membranların TGA ağırlık yüzdesi eğrileri

6.6. Mekanik Dayanım Testleri

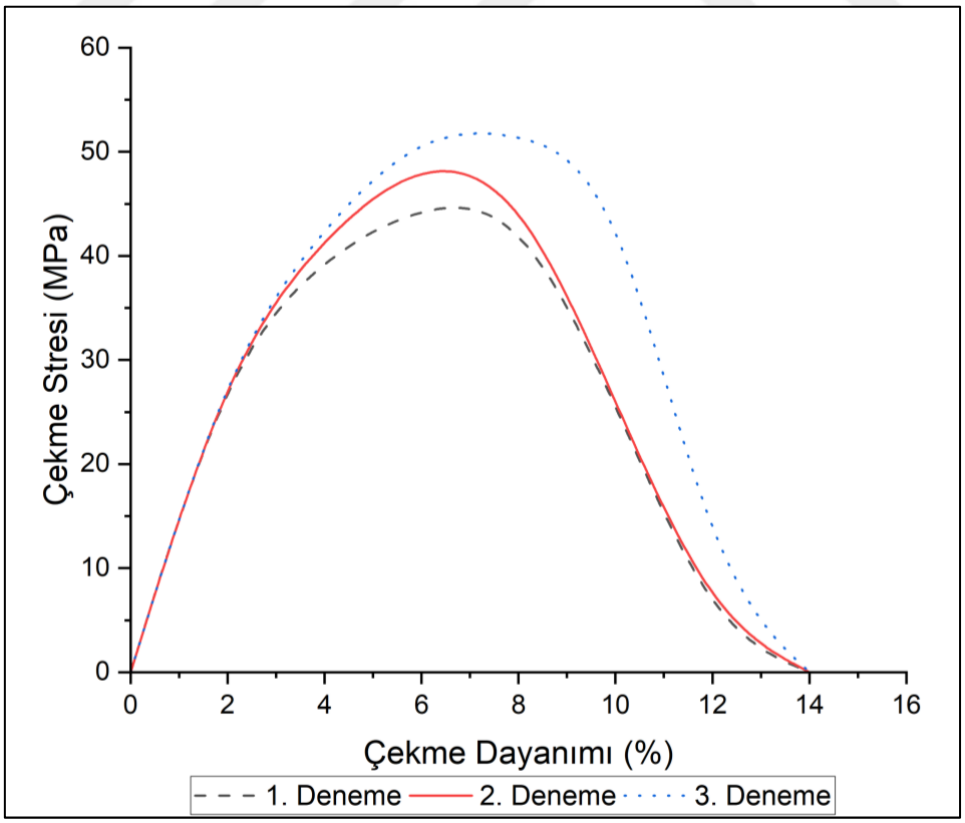
Çekme dayanımı, membranın mekanik dayanımını karakterize etmek için kullanılmıştır. Elektrokimyasal pillerin/bataryaların düzenli çalışmasını sağlamak için uygun mekanik dayanım esastır. Şekil 6.12'den Şekil 6.17'ye kadar gösterildiği gibi, SPEEK'in çekme dayanımı oda sıcaklığında 35 MPa'dır. PBI'nın artmasıyla, SPEEK'in çekme dayanımı büyük ölçüde iyileşmiştir. PBI/SPEEK (%5 ağırlık) ve PBI/SPEEK (%10 ağırlık) harman membranların dayanımı sırasıyla 54 MPa ve 63 MPa'ya ulaşmıştır. PBI içeriği %20 olduğunda, harman membranın dayanımı 72 MPa'ya kadar çıkmıştır. Saf PBI membran ise yapılan testlerde en yüksek kopma gerilimine sahiptir ve bu değer 115 MPa'dır. Referans membran olarak seçilen Nafion ® 115 ise 20 MPa'lık bir kopma gerilimi verisi vermiştir. Ancak üretilen membranlardan farklı olarak uzama değeri yüksektir (%20). Harman membranların daha yüksek dayanımı, asit-baz yoğun etkileşiminden kaynaklanan yoğun yapıdan kaynaklanmıştır (Tang ve diğ., 2014).



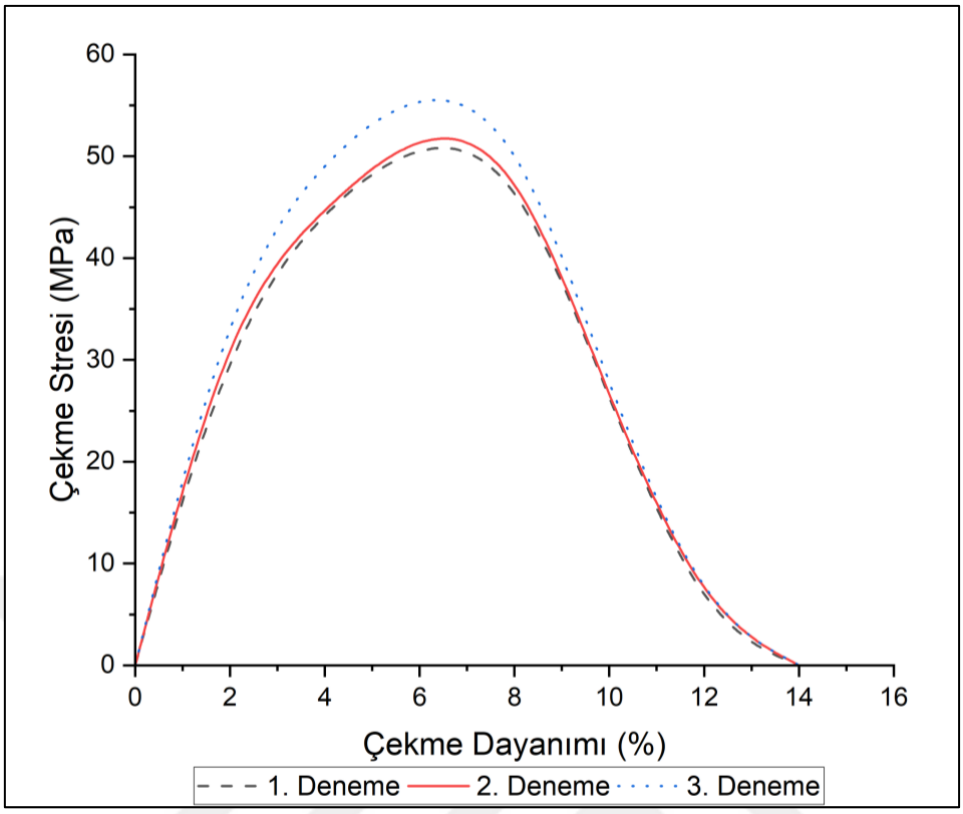
Şekil 6.12. SP80'in çekme dayanımı grafiği



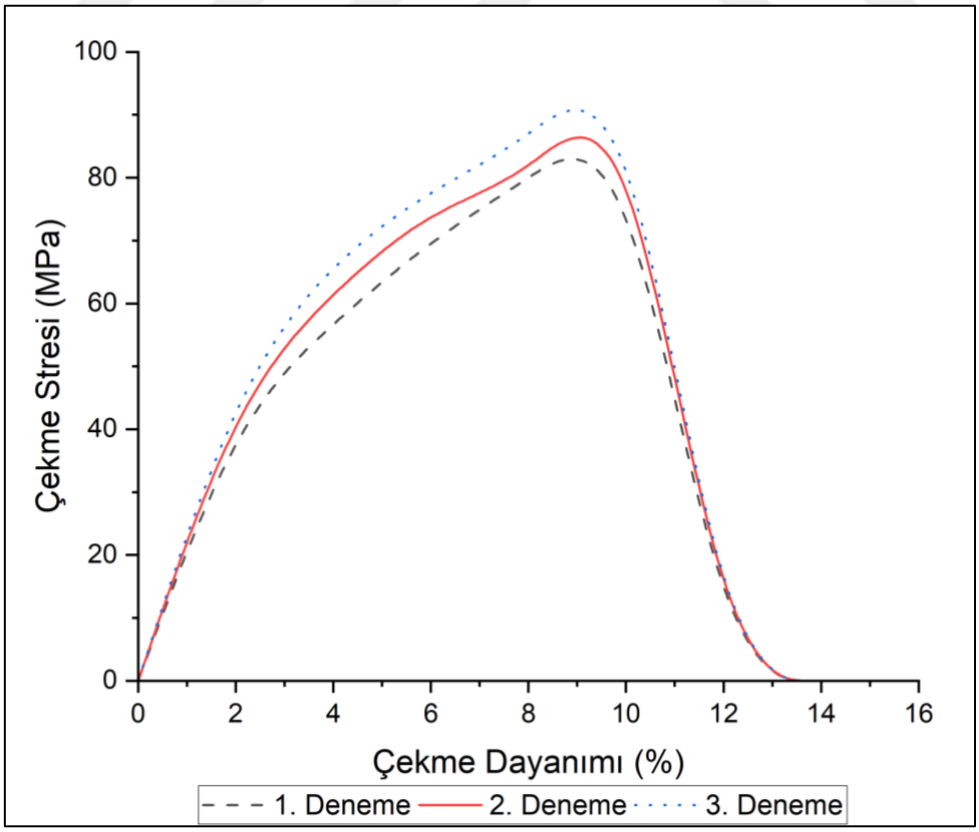
Şekil 6.13. SP80PBI5'in çekme dayanımı grafiği



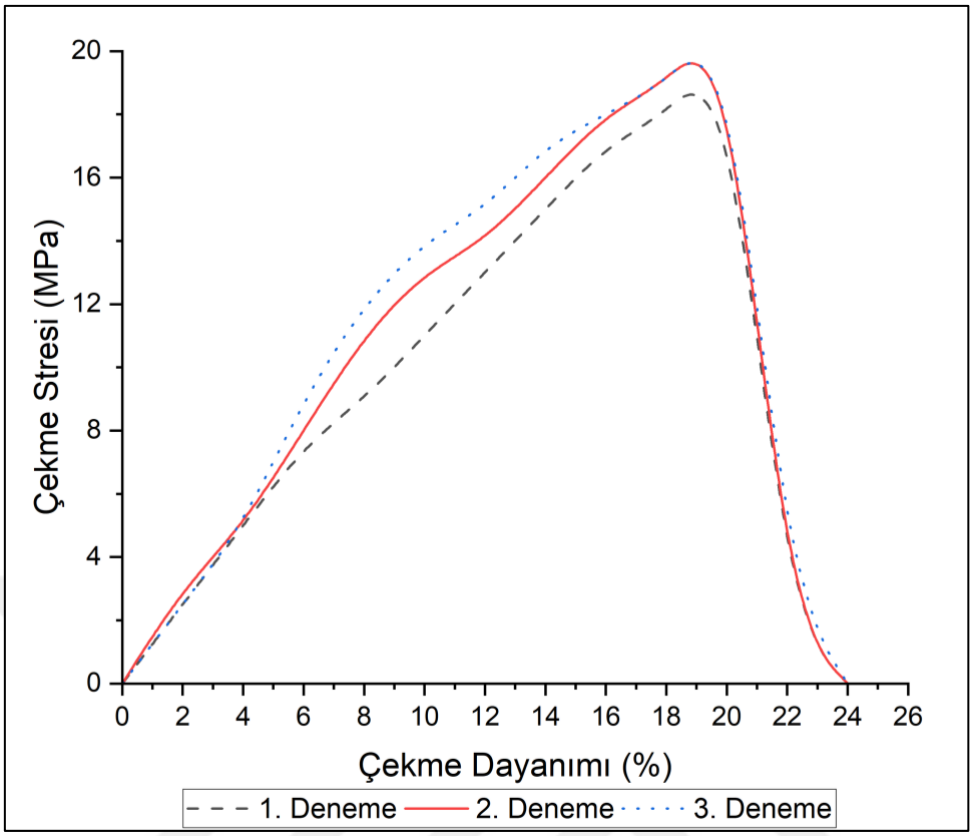
Şekil 6.14. SP80PBI10'un çekme dayanımı grafiği



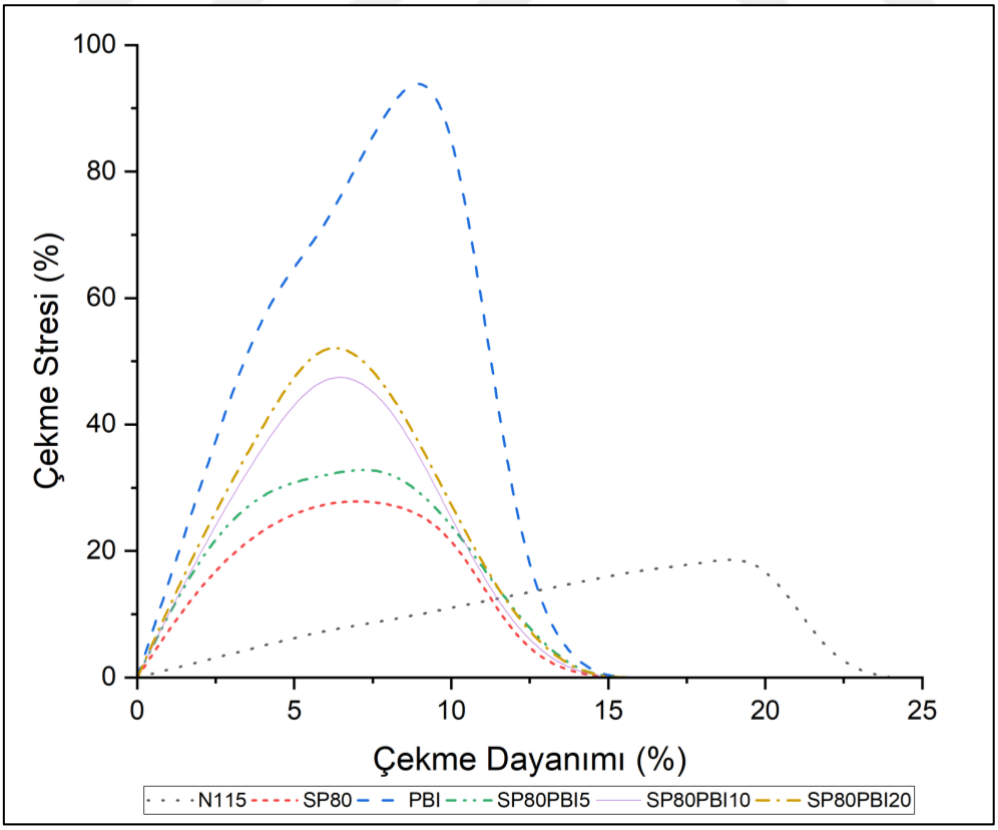
Şekil 6.15. SP80PBI20'nin çekme dayanımı grafiği



Şekil 6.16. PBI'ın çekme dayanımı grafiği



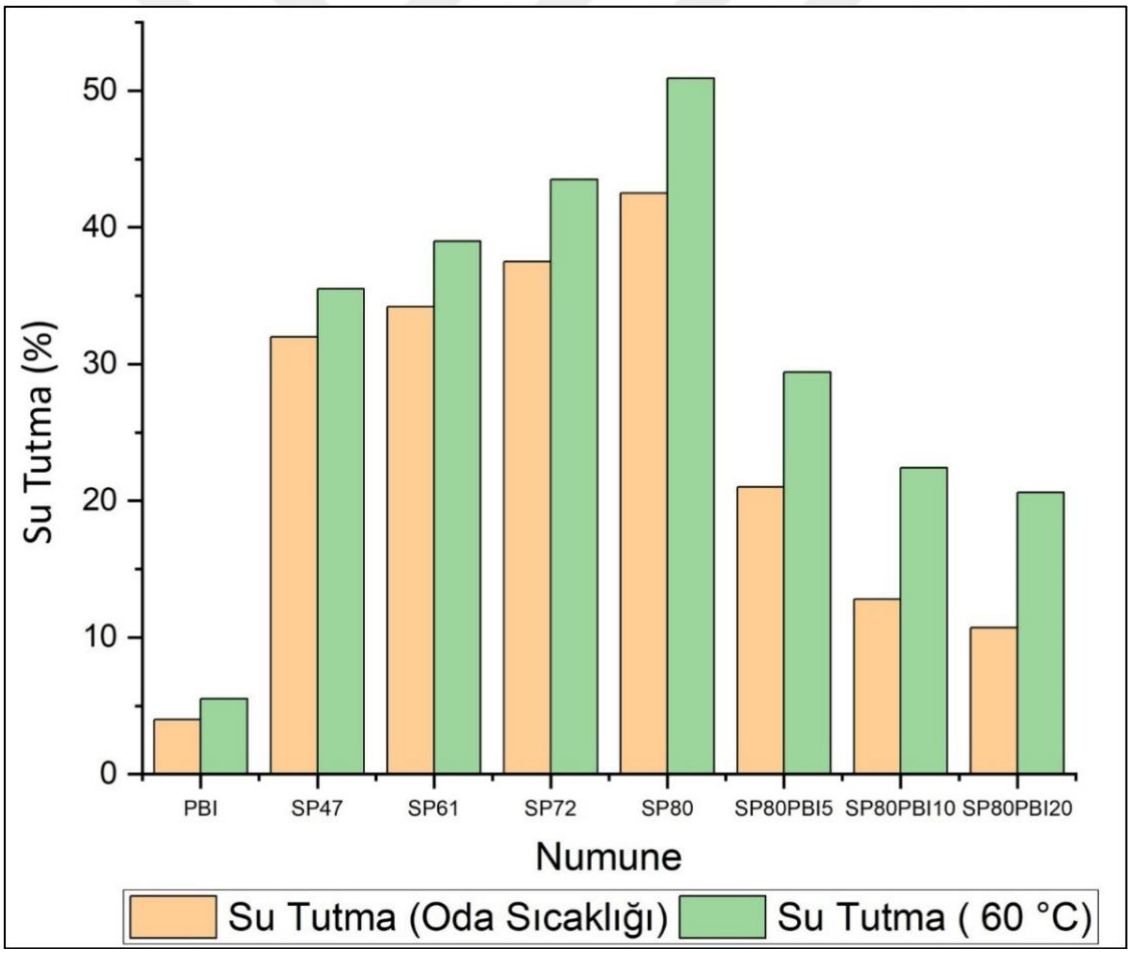
Şekil 6.17. N115'in çekme dayanımı grafiği



Şekil 6.18. Tüm membranların çekme dayanımı grafiği

6.7. Su Tutma Testleri

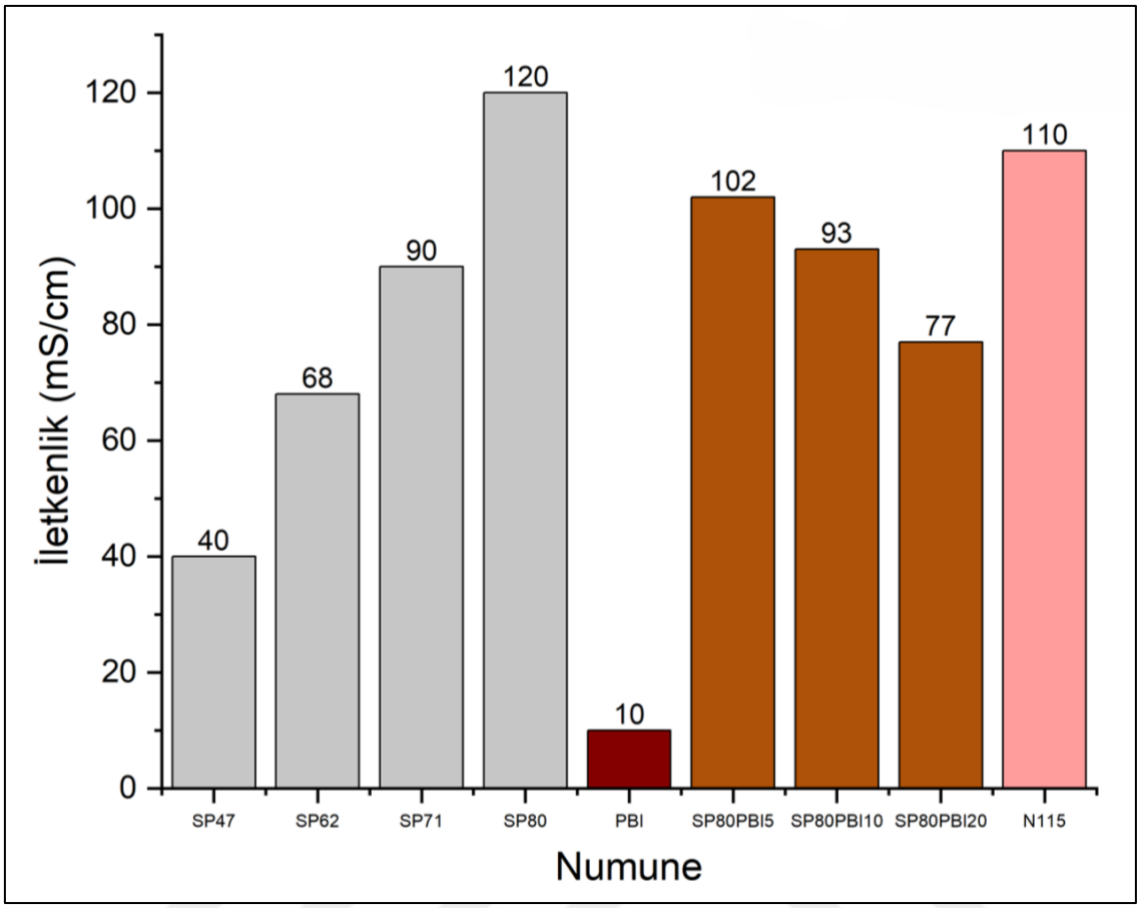
Farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK'lerin ve ağırlıkça farklı oranlarda harmanlanmış PBI/SPEEK membranların su tutma değerleri Şekil 6.18'de gösterilmiştir. Şekil 6.19'da görülebileceği gibi, membranların su alımı sıcaklık artışıyla artmış ve PBI artışıyla azalmıştır. SPEEK membranın su alımı 30°C'de %42,5 ve 60°C'de %50,9'tir. SP80PBI10 ve SP80PBI20 su alımı 30°C'de %12,8 ve %10,7'e düşerken, 60°C'de sırasıyla %22,4 ve %20,6'dır. SP80PBI5'te ise su alımı 60°C'de %29,4'tür. SPEEK membran matrisindeki ek PBI'nın su alımını azaltabileceğini ve membranın kuru ve ıslak deformasyonunu belirli bir dereceye kadar iyileştirebileceğini göstermiştir; bu, -SO_3H ile bazik grup arasındaki yoğun etkileşimin membranların su difüzyonunu engellemesinden kaynaklandığı, literatürle karşılaştırıldığında da doğrulanmıştır (Wang ve diğ., 2012).



Şekil 6.19. Farklı ağırlıkça oranlara sahip PBI/SPEEK harman membranların su tutma kapasitesi

6.8. İyonik İletkenlik Testleri

Polimer elektrolit membranların performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri proton iletkenliğidir. PBI/SPEEK membranlarının %100 nem ortamındaki proton iletkenlikleri Şekil 6.20'de sunulmuştur. Şekilde gösterildiği gibi %100 RH'de SP80, 80°C'lik yüksek bir sıcaklıkta, yüksek iletkenliğe (120 mS/cm) sahiptir. Daha düşük sülfonlanma derecelerine sahip olan SP47, SP62 ve SP71 ise sırasıyla 40, 68 ve 90 mS/cm'lik ilektenlik değerleri göstermiştir. SP80PBI5 ve SP80PBI10 harman membranlar sırasıyla 102 mS/cm ve 93 mS/cm iletkenlik göstermiştir. PBI/SPEEK (ağırlıkça %20) membran için iletkenlik 80°C'de 77 mS/cm'e ulaşmıştır. Membranların proton iletkenlikleri sıcaklıkla artmış fakat, artan PBI içeriğiyle de iletkenlikler beklendiği gibi azalmıştır. Ancak harman membranların sıcaklık toleransı, PBI'nın katkı içeriği arttığında belirgin şekilde iyileşmiştir. Sıcaklık toleransının farklı davranışları, belirgin iyonik çapraz bağlamayla alakalı olabilir ve SPEEK ile PBI arasında oluşan hidrojen bağları, yüksek sülfonasyona sahip saf SPEEK'in yüksek sıcaklıkta suda kısmen çözünmesini engellemiştir. Proton iletimi için, çalışmanın 4. bölümünde bahsedilen iki mekanizma vardır. Bunlar proton hopping ve Grotthuss (taşıyıcı) mekanizmasıdır. %100 RH'de, tüm membranlar için, taşıyıcı mekanizma proton iletimi için baskındır. Saf SPEEK için, proton transferi esas olarak, SPEEK membranından su moleküllerini taşıyan elektro osmotik sürüklemeden kaynaklanan suya bağlı protonlara dayanmaktadır. Burada, taşıyıcı mekanizma membranların proton transferinde baskındır. PBI'nın artmasıyla, SPEEK ile PBI arasında oluşan etkileşim artmıştır. Proton iletimi, hidrojen bağları üzerindeki proton alışverişine daha fazla bağlıdır. Bu sırada, taşıyıcı mekanizma nispeten azalırken, Grotthuss mekanizması giderek artmıştır. Çalışılan HBRAB sisteminde sıcaklıklar ölçüm sıcaklıklarından düşük olacağından, Grotthuss mekanizması membranlar için önem arz etmektedir.



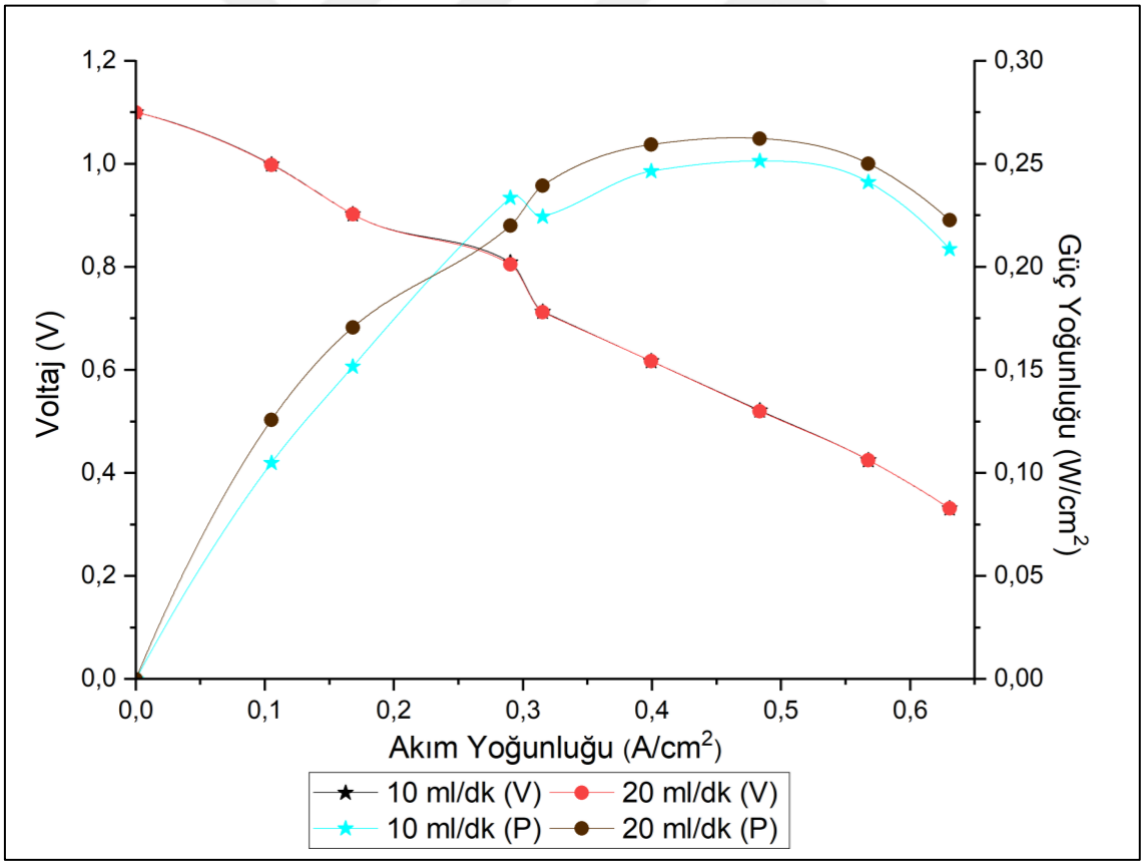
Şekil 6.20. Tüm membranların iyonik iletkenlik sonuçları

6.9. Tek Hücre Test Sonuçları

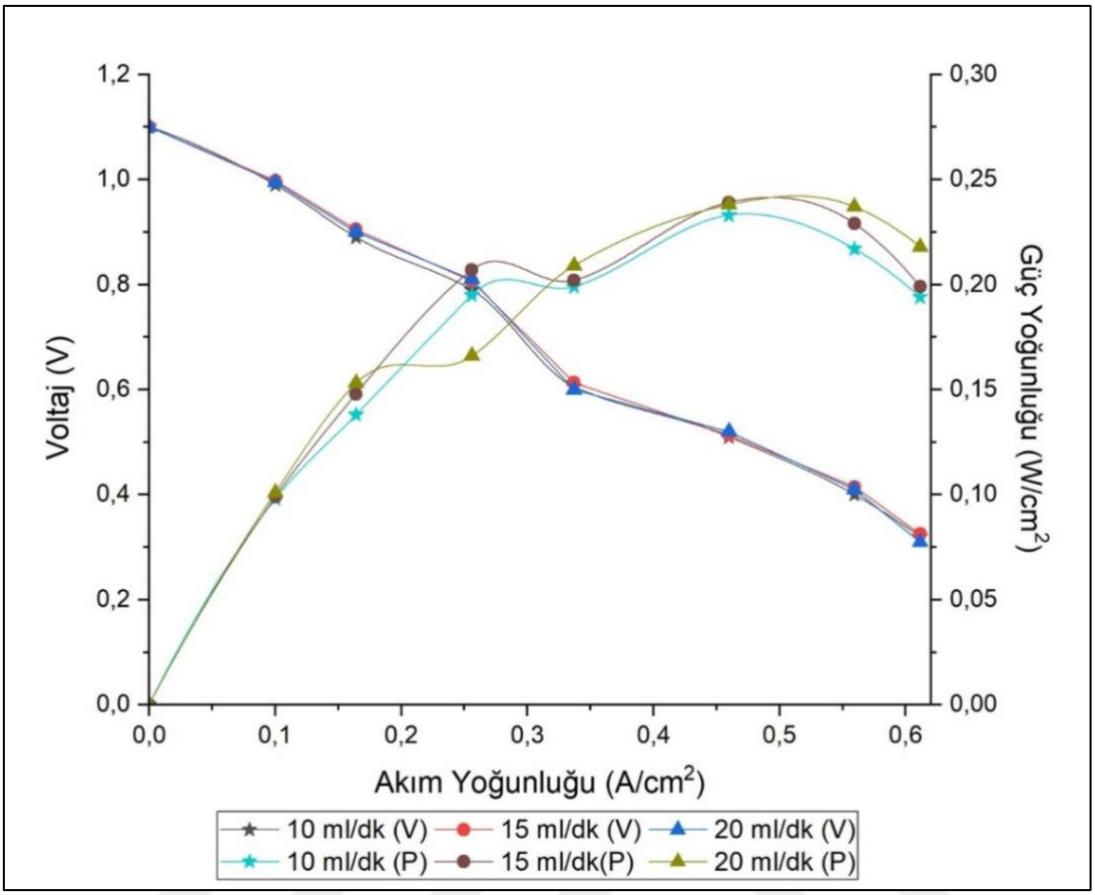
6.9.1. Deşarj Test Sonuçları

Polarizasyon eğrilerinin analizi, için ilk aşamada referans bir düzenekle testler yapılmıştır. Burada, ticari olarak edinilen malzemeler ile sistem performans parametreleri incelenmiş ve ileride yapılacak membran değişiklikleriyle olan performans farkları için referans olması sağlanmıştır. Her gerilim 30 ila 90 saniyelik bir adım kullanılarak dengeye getirilmiştir. Polarizasyon eğrilerini, belirli bir akımda aşırı potansiyeli hangi işlemlerin domine ettiğini belirlemeye yardımcı oldukları için, HBRAB performansına ilişkin analizi için kullanılmıştır. Başlangıçta, pozitif elektrotta karbon kâğıdı (TGP-H-60) kullanılmıştır. Sigraget 29 BC karbon kağıt üzerine 0,5 mg/cm^2 platin yüklemesi olan laboratuvar üretimi bir elektrot ise negatif elektrota uygulanmıştır. Nafion®115 membran, referans membran olarak kullanılmıştır. Pozitif elektrotta 1M HBr+0,9 M Br_2 sulu çözeltisi ve 2 bar 60 ml/dk'da hidrojen beslenmiştir. Bu MEÜ için polarizasyon

eğrisi, 10 ml/dk ve 20 ml/dk için Şekil 6.21'de gösterilmiştir. Polarizasyon eğrisinin doğrusal bölgesi omik kayıp bölgesini gösterir. Polarizasyon eğrisinin başlangıcı, deneyin kinetik kaybının küçük olduğunu ve bu polarizasyon eğrisinin ana kısmının doğrusal omik kayıp bölgesinde kaldığını gösterir. Hazırlanan test hücresinin açık devre gelimi (OCV) 1,1 V'tur. H-Br redoks çifti için bu, teorik olarak 1,0–1,1 V aralığında beklenir ve burada beklenen düzeydedir. İlk 0,0–0,1 A/cm² aralığında voltajda keskin bir düşüş görülmüştür. Bu, elektrot yüzeyindeki aktivasyon kayıplarını göstermiştir. Katalizör yüzeyinde reaksiyonların başlaması için gerekli enerji bariyerine işaret eder. 0,1–0,4 A/cm² aralığında (Omik kayıp bölgesi) voltaj doğrusal olarak azalmıştır. Bu bölge, hücrenin iç direnci (membran direnci, elektrolit iletkenliği ve elektrot kontak dirençleri) ile ilgilidir. 0,5 A/cm²'den sonra voltajın hızla düşmesi, kütle taşınımı sınırlamaları ile ilişkilidir. Bu durumda elektrot yüzeyine yeterli Br_2 veya H_2 ulaşamamakta, bu da redoks reaksiyonlarının yavaşlamasına yol açmıştır.



Şekil 6.21. Nafion® 115 membran ile yapılan referans deşarj test sonucu (0,5 mg/cm² Pt/C yükleme, 10 ml/dk ve 20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)



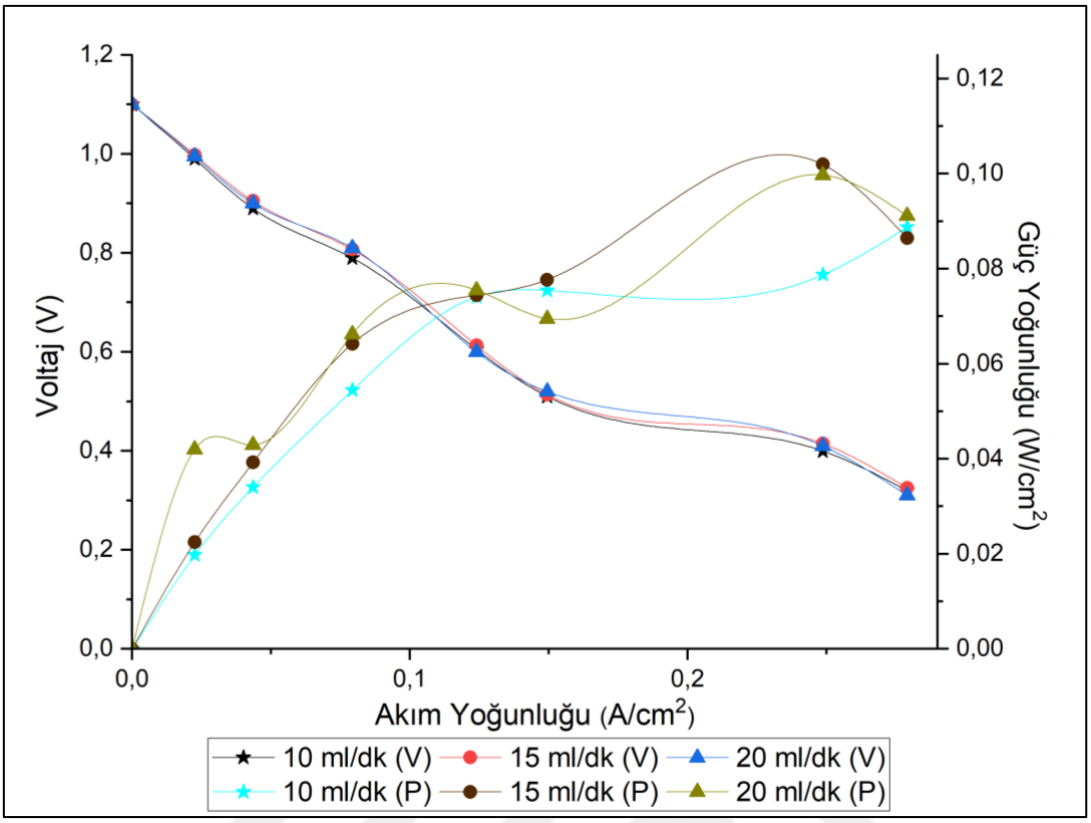
Şekil 6.22. SP80 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

Şekil 6.22'de, SP80 membran ile, farklı yakıt debileri (10, 15 ve 20 ml/dk) altında elde edilen voltaj ve güç yoğunluğu değerleri, akım yoğunluğu cinsinden gösterilmiştir. Tüm testler aynı hücre tasarımı, sıcaklık ve elektrot yapısıyla gerçekleştirilmiştir. V-I eğrisinde genel eğilim, her üç debide de voltaj, akım yoğunluğu arttıkça düşmektedir, bu beklenen bir durumdur. Düşük akım yoğunluklarında (0,1–0,2 A/cm²), üç debi arasında fark oldukça azdır. Bu bölgede aktivasyon polarizasyonları hâkimdir. Orta bölgede (0,3–0,5 A/cm²), daha yüksek debiler (15–20 ml/dk) daha yüksek voltaj göstermiştir. Bu, kütle taşınımının iyileştiğini ve daha fazla reaktantın elektrotlara eriştiğini gösterir. Yüksek akım yoğunluklarında (0,6–0,7 A/cm²), düşük debide voltaj hızlı düşerken, 20 ml/dk ile çalışıldığında voltaj daha stabil kalır. Bu da kütle taşınım sınırlamalarının yüksek debide azaltıldığını göstermiştir. Tepe Noktaları (P_{max}) sırasıyla, 10 ml/dk için 0,21 W/cm², 15 ml/dk için 0,23 W/cm², 20 ml/dk için ise 0,24 W/cm²'dir. Güç yoğunluğunun debiyle birlikte arttığı net olarak görülmüştür. Bu, sistemde reaktant yetersizliğinden kaynaklı performans kayıplarının yüksek debilerde azaldığını ve membranın iletkenlik

kapasitesinin daha iyi değerlendirildiğini göstermiştir. SP80 membran, yüksek proton iletkenliğine sahip olmasına rağmen ticari Nafion® 115'e kıyasla genellikle daha düşük Br^- geçiş oranları (crossover) ve daha yüksek mekanik dayanım sağlamıştır. Bu testte, reaktant debisinin artırılmasıyla birlikte güç yoğunluğunun anlamlı biçimde yükselmesi, SPEEK membranın yüksek akım altında yeterince hızlı proton taşıyabildiğini ve bu debi aralıklarında difüzyon sınırına takılmadığını göstermiştir. Ayrıca, yüksek debide performans artışı, SPEEK'in kütle taşınım kaynaklı zayıf noktasını olmadığını da desteklemiştir.

Şekil 6.23'te, PBI membranı kullanılarak hazırlanan HBRAB'de, üç farklı yakıt debisi altında elde edilen voltaj-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu verileri sunulmuştur. Bu veriler, PBI membranın elektrokimyasal performansını değerlendirmek için oldukça önemlidir. Bunu sebebi, PBI membranların, Nafion® veya aromatik hidrokarbonlu polimerik membranlar (SPEEK, SPES vb.) gibi difüzyonla değil, "proton hopping" yöntemiyle iyon taşımasıdır. PBI membranlar genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan polimerik malzemelerdir ancak düşük sıcaklık membranlarında da katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Saf PBI grafiği incelendiğinde performansın Nafion® 115 ve SP80'e göre çok düşük olduğu görülmüştür.

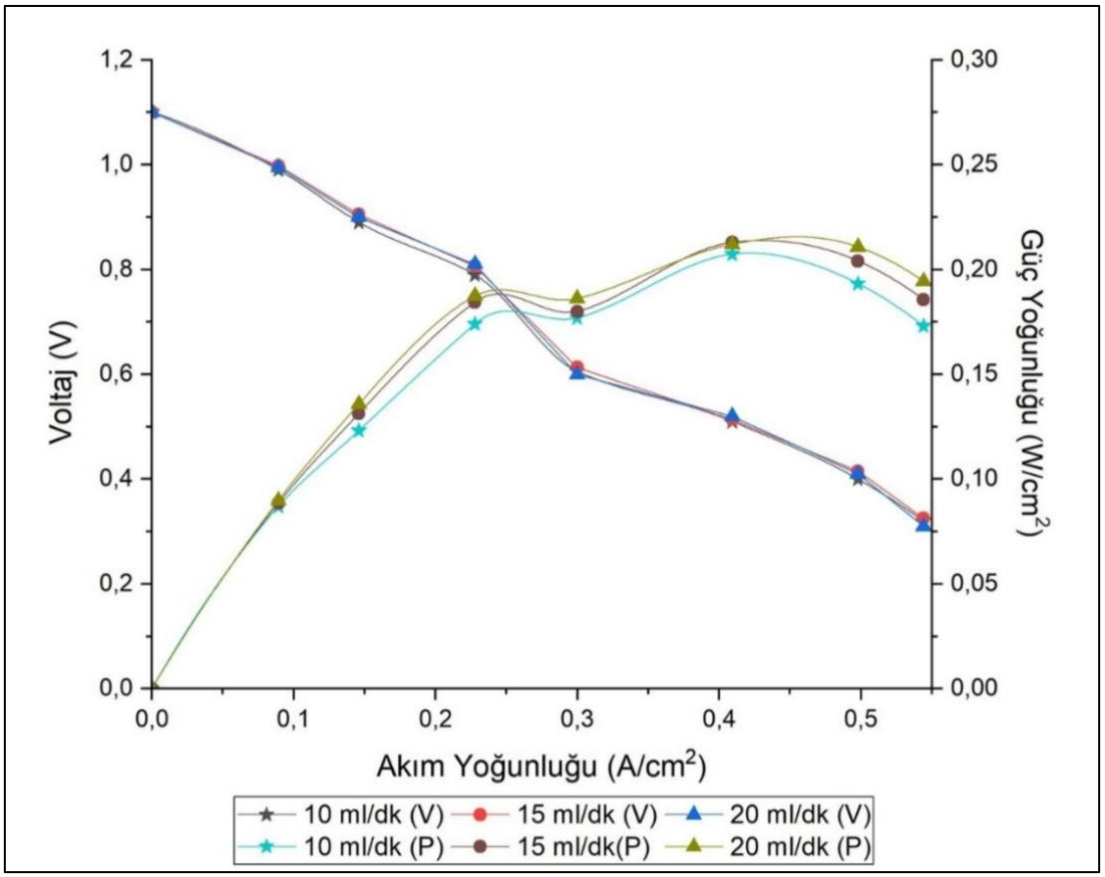
Farklı reaktan debileri (10, 15 ve 20 ml/dk) altındaki performansı değerlendirilmiştir. PBI membranlar yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri ile tanınırken, asidik ortamda proton iletimi genellikle fosforik asit yüklemesiyle sağlanır. Bu grafikte, sabit sıcaklık ve hücre tasarımı altında değişen reaktant debisinin hücre performansı üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. Genel eğilim, akım yoğunluğu arttıkça, voltaj her üç debide de azalmıştır. Bu klasik deşarj eğrisidir ancak değerler SP80'e göre düşüktür. Düşük akım yoğunluklarında (0,05–0,15 A/cm²) 10 ml/dk debi en yüksek voltajı verirken, 15 ml/dk'da dalgalı bir performans görülmüştür. Yüksek akım yoğunluklarında (≥0,25 A/cm²), 20 ml/dk debide voltaj daha kararlı kalmış, bu da yüksek debinin kütle taşınım kayıplarını azalttığını göstermiştir. 15 ml/dk eğrisi, diğerlerine göre daha dengesiz bir voltaj profili göstermektedir; bu durum deneysel tekrarlanabilirlik veya akış dengesizliğine işaret eder.



Şekil 6.23. PBI membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

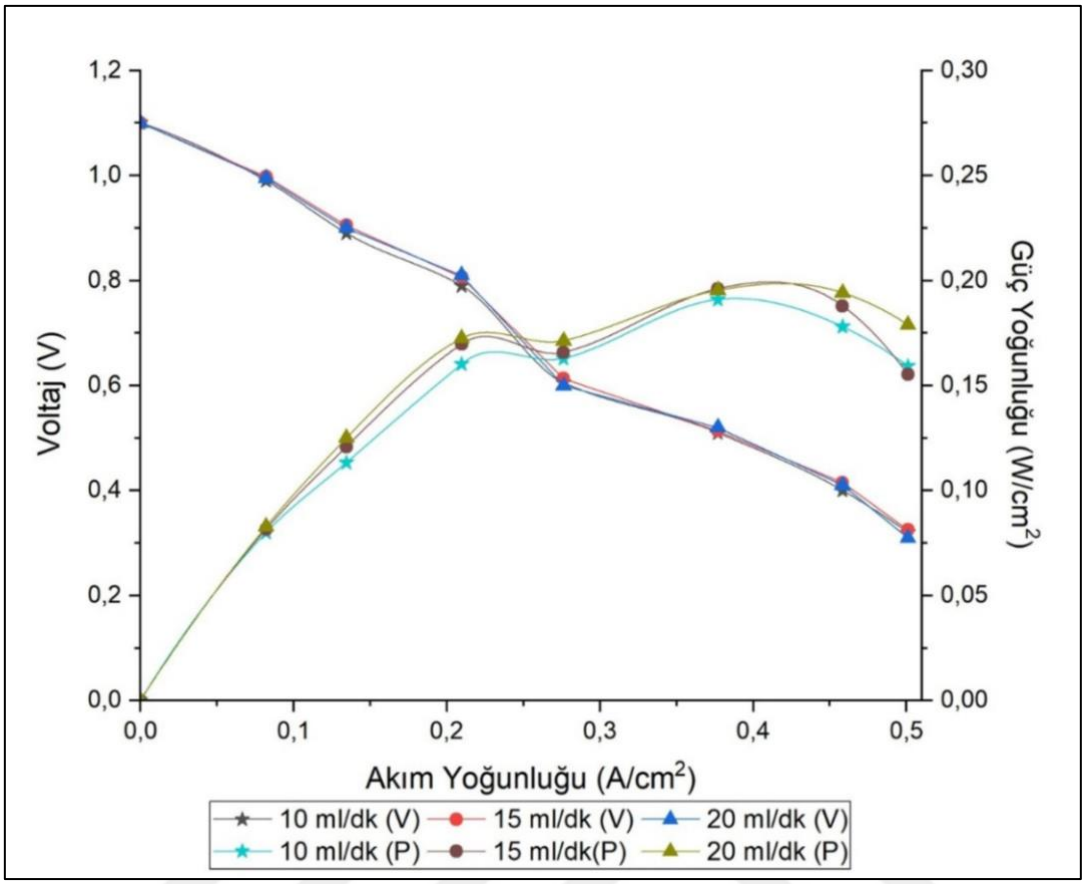
Bu değerlere bakıldığında, maksimum güç yoğunluğu (0,09 W/cm^2) debiden çok fazla etkilenmemiş gibi görünmüştür. Bu durum, PBI membranın proton iletkenliği ya da hücre içi dirençleri nedeniyle reaktant debisi artırılsa bile hücre performansının sınırlı kalmıştır. PBI membranları, fosforik asit yüklemesi ile proton iletkenliği kazanır ancak bu iletkenlik, sulu sistemlerde kullanılan Nafion® veya SPEEK gibi membranlara göre düşüktür. Grafikte gözlemlenen düşük voltajlar ve sınırlı güç artışı, membran içi omik kayıpların baskın olduğunu göstermiştir. Ayrıca, PBI membranının bromür iyonlarına karşı daha düşük geçirgenliğe sahip olması, yüksek enerji verimi sunma potansiyeli taşısa da burada esas sınırlayıcı faktör membran iletkenliğidir. Şekil 6.24'te en düşük debi olan 10 ml/dk, daha düşük güç yoğunluğu üretmiştir. 15 ml/dk ve 20 ml/dk arasında ise çok belirgin farklar yoktur; her ikisi de benzer maksimum güç yoğunluğu (~0,21–0,22 W/cm²) vermektedir. Ancak 20 ml/dk, yüksek akım yoğunluklarında voltajın daha iyi korunmasını sağlamış ve bu da daha iyi kütle transferi sağladığını göstermiştir. En yüksek güç çıkışı yaklaşık 0,21–0,22 W/cm²'dir ve bu nokta genellikle 0,6–0,7 A/cm² aralığında gerçekleşmiştir. Bu değer, harman membranın oldukça verimli çalıştığını göstermiştir.

SPEEK polimeri sülfonik asit grupları sayesinde proton iletimi sağlar. PBI katkısı, membranın kimyasal stabilitesini ve mekanik dayanımını artırırken, proton iletkenliğini koruyacak şekilde optimize edilmiştir. Bu grafik, %5 PBI katkısının membran performansını ciddi ölçüde etkilemeden iyi güç çıkışı verdiğini göstermiştir. Aynı zamanda farklı debilerde sistemin stabil çalışabildiğini de ortaya koymuştur.



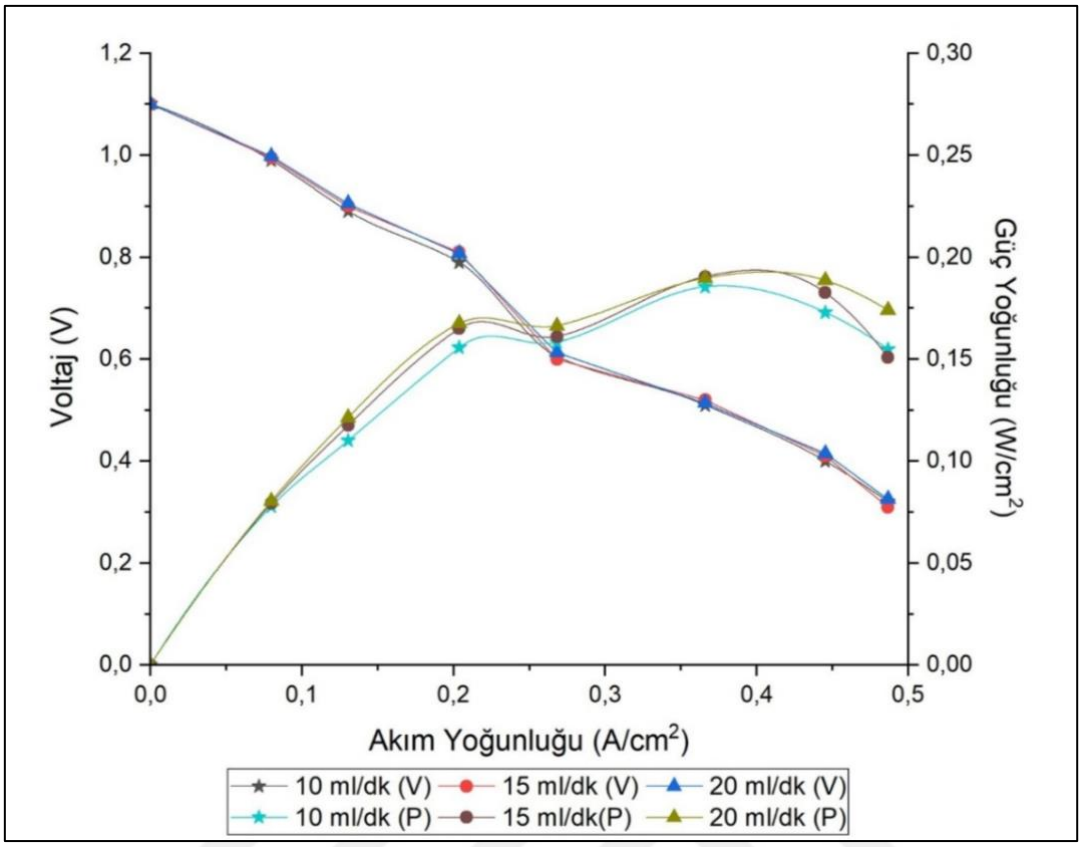
Şekil 6.24. SP80PBI5 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

Ağırlıkça %10 PBI içeren SPEEK harman membranının, HBRAB'de üç farklı elektrolit debisinde (10, 15, 20 ml/dk) gerçekleştirilmiş polarizasyon ve güç yoğunluğu testleri, Şekil 6.25'te gösterilmiştir. Gerilim, düşük akım yoğunluklarında yüksek olup (yaklaşık 1,0 V), akım yoğunluğu arttıkça klasik bir şekilde düşmektedir. Tüm akış hızlarında hızlı bir gerilim artışı gözlenmektedir. Gerilim eğrileri birbirine yakın seyretmekte; omik direnç (iyonik ve elektronik direnç) baskın durumdadır. Gerilim düşüşleri hızlanmakta ve farklı debiler arasındaki fark daha belirginleşmektedir. Özellikle 20 ml/dk daha stabil voltaj sunmuştur.



Şekil 6.25. SP80PBI10 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

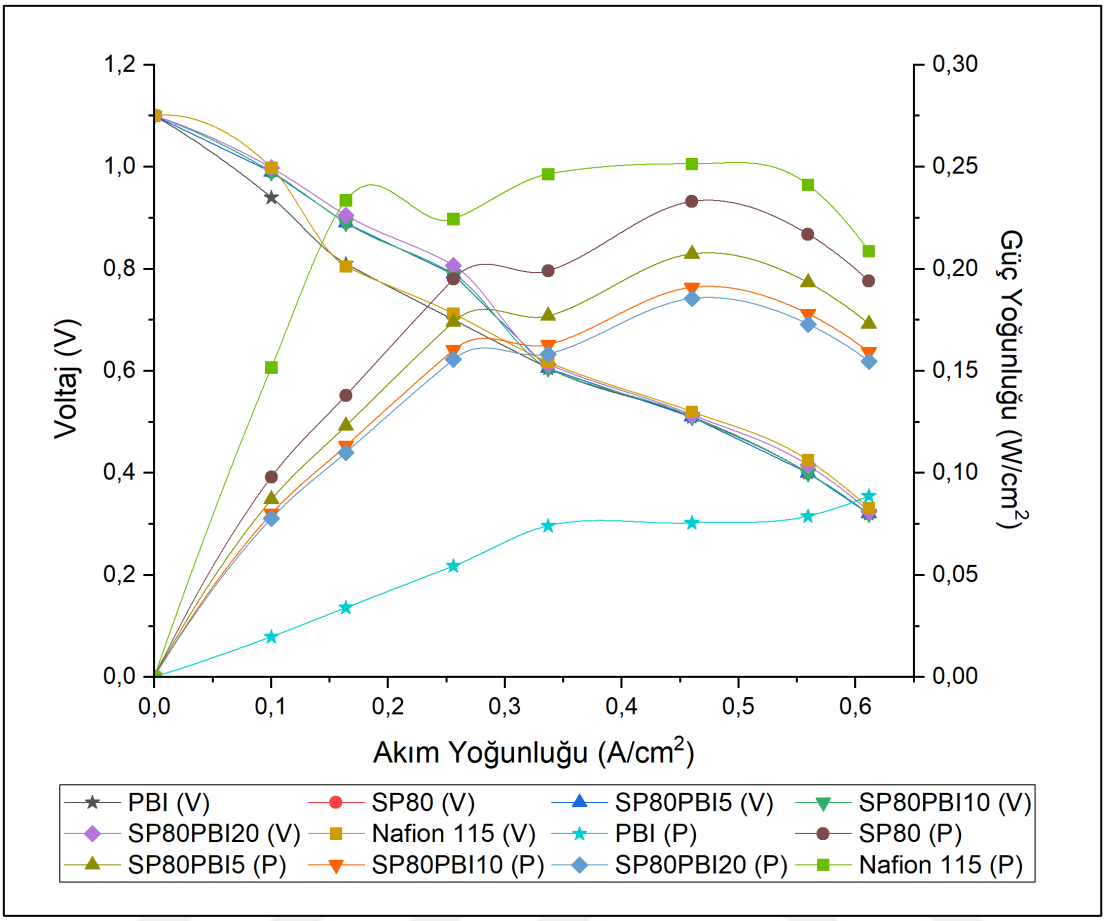
Maksimum güç değerleri üç debi için sırasıyla, 10 ml/dk için 0,18 W/cm², 15 ml/dk için 0,20 W/cm², 20 ml/dk için 0,21 W/cm²'dir. Güç yoğunluğu eğrisi tipik olarak tepe noktaya ulaşır, ardından kütle transfer limiti nedeniyle düşüş başlar. En yüksek güç çıktısı 20 ml/dk debisinde gözlenmiştir. PBI katkısı, SPEEK'in mekanik ve kimyasal dayanımını artırmakla birlikte, aşırı oranlarda proton iletkenliğini düşürmüştür. Ancak burada %10 katkıya rağmen, performans düşüşü gözlenmemiş, aksine yüksek debide maksimum performans elde edilmiştir. Bu, %10 PBI katkı oranının optimum seviyede olduğunu ve membran iletkenliğini etkilemeden yapısal dayanım sağladığı görülmüştür. 15 ml/dk'da artan debiyle birlikte hem gerilim kararlılığı hem de güç artmaktadır. Yüksek akış hızlarında iste kütle transferi sınırlamaları minimuma indirgenmiş, bu nedenle yüksek akım yoğunluklarında bile voltaj ani düşüşü daha yavaş gerçekleşmiştir.



Şekil 6.26. SP80PBI20 membran ile yapılan deşarj test sonucu (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 10-15-20 ml/dk yakıt beslemesi, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

Şekil 6.26'da çıkan tepe güç değerleri, %5 ve %10 PBI katkılı membranlar ile karşılaştırıldığında güç değerleri daha düşüktür. Bu da %20 katkı düzeyinin performansa büyük zarar vermediğini ancak sınıra yaklaşıldığını gösterir. 15 ml/dk'da ise hem yeterli taşınım hem de dengeli güç çıktısı sağlanmıştır. 20 ml/dk, en yüksek güç yoğunluğunu sağlamış, özellikle 0,6–0,9 A/cm² aralığında daha kararlı çalışmıştır.

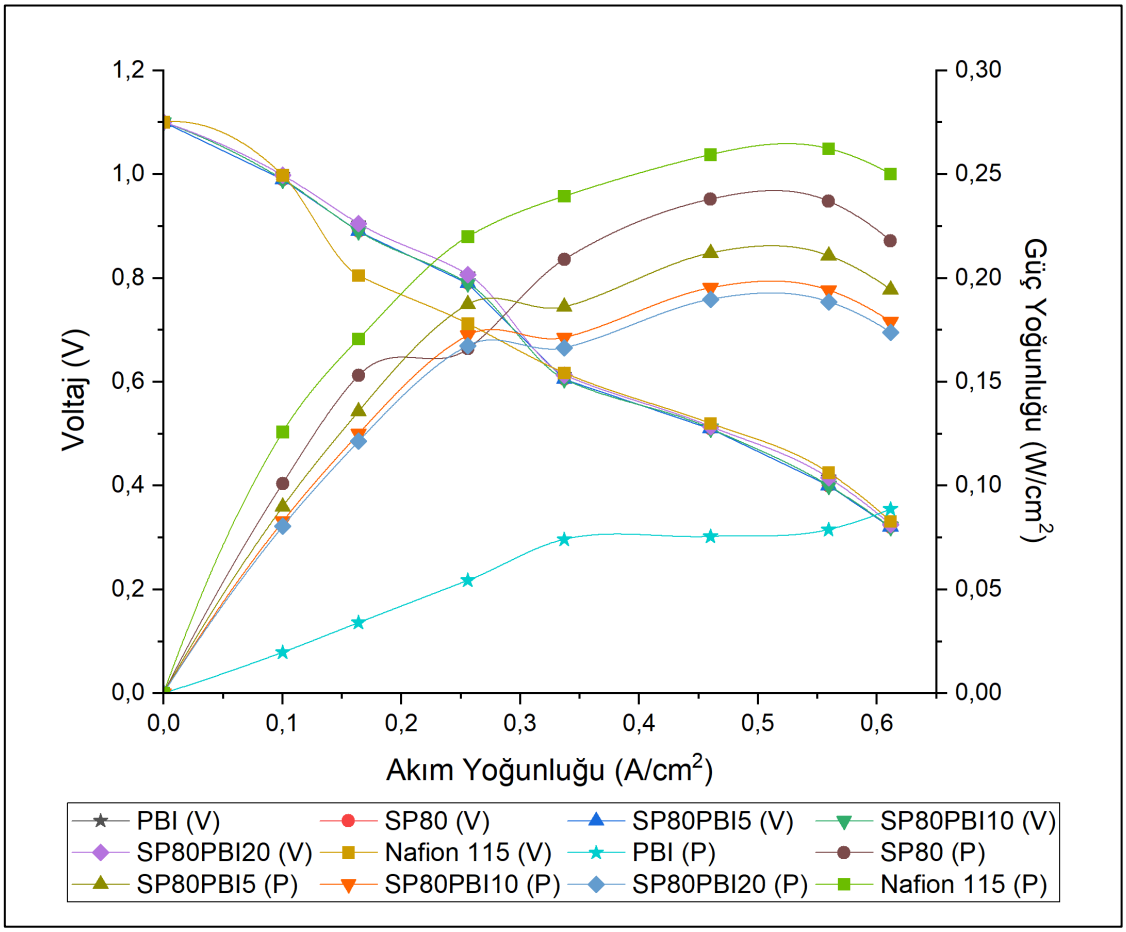
Şekil 6.27'deki I-V eğrileri incelendiğinde, PBI'nın voltaj değerleri oldukça düşüktür. Bu durum, saf PBI'nın proton iletim mekanizmasından dolayı düşük proton iletkenliği nedeniyle gerçekleşmiştir. Aktivasyon ve omik kayıplar fazladır. SP80 ise, yüksek güç yoğunluğu değerleriyle (0,20 W/cm^2) öne çıkmıştır. Sülfonik grupların yoğunluğu nedeniyle yüksek proton iletkenliğine sahiptir. SP80PBI5, SP80'e göre morfolojik karakterizasyonlardan bilindiği gibi daha dayanıklı olup, voltajda önemli düşüş görülmeden, iletkenliğe negatif katkı sağlamadan çalışmıştır. 0,6–0,8 A/cm² aralığında en yüksek voltajı ve gücü sağlamıştır.



Şekil 6.27. Tüm membranların 10 ml/dk yakıt beslemeli deşarj test sonuçları (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

SP80PBI10, dengeli performans göstermiştir. Bu membran %5'e göre daha düşük voltaj ve güç değeri vermiş fakat, dayanım artışıyla beraber ortalama bir güç profili sunmuştur. SP80PBI20 ise, yüksek akım yoğunluklarında belirgin voltaj düşüşü görülmüştür. Artan PBI oranı ile proton iletkenliği beklenildiği gibi azaltmıştır. Güç çıkışı bu sebepten dolayı düşüktür. Nafion® 115 ise, ticari referans malzeme olarak yüksek voltaj ve iyi güç çıkışı sağlamış ancak, SP80PBI5 ile benzer ya da daha düşük performans göstermiştir. 10 ml/dk'lık debide P80PBI5, tüm membranlar arasında en yüksek güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Nafion®115, performans açısından iyi olmakla birlikte PBI/SPEEK harmanları, Nafion®115 ile rekabet içindedir. %20 PBI katkısı, performansı ciddi biçimde düşürmektedir. Bu karşılaştırmalı polarizasyon analizi, %5 PBI katkılı SPEEK membranının HBRAB'de hem yüksek güç çıkışı hem de iyi voltaj stabilitesiyle öne çıktığını göstermiştir. Ticari Nafion®115 ile karşılaştırıldığında benzer ya da daha yüksek performans sergilemesi, bu harman membranın potansiyelini ortaya koymuştur. %10 PBI

oranı da kabul edilebilir düzeydeyken, %20 katkı ile performans kaybı belirginleşmektedir. Saf PBI ise tek başına redoks batarya uygulamaları için uygun değildir.



Şekil 6.28. Tüm membranların 20 ml/dk yakıt beslemeli deşarj test sonuçları (0,5 mg/cm^2 Pt/C yükleme, 2 bar 60 ml/dk hidrojen beslemeli)

Son olarak Şekil 6.28'de 20 ml/dk debi altında farklı membranların HBRAB'de gösterdiği elektrokimyasal performansı (voltaj ve güç yoğunluğu) karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Artan debi sayesinde özellikle kütle transfer dirençleri daha da azaltılmış, bu da yüksek akım yoğunluklarında daha kararlı voltaj ve güç üretimi sağlamıştır. 20 ml/dk debide, sistemin kütle transfer kısıtlamaları daha da azalmış, bu da membranların potansiyelini tam olarak ortaya koymuştur. SP80PBI5 yine en yüksek performansa sahip olup, Nafion®115 ile aynı seviyeye ulaşmıştır. Bu durum, bu harman membranın hem ekonomik hem de teknik olarak güçlü bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

6.9.2. Şarj Test Sonuçları

HBRAB'lerde şarj sırasında bromür reaksiyona girerek HBr oluşturur, protonlar ise hidrojen gazına indirgenir. Nafion®115 bu süreçte yüksek proton iletkenliği ve kimyasal dayanıklılığı sayesinde oldukça başarılı bir membran olarak öne çıkar; ancak brom geçişleri ve maliyet faktörleri sınırlayıcı olabilir. Başlangıçta, deşarj aşamasında olduğu gibi her elektrotta Nafion®115 membran ve 0,5 mg/cm^2 platin yüklemesi olan laboratuvar üretimi bir elektrot kullanılmıştır. Pozitif elektrotta 2,8 M HBr sulu çözeltisi beslenmiştir.

Şarj sırasında uygulanan akım yoğunluğu ile hücre voltajı arasındaki ilişki incelenirken, aynı anda oluşan hidrojen gazı üretim hızı (QH_2, ml/dk) takip edilmiştir. Deneyde Nafion®115 membranı kullanılmış ve bromür çözeltisi 10 ml/dk ve 20 ml/dk debilerle beslenmiştir. Hidrojen gazı üretim hızı, akım yoğunluğuyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bu, beklenen bir durumdur; Faraday yasasına göre akım arttıkça üretilen gaz miktarı da artar. 20 ml/dk'lık çözeltide, her akım seviyesinde daha fazla hidrojen üretildiği gözlemlenmiştir. Bu, daha yüksek debinin reaktan konsantrasyonunu daha sabit tutarak reaksiyon kinetiğini desteklediğini göstermiştir. Aynı zamanda hidrojenin yüzeyden daha hızlı uzaklaştırıldığını ve kütle transfer direncinin azaldığını da göstermiştir.

%80 sülfonasyon derecesine sahip SPEEK membran kullanılarak, HBRAB'nin şarj modu için elde edilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça hücre voltajı ve hidrojen üretim hızı değişimi incelenmiş, üç farklı bromür çözeltisi akış debisi (10, 15 ve 20 ml/dk) kullanılmıştır. Tüm debilerde, hidrojen gazı üretim hızı, akım yoğunluğu ile doğrusal şekilde artmıştır. Hidrojen gazı üretim hızı açısından 15 ve 20 ml/dk debiler birbirine çok yakın olup 10 ml/dk'dan belirgin şekilde daha yüksek değerler sunmuştur. Bu, yüksek debilerin yalnızca verim değil aynı zamanda reaksiyon hızında da artış sağladığını gösterir. Aynı zamanda SPEEK membranın yüksek iyonik iletkenlik performansını desteklemektedir.

PBI membran kullanılarak gerçekleştirilen HBRAB'nin şarj modu sırasında elde edilen verilerde, üç farklı bromür çözeltisi besleme debisinde (10, 15 ve 20 ml/dk) elde edilen hücre voltajı ve hidrojen üretim hızı, akım yoğunluğu ile incelenmiştir. Tüm debilerde

hidrojen üretim hızı, akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır ancak, üretilen hidrojen miktarları oldukça düşüktür (maksimum 3 ml/dk). Bu değerler SPEEK ve Nafion® membranlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmıştır. Bu sıralama, yüksek akış debisinin daha iyi kütle transferi sağladığını, ancak membranın verimini sınırlı şekilde artırabildiğini göstermiştir. PBI membranı, kimyasal dayanım açısından tercih edilebilir olsa da bu testlerde, şarj verimliliği açısından SPEEK ve Nafion® membranlara göre zayıf performans sergilemiştir. Bu nedenle PBI membranlar, sadece yüksek sıcaklık ya da agresif koşullar altında çalışacak sistemlerde tercih edilmelidir; verimli hidrojen üretimi hedeflendiğinde alternatif membranlara yönelmek daha uygun olacaktır.

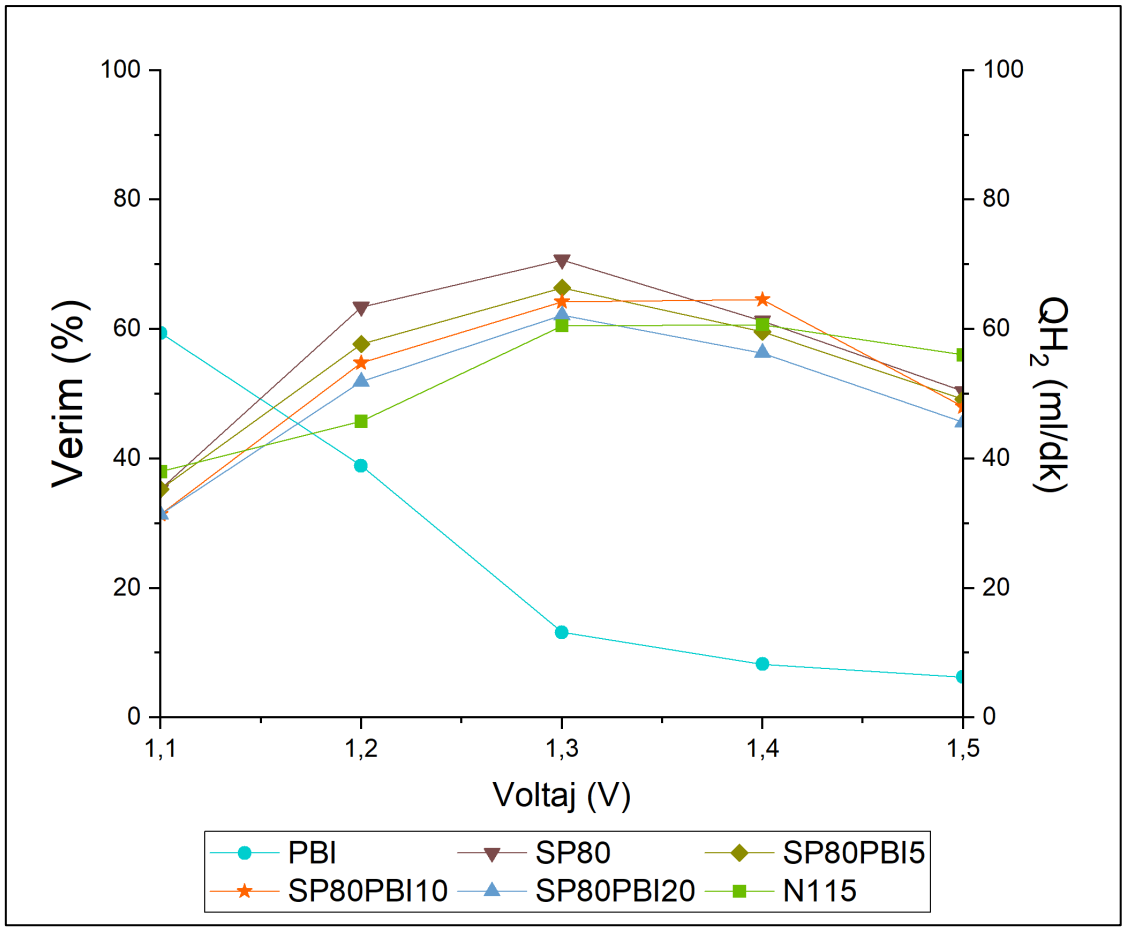
3 farklı debide tüm membranların voltaj artışına bağlı değişimler gösterilmiştir. Veriler, uygulanan akım yoğunluğuna karşılık oluşan hidrojen gazı üretim hızını göstermiştir. SP80PBI10 ve SP80PBI5 (Harman Membranlar), en yüksek hidrojen üretim değerlerine ulaşan gruplar arasındadır. Özellikle SP80PBI5, 0,7 A/cm² akım yoğunluğunda neredeyse 45 ml/dk'ya ulaşmıştır. Bu membranlar hem yüksek proton iletkenliği SPEEK'ten hem de mekanik/kimyasal dayanımı PBI'dan aldığı görülmüştür. Harman oranı arttıkça (örn. SP80PBI20), performans azalmaktadır, bu da PBI oranı arttıkça iletkenliğin düştüğünü işaret eder. Şarj sırasında yüksek hidrojen üretimi sağlamış, hatta bazı akım yoğunluklarında harman membranlarla benzer ya da daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum, yüksek sülfonasyon derecesinin etkili proton iletimi sağladığını ve elektrokimyasal reaksiyonları desteklediğini kanıtlamıştır. Nafion® 115, SPEEK ve harman membranlara kıyasla bir miktar daha yüksek performans göstermiştir. Nafion®'un iyi bilinen yüksek proton iletkenliği ve düşük yakıt geçişi avantajı burada da gözlemlenmiştir.

Sistemin şarj verimleri, kimyasal gücün elektriksel güce oranı esas alınarak hesaplanmıştır. Kimyasal güç, üretilen hidrojen miktarına karşılık gelen enerji miktarı olarak değerlendirilmiş ve hidrojenin alt ısıl değeri (LHV) ile hacimsel debi ve molar debiye dönüşüm katsayısı çarpılarak elde edilmiştir. Bu kapsamda hidrojenin LHV değeri olarak 241,8 kJ/mol alınmış, debi ölçümleri standart sıcaklık ve basınç koşullarına göre mol/s birimine dönüştürülmüştür. Elde edilen kimyasal güç değeri, aynı anda sisteme uygulanan elektriksel güce bölünerek verim hesaplanmış ve sonuç yüzde cinsinden ifade edilmek üzere 100 ile çarpılmıştır. Bu yöntem, şarj durumunda sisteminin enerji dönüşüm

performansını değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan formül Denklem (6.1) de verilmiştir;

$$\eta = \frac{LHV.Q_{H_2}.k}{V.I}.100 \quad (6.1)$$

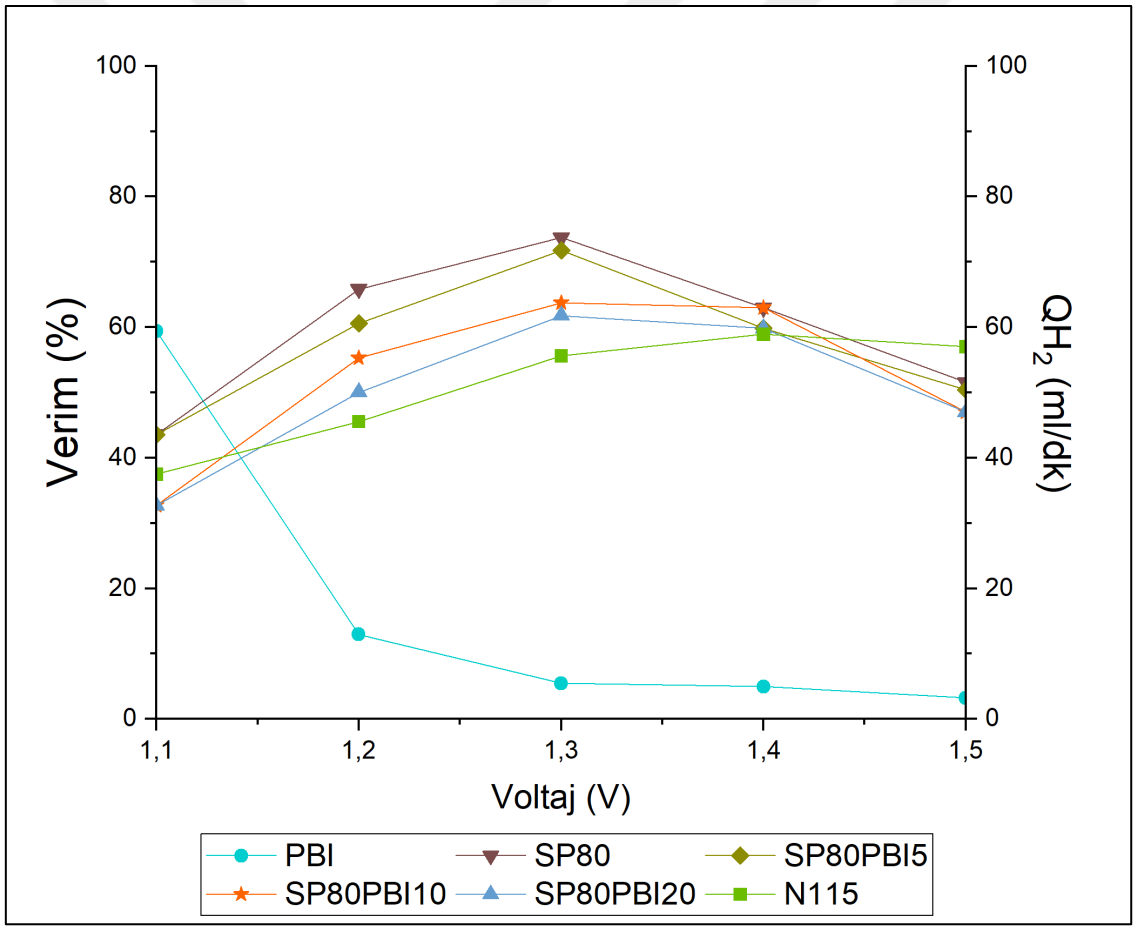
Burada, η, verim (%), LVH, hidrojenin alt ısıl değeri (241,8 kj/mol), QH_2, hidrojen çıkış debisi (ml/dk), k, sıcaklığa bağlı hidrojenin hacimsel debiden molar debiye dönüşüm katsayısı (0,00000067 mol.dk/(ml.s)), V, hücre voltajı, I ise, hücre akımıdır.



Şekil 6.29. 10 ml/dk HBr debisiyle gerçekleştirilen şarj testlerinde tüm membranların verimleri

Şekil 6.29'da PBI'nın düşük proton iletkenliği ve yüksek iç direnci nedeniyle sistemin enerji verimini olumsuz etkilediğini göstermiştir. 1,5 V civarında yaklaşık %5 verimle en yüksek performansı göstermektedir. SPEEK, yüksek sülfonasyon oranı sayesinde iyi bir proton iletkenliği sağlar. Ancak yüksek voltajlarda performansı azalmıştır. Bu, artan voltajla birlikte yan reaksiyonlar veya aşırı potansiyel kayıpları ile ilişkilendirilmiştir.

SP80PBI5, SP80'e oldukça benzer bir eğilim göstermiştir. Yaklaşık %67–68 seviyesinde maksimum verim gözlenmiştir. Bu oran, termal ve mekanik dayanıklılıkta artış sağlarken, proton iletkenliğinde belirgin bir azalma yaratmadığı sonucuna varılmıştır. SP80PBI10 ve SP80PBI20'nin verimleri SP80'e göre biraz daha düşüktür (%60–65 aralığında tepe değere ulaşmıştır). PBI oranı arttıkça proton iletkenliği düşmekte, bu da verime doğrudan yansıdığı görülmüştür. Ancak yine de saf PBI'ya kıyasla oldukça iyidir. Bu durum, SPEEK'in iletkenliği ile PBI'nın kimyasal stabilitesinin dengelendiğini gösterir. 1,2–1,3 V arası optimal verim aralığıdır. Daha düşük voltajlarda, reaksiyon kinetikleri yavaş olduğu için verim düşüktür. Daha yüksek voltajlarda ise enerji kayıpları, aşırı potansiyeller ve muhtemel elektrolit ayrışmaları verimi düşürmektedir.



Şekil 6.30. 20 ml/dk HBr debisiyle gerçekleştirilen şarj testlerinde tüm membranların verimleri

Şekil 6.30'da ise, 20 ml/dk'lik bromür çözelti debisinde elde edilen verim verilerini sunmaktadır. Grafik, 10 ml/dk akış hızlarında elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, reaktant yenilenme oranının daha yüksek olması nedeniyle hücre verimliliği üzerindeki

etkilerini daha net ortaya koymuştur. Verim, özellikle SP80 ve harman membranlar için düşük voltajlarda daha da artmıştır. Tepe verim noktası tüm membranlarda yaklaşık 1,3 V'tadır. PBI membran hariç, diğer tüm membranlar çok benzer ve üst düzey verim eğrileri çizmiştir. SP80, SP80PBI5, SP80PBI10 membranları yaklaşık %70 civarında tepe yapmıştır. SP80PBI20, biraz daha düşük kalsa da yine oldukça yakın bir sonuç ortaya koymuştur. SP80, yine en yüksek verimi sağlayan membrandır ve 1,3 V'de yaklaşık %72'ye ulaşmıştır. Bu durum, yüksek sülfonasyon derecesi (%80) ile gelen iyi proton iletkenliği sayesinde mümkündür. Yüksek debi, bu membranda difüzyon sınırlarını azaltarak performansı arttırdığı görülmüştür. SP80PBI5 ve SP80PBI10 membranları ise, SP80'e çok yakın performans sergilemiştir. Bu oranlar, mekanik ve kimyasal dayanıklılığı artırırken iletkenlik kaybını minimize etmiştir. PBI katkısı, bu seviyelerde optimum bir sinerji sağlamış gibi görülmektedir. SP80PBI20, diğer harmanlara göre daha düşük verim (~%65 tepe noktası) ortaya koymaktadır. Bu da PBI oranının arttıkça proton iletkenliğinin düşmeye başladığını göstermektedir ve bu beklenen bir durumdur. Ancak performans doğal olarak hâlâ PBI'dan çok üstündür. 1,1 V'ta yüksek gibi başlayan verim (~%60), voltaj arttıkça neredeyse sıfıra yaklaşmaktadır. Bu durum, PBI'nın hem yüksek iç dirençli yapısından hem de hidrobromik asit ortamındaki kimyasal dayanım zorluklarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Elektrokimyasal hücrelerde tepe verimi, hücrenin belirli bir debi, konsantrasyon, akım yoğunluğu veya potansiyel altında çalışırken ulaştığı maksimum enerji dönüşüm oranını ifade eder. Bu oran genellikle, sisteme sağlanan kimyasal enerjinin ne kadarının kullanılabilir elektrik enerjisine (ya da şarj sistemlerinde bunun tersine) çevrilebildiğini gösteren bir yüzdelik değerdir. Bu değer genellikle bir performans eğrisinde tepe noktada, yani sistemin en verimli çalıştığı noktada elde edilir. Yakıt pilleri, elektrolizörler ve batarya sistemlerinde bu verim hem termodinamik sınırları hem de kinetik ve iletkenlik sınırlamaları göz önüne alınarak değerlendirilir. 2 farklı debiye göre üretilen membranların tepe verimleri özet olarak Tablo 6.1'de verilmiştir. Genel eğilim, HBr debisi arttıkça reaktantların membran yüzeyine daha hızlı taşınması ve ürünlerin uzaklaştırılması ile şarj tepe verimi artmakta, özellikle yüksek performanslı membranlarda bu etki daha belirgin hale gelmektedir.

Tablo 6.1. Hazırlanan membranlar için HBr akış hızlarının şarj tepe verimi üzerine etkisi

Debi (ml/dk)	**SP80 Tepe Verimi (%)**	**SP80PBI5 Tepe Verimi (%)**	**SP80PBI10 ve SP80PBI20 Tepe Verimi (%)**
10	70	67–68	62
20	72	~70	65

6.9.3. Hata Analizi

Bu çalışmada elektriksel güç hesaplamaları, hücre gerilimi (V) ve akım (I) ölçümlerine dayalı olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan güç kaynağının voltaj ölçümünde ±0,002 V, akım ölçümünde ise ±0,02 A ölçüm hassasiyetine sahip olması nedeniyle, güç hesaplaması ölçülen nominal değerden sapmaktadır. Bu belirsizlikler göz önünde bulundurularak, güç verileri ortalama alınarak değerlendirilmiş ve grafiklerde bu şekilde sunulmuştur. Bu yaklaşım, elektriksel performans değerlendirmelerinde daha güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Deneylerde elde edilen ölçümler kullanılarak örnek bir hata analizi (SP80PBI10, 20ml/dk) aşağıda verilmiştir.

Güç hesaplaması için Denklem (6.2) de verilen formül kullanılmıştır;

$$P = V \,.\, I \tag{6.2}$$

Burada, P, elektriksel güç (W), V, hücre voltajı (V), I, hücrenin akımı (A)'dır.

Hücre voltajının 0,5 V ±0,002 V, hücre akımının 5,1 A ±0,02 A olduğu durumda nominal güç (Denklem (6.3)),

$$P = 0{,}5 \,.\, 5{,}1 = 2{,}55\ W \tag{6.3}$$

olarak bulunmuştur.

Ölçüm hatası hesaba katıldığında maksimum güç değeri hesabı Denklem (6.4) de verilmiştir;

$$P_{maks} = (V + w_V) \,.\, (I + w_I) = (0{,}5 + 0{,}002) \,.\, (5{,}1 + 0{,}02) = 2{,}56\ W \quad (6.4)$$

Minimum güç değeri ise (Denklem (6.4);

$$P_{min} = (V - w_V) \,.\, (I - w_I) = (0{,}5 - 0{,}002) \,.\, (5{,}1 - 0{,}02) = 2{,}54\ W \quad (6.5)$$

şeklinde verilmiştir. Denklem (6.4) ve Denklem (6.5)'te verilen w_V, voltaj ölçümü hatası (V), w_I ise, akım ölçümü hatası (A)'dır.

Buna göre maksimum ölçüm hatası, $\%w_{P_{maks}}$, Denklem (6.6)'da minimum ölçüm hatası $\%w_{P_{min}}$ ise Denklem (6.7)'deki gibi hesaplanmıştır;

$$\%w_{P_{maks}} = \frac{P_{maks} - P}{P} . 100 = \frac{2{,}56 - 2{,}55}{2{,}55} . 100 = \%0{,}39 \quad (6.6)$$

$$\%w_{P_{min}} = \frac{P_{min} - P}{P} . 100 = \frac{2{,}54 - 2{,}55}{2{,}55} . 100 = -\%0{,}39 \quad (6.7)$$

Bu durumda ölçülen güç değeri, 2,55 W ±%0,39 olarak bulunmuştur.

6.10. Hidrojen Geçirgenlik Ölçümleri

Yüksek gaz geçirgenliği, %80 sülfonasyon derecesinin polimer zincirleri arasındaki mesafeyi artırmasından kaynaklanmaktadır. Sülfonik asit grupları (–SO_3H), hidrofilik yapıları sayesinde su absorpsiyonunu artırır; bu da zincirler arası boşlukları genişletir. Bu durum, polimer matrisinin segmental hareketliliğini artırarak gaz difüzyonuna elverişli yollar oluşturur. Ancak bu durum, özellikle hidrojen gibi küçük moleküller için gaz sızıntısı riskini artırır, bu nedenle akış bataryası veya yakıt pili uygulamalarında kullanımında ekstra çalışmalar gerektirir. PBI, yapısal olarak aromatik ve yoğun hidrojen bağlarına sahip bir polimerdir. Termal ve kimyasal kararlılığı yüksektir, ancak iyonik iletkenlik için dış katkı gerektirir. Bu nedenle, gaz bariyer özellikleri bakımından oldukça avantajlıdır, ancak proton iletkenliği düşüktür. Bu denge, harman membranlarda PBI'nın katkı maddesi olarak kullanımına olanak sağlar. %10 oranında PBI ile modifiye edilen SPEEK membranı, saf SPEEK'e göre daha düşük geçirgenlik göstermektedir. Bu, PBI'nın amorf SPEEK matrisine dahil olarak zincir mobilitesini kısmen kısıtladığını göstermiştir. Bu tür harman yapılar, iletkenlik ve geçirgenlik arasında denge kurmak amacıyla yaygın olarak kullanılır. Düşük geçirgenlik, PBI'nın fiziksel engel

oluşturmasından ve daha az su şişmesiyle bağlantılıdır. Ancak geçirgenliğin hâlâ yüksek olması (%10 katkının sınırlı etkisi), daha yüksek PBI içeriğiyle daha belirgin geçirgenlik düşüşü elde edilebileceğini göstermektedir. Nafion ® 115 ise, ticari olarak çalışmada kullanılan proton iletken membranıdır. Testlerin doğruluğunun sağlanması adına N115 ile de test yapılmıştır. Yarı-kristalin yapısı, hidrofobik PTFE omurgası ve hidrofilik iyon kanalları içerir. Bu yapısı sayesinde, yüksek proton iletkenliğiyle birlikte nispeten düşük gaz geçirgenliği sağlar. Nafion®'un geçirgenliği, su içeriğine ve sıcaklığa bağlı olarak değişir; ancak genelde 200–250 Barrer civarındadır. Bu veriyle karşılaştırıldığında, N115 burada SP80 ve SP80PBI10'a göre daha düşük geçirgenliğe, PBI ile ise benzer bir düzeye sahiptir. Bu durum, harman membran kullanımının avantajlı olduğunu göstermektedir (Kerres, 2001; Li ve diğ., 2003; Mauritz ve Moore, 2004).

Yapılan testler sonucunda SP80'in hidrojen geçirgenliği 239,2 Barrer olarak ölçülmüştür. Saf PBI'nın ise 202,1 Barrer, SP80PBI10 231,9 Barrer, ticari Nafion®115'in ise 211,2 Barrer olarak ölçülmüştür (Tablo 6.2). SP80'in tüm numunelerden daha yüksek hidrojen geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. Literatür karşılaştırması yapıldığında bu durumun beklenen bir durum olduğu, PBI eklenmesiyle hidrojen geçişinin azalmasının ve PBI'nın kendi hidrojen geçirgenliğinin daha düşük olduğu belirtilmiştir.

Tablo 6.2. Gaz geçirgenlik sonuçları

Numune	**Ölçülen Geçirgenlik (Barrer)**	**Literatürdeki Geçirgenlik (Barrer)**
SPEEK80	239,2	-
PBI	202,1	151,73
SPEEK80PBI10	231,9	-
N115	211,2	195,2

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hidrojen bromür redoks akış pili, özellikle büyük ölçekli uygulamalar için enerji depolama alanında umut verici bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyetli malzemeler ve uzun döngü ömrü ile diğer akış pili kimyasına kıyasla avantajlar sunmaktadır. Ancak, bromun işlenmesi, korozyon ve membran stabilitesi gibi zorluklar, çözülmesi gereken engellerdir. Gelecek yıllarda, hidrojen bromür akış bataryaları ağ ölçeğinde enerji depolama çözümleri için temel bir teknoloji haline gelebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları ile geçişi destekleyebilir.

Yapılan çalışmalar kapsamında farklı reaktan debileri altında gerçekleştirilen test sonuçlarına göre, SP80 kullanılan HBRAB'de, referans ticari membrana (Nafion ®115) rakip olabileceği görülmüştür. Düşük debilerde (10 ml/dk) voltajda daha hızlı düşüş ve düşük maksimum güç yoğunluğu (0,22 W/cm^2) elde edilirken, 20 ml/dk debiyle çalışıldığında maksimum güç yoğunluğu 0,25 W/cm² seviyesine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, yüksek debide kütle taşınım sınırlamalarının minimize edildiğini ve SP80 membranın bu koşullarda etkin proton iletimi sağladığını göstermiştir.

SPEEK, proton iletkenliği yüksek bir membran malzemesi olarak bilinse de hidrobromik asit gibi sert ortamlarda kimyasal dayanım açısından takviye edilmesi gerekmektedir. Kimyasal dayanım testlerinde yaşadığı kütle kayıpları göz önüne alındığında, farklı bir polimerle yapılan bir harman katkısıyla daha dayanıklı hale getirilmiştir. Bu çalışmada, farklı ağırlıkta (%5, %10 ve %20) PBI katkılı SPEEK harman membranlarının HBRAB'deki elektrokimyasal performansları karşılaştırılmıştır. Her membran için sabit test koşulları altında ölçüm yapılmıştır. Akım yoğunluğu artırılarak gerilim ve eşzamanlı olarak hesaplanan güç yoğunluğu kaydedilmiştir. Her membran bileşimi için 10, 15 ve 20 ml/dk şeklinde 3 farklı elektrolit debisi kullanılmıştır. Yüksek oranlı %20 PBI katkılı SPEEK membran ile kimyasal, mekanik ve termal dayanımı maksimize edilirken, iletkenlikten ödün verilmemeye çalışılmıştır. Bu koşulda maksimum güç yaklaşık 0,20 W/cm², bu değer %5 ve %10 PBI oranları ile benzerlik (0,21 ve 0,22 W/cm^2) göstermektedir ancak en düşük güç yoğunluğu verisini elde etmiştir. Düşük debide (10 ml/dk) kütle transfer sınırları belirgin; voltaj düşüşü hızlı gerçekleşmiştir. 20 ml/dk debide, kütle transfer limiti daha geç ortaya çıkmış ve voltaj stabil kalmıştır. Değerler ayrıca Tablo 7.1'de değerlendirilmiştir.

PBI membranı kullanılan HBRAB'de farklı reaktan debileri altında gerçekleştirilen test sonuçları, maksimum güç yoğunluğu 0,09 W/cm² ile sınırlı kalırken, voltaj-akım eğrilerindeki düşüş eğilimleri, membran kaynaklı omik kayıpların ve düşük iletkenliğin neden olduğunu ortaya koymuştur. PBI'nın düşük proton iletkenliği, yüksek debi koşullarında bile potansiyel kayıplarını tam olarak azaltamamıştır. Bu bulgular, PBI membran kullanılan sistemlerde performans artışı için membran modifikasyonu veya sıcaklık optimizasyonunun gerekli olduğunu göstermektedir.

%5 PBI içeren SPEEK membranı, HBRAB'de ideale yakın elektro-kimyasal performans sergilemiştir. Daha yüksek debilerin test edilmesi (örneğin 25–30 ml/dk), sistemde kütle transfer sınırlarında performans göstermiştir. %5 PBI katkılı SPEEK membran, yüksek proton iletkenliğini korurken, PBI'nın kimyasal dayanımından faydalanmayı hedeflemiştir. Elde edilen sonuçlarda, maksimum güç yoğunluğu yaklaşık 0,22 W/cm²'dir. Güç artışı debiyle birlikte 0,17 W/cm^2'den 0,22 W/cm^2'ye yükselmiştir; 20 ml/dk en yüksek performansı ortaya çıkarmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında voltajda büyük bir düşüş yoktur; bu da yüksek iyonik iletkenliğin işe yaradığını göstermiştir.

%10 PBI katkılı SPEEK membran, orta seviyede katkı ile hem kimyasal dayanım artırılmakta hem de elektrokimyasal performans korunmaktadır. Maksimum güç yaklaşık 0,21 W/cm²'dir. Performans eğrileri 10, 15 ve 20 ml/dk debilerde benzer olup, 20 ml/dk ile maksimum güç elde edilmiştir. Bu katkı seviyesinin, proton iletkenliğini olumsuz etkilemeden yapısal dayanımı artırdığı görülmüştür. Akım yoğunluğu arttıkça oluşan voltaj düşüşleri kontrol edilebilir seviyededir. Yakıt debisinin artırılması, özellikle kütle transfer direncinin baskın olduğu yüksek akım bölgelerinde güç yoğunluğunu anlamlı şekilde artırmıştır. Bu sonuçlar, PBI katkısının olumsuz bir etkisinin olmadığını, aksine sistem performansını optimize edebilecek bir katkı oranı olduğunu ortaya koymaktadır.

Hata analizleri göz önüne alındığında ise membranların performansları arasındaki farklar, üç membran arasında 20 ml/dk yakıt debisi şartlarında net bir fark belirtmek mümkün değildir. Ancak düşük yakıt debilerinde, üretilen membranlar arasındaki farklar göz önüne alındığında, farklar daha bellidir.

Tablo 7.1. Membranların PBI oranına göre performans verileri

PBI Oranı (% ağ.)	En Yüksek Yoğunluğu (W/cm²)	En Yüksek Debi (ml/dk)	Yorum
5	~0,22	20	Yüksek iletkenlik, sınırlı dayanım artışı
10	~0,21	20	Dengeli performans ve dayanım
20	~0,20	20	Dayanım artık ön planda; iletkenlik eşik sınırda

Şarj testleri incelendiğinde ise, SPEEK ve düşük oranlı PBI/SPEEK harman membranlar, şarj sırasında yüksek hidrojen üretim hızı ve düşük iç direnç ile en verimli membranlar olarak öne çıkmaktadır. PBI'nın katkısı belirli bir orana kadar yapısal ve termal dayanımı artırsa da yüksek oranlarda verimliliği düşürmektedir. Bu nedenle PBI/SPEEK harman membranlarda %5–10 PBI katkısı optimum gibi görünmektedir. SP80 ve SP80PBI5, optimum dengeyi sağlamaktadır. Yüksek verim, iyi proton iletkenliği, kabul edilebilir stabilite ile öne çıkmaktadırlar. PBI oranı arttıkça, membran daha dayanıklı olabilir ancak iletkenlik düşer ve bu da verimi sınırlamıştır. Bu tür harman membranlar, RAB'ler için performans ve dayanım dengesi sunmuştur.

KAYNAKLAR

Breslaul, B. R., Miller, I. F. (1971). A Hydrodynamic Model for Electroosmosis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 10*(4), 544-565.

Bullock, K. (1994). Lead/Acid Batteries. *Journal of Power Sources, 51*, 1-17.

Chang, Y.H., Meng, H.K., Ping, L.K. (2015). Preparation, Characterization, and Properties of Poly(styrene-b-sulfonated isoprene)s Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs), *Journal of Membrane Science, 484*, 146–153.

Chieng, S.C., Kazacos, M., Skyllas-Kazacos, M. (1992). Preparation and Evaluation of Composite Membrane for Vanadium Redox Battery Applications. *Journal of Power Sources, 39*, 11-19.

Cho K.T., Albertus P., Battaglia V., Kojic A., Srinivasan V., Weber A.Z. (2013). Optimization and Analysis of High-Power Hydrogen/Bromine-Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage. *Energy Technologies, 1*, 596–608.

Cho K.T., Ridgway P., Weber A.Z., Haussener S., Battaglia V., Srinivasan V. (2012). High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-scale Energy Storage. *Journal of Electrochemical Society, 159*, 1806–1815.

Costamagna, P., Srinivasan, S. (2001). Quantum jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960 to the Year 2000 Part I. *Journal of Power Source, 102*, 242–54.

DeLuca, N. W. & Elabd, Y. A. (2006). Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review. *Jorunal of Polymer Science Part B., 44*(16) 2201–2225.

Feng, S.G, Shang, Y.M, Wang, S.B., Xie, X.F., Wang, Y.Z, Wang, Y.W. (2010). Novel Method for the Preparation of İonically Crosslinked Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone)/Polybenzimidazole Composite Membranes via in Situ Polymerization. *Journal of Membrane Science, 346*, 105-112.

Gattrell, M., Park., J., MacDougall, B., Apte, J. (2003). Study of the Mechanism of the Vanadium 4+/5+ Redox Reaction in Acidic Solutions, *Journal of The Electrochemical Society, 151*, 123.

Higashihara, T., Matsumoto, K. & Ueda, M. (2009). Sulfonated Aromatic Hydrocarbon Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Polymer, 50*, 5341–5357.

Hong, Y. T., Chang, H.L., Hyung, S.P., Kyung, A.M., Hyung, J.K., Sang, Y.N., Young, M.L. (2008). Improvement of Electrochemical Performances of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) via Incorporation of Sulfonated Poly(arylene ether benzimidazole*). Journal of Power Sources, 175*, 724–731.

Huang, R. Y. M., Shao, P., Burns, C. M., Feng, X. (2001). Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science, 82*(11), 2651-2660.

Hugo, Y. A., Kout, W., Dalessi, G., Forner-Cuenca, A., Borneman, Z., Nijmeijer K. (2020). Techno-economic Analysis of a Kilo-Watt Scale Hydrogen-Bromine Flow Battery System for Sustainable Energy Storage, *Processes, 8*, 1492-1514.

Kariduraganavar, M. Y., Nagarale, R. K., Kittur, A. A., Kulkarni, S. S. (2006). Ion Exchange Membranes: Preparative Methods for Electrodialysis and Fuel Cell Applications. *Desalination, 197*, 225–246.

Kartashova, N.V., Konev, D.V., Loktionov, P.A., Glazkov, A.T., Goncharova, O.A., Petrov, M.M., Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A. (2022). A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source, *Membranes, 12,* 1228.

Kerres J., Ullrich A., Meier F., Haring T. (1999). Synthesis And Characterization Of Novel Acid-Base Polymer Blends For Application in Membrane Fuel Cells, *Solid State Ionics, 125*, 243-249.

Kerres, J.A. (2001) Development of Inomer Membranes for Fuel Cells, *Journal of Membrane Science,* 185, 3-27.

Kim D. J., Jo M. J., Nam S. Y. (1998). A Review of Polymer-Nanocomposite Electrolyte Membranes for Fuel Cell Application, *Journal of Industrial And Engineering Chemistry*, *21*, 36-52.

Kobayashi, T., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata, N., Proton-Conducting Polymers Derived from Poly(Ether-Etherketone) and Poly(4-Phenoxybenzoyl-1,4-Phenylene), *Solid State Ionics, 106*, 219-225.

Kreuer, K.D., Paddison, S. J., Spohr, E., Schuster, M. (2004). Transport in Proton Conductors for Fuel-cell Applications: Simulations, Elementary Reactions and Phenomenology. *Chem. Rev., 104*, 4637–78.

Kreuer, K.D., Schuster M., Obliers, B., Diat, O., Traub, U., Fuchs, A., Klock, U., Paddison, S.J., Maier, J. (2008). Short-side-chain Proton Conducting Perfluorosulfonic Acid Ionomers: Why They Perform Better in PEM Fuel Cells, *Journal of Power Sources, 178*, 499-509.

Lee, J. K., Li, W., Manthiram, A. (2009). Poly(Arylene Ether Sulfone)S Containing Pendant Sulfonic Acid Groups as Membrane Materials for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science, 330*, 73–79.

Li, Q., Jensen, J. O., Savinell, R. F., Bjerrum, N. J. (2009). High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Polybenzimidazoles for Fuel Cells. *Prog. Polym. Sci., 34*, 449–477.

Li, Z.F., Dong, F.L., Xu, L.J., Wang, S.W., Yu, X.J. (2010). Preparation And Properties of Medium Temperature Membranes Based on Zirconium Sulfophenyl

Phosphate/Sulfonated Poly (Phthalazinone Ether Sulfone Ketone) for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science, 351*, 50-57.

Li., Q., He, R., Jensen, J.O., Bjerrum, N.J. (2003). Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operationg Above 100 C, *Chemistry of Materials, 15*(26), 4896-4915.

Lim, T.M., Ulaganathan, M., Yan, Q. (2015). Advances in Membrane and Stack Design of Redox Flow Batteries (RFBs) for Medium- and Large-Scale Energy Storage, *Woodhead Publishing Series in Energy,* 477-507.

Livshits, V., Ulus, A., Peled, E. (2006). High-power H2/Br2 Fuel Cell, *Electrochemical Community, 8*, 1358–1362.

Mauritz, K.A., Moore, R.B. (2004). State of Understanding of Nafion, *Physico-chemical Treatment and Resource Recovery, 104*(10), 4535-4585.

Molla, S, Compan, V. (2015). Nanocomposite SPEEK-Based Membranes for Direct Methanol Fuel Cells at Intermediate Temperatures. *Journal of Membrane Science, 492*, 123-36.

Poonpun, P., Jewell, W.T., (2008). Analysis of the Cost per Kilowatt Hour to Store Electricity, *IEEE Transactions Energy Convers*ation, *23*, 529–534.

Prifti, H., Parasuraman, A., Winardi, S., Lim, T.M., Skyllas-Kazacos, M. (2012). Membranes for Redox Flow Battery Applications. *Membranes, 2*(2), 275–306.

Rikukawa, M., Sanui, K. (2000). Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers, *Progress in Polymer Science, 25,* 1463-1502.

Sasikala, S., Meenakshi, S., Bhat, S.D., Aahu, A.K. (2014). Functionalized Bentonite Clay-sPEEK Based Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochim Acta, 135*, 232-241.

Singh, N., McFarland, E.W. (2015). Levelized Cost of Energy and Sensitivity Analysis for the Hydrogen–bromine Flow Battery. *Journal of Power Sources, 288*, 187–198.

Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M., Hajimolana, S., Mjalli, F.S., Saleem, M. (2011). Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of Electrochemical Society, 158*(8), 55–61

Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. (2005). Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications—A Review. *Journal of Membrane Science, 259*, 10–26.

Song, M., Lu, X., Li, Z., Liu, G., Yin, X., Wang, Y. (2016). Compatible Ionic Crosslinking Composite Membranes Based on SPEEK and PBI for High Temperature Proton Exchange Membranes, *International Journal Of Hydrogen Energy, 41*, 12069-12081.

Souzy, R., Ameduri, B. (2005). Functional Fluoropolymers for Fuel Cell Membranes. *Prog. Polym. Sci., 30*, 644–687.

Tang, T.H., Su, P.H., Liu, Y.C., Yu, T.L. (2014). Polybenzimidazole and Benzyl-methyl-phosphoric Acid Grafted Polybenzimidazole Blend Crosslinked Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy, 39*, 11145-11156.

Tucker, M., Cho, K.T., Weber, A.Z, Lin, G. Van Nguyen, T. (2015). Optimization of Electrode Characteristics for the Br2/H2 Redox Flow Cell, *Journal of Applied Electrochemistry, 45*, 11-19.

Wang, J.L., Liao, J.B., Yang, L., Zhang, S.G., Huang, X.L., Ji, J.B. (2012). Highly Compatible Acid Base Blend Membranes Based on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) and Poly (Ether Ether Ketone-Alt-Benzimidazole) for Fuel Cells Application. *Journal of Membrane Science, 416*, 644-53.

Wen, S., Gong, C., Tsen, W.C., Shu, Y.C., Tsai, F.C. (2009). Sulfonated Poly(ether sulfone) (SPES)/Boron Phosphate (BPO4) Composite Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy, 34*, 8982–8991.

Xu, T., Wu, D., Wu, L. (2008). Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)—A Versatile Starting Polymer for Proton Conductive Membranes (PCMs). *Prog. Polym. Sci., 33*, 894–915.

Yongyi, J., Jinkai, H., Ming, H., Shaojing, H., Wei, S., Baolian, Y., Zhigang, S. (2017). A Novel Porous Sulfonated Poly(ether ether ketone)-based Multi-layer Composite Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application. *Sustainable Energy Fuels, 1*, 1405–1413.

Zhaoxiang, Q., Koenig, Jr., G.M. (2017). Flow Battery Systems with Solid Electroactive Materials, *Journal of Vacuum Science and Technology B., 35*(4), 040801-28.

EKLER

EK-A

Tablo A1. Kullanılan numunelerin 1 günlük beklemedeki kütlesel değişimleri

Numune	**İlk M (mg)**	**Son M (mg)**	**%**
PBI	24,2	24,1	0,4
SP47	23,6	23,2	1,6
SP62	21,8	21,4	1,83
SP71	21,1	20,7	1,89
SP80	23,2	22,75	1,93
Nafion® 115	24,9	24,75	0,6

Tablo A2. Kullanılan numunelerin 2 günlük beklemedeki kütlesel değişimleri

Numune	**İlk M (mg)**	**Son M (mg)**	**%**
PBI	24,3	24,15	0,6
SP47	23,8	23,4	1,68
SP62	21,5	21,1	1,86
SP71	21,6	21,15	2,0
SP80	23,4	22,9	2,1
Nafion® 115	24,8	24,6	0,6

Tablo A3. Kullanılan numunelerin 7 günlük beklemedeki kütlesel değişimleri

Numune	**İlk M (mg)**	**Son M (mg)**	**%**
PBI	24,6	24,4	0,8
SP47	23,4	23,05	1,7
SP62	21,75	21,3	2
SP71	21,2	20,7	2,35
SP80	23,0	22,4	2,6
Nafion® 115	24,5	24,3	0,8

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Akay, R. G., **Ata, K. C.**, Çelik C. (2017). Novel Direct Borohydride Fuel Cell Membranes Based on Polybenzimidazole and Sulfonated Polyether-ether-ketone, *2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion*, Cappadocia, Turkey, 26-28 September 2017.

Akay, R.G., **Ata, K.C.**, Kadıoğlu, T., Çelik, C. (2018). Evaluation of SPEEK/PBI blend membranes for possible direct borohydride fuel cell (DBFC) application. *International Journal of Hydrogen Energy 43(40),* 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.129

Anlamaz, B., Türkmen, A.C., **Ata, K.C.,** Çelik, C. (2022). Pv-Fuel Cell Hybrıd System Modelıng And Analysis, *23rd World Hydrogen Energy Conference, İstanbul, June 26-30, 2022*

Ata, K. C., Çelik, C., Akay, R. G., Türkmen, A, C. (2018). Development of Novel Cation Exchange Blend Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells, *22th World Hydrogen Energy Congress*, Rio de Janeiro, Brazil, 17-22 June 2018.

Ata, K. C., Kadıoğlu, T., Akay, R. G., Çelik, C. (2018). A Comperative Study on the Determination of Borohydride Permeability of Cation Exchange Membranes for DBFC, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Ata, K. C., Turkmen, A. C., Celik, C., Boyaci San, F. B. (2025). Development of Membranes for Hydrogen Bromide Redox Flow Batteries, *9th International Hydrogen Technologies Congress*, İzmir, 25-28 Mayıs 2025.

Ata, K.C., Akay, R.G. (2018). Development of Composite Cation Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cell, *13th National Chemical Engineering Congress, September 2018.*

Ata, K.C., Kadıoğlu, T., Türkmen, A.C., Çelik, C., Akay, R.G. (2019). Investigation of the effects of SPEEK and its clay composite membranes on the performance of Direct Borohydride Fuel Cell, *International Journal of Hydrogen Energy 45(8),* 2019.

Coşkun, Ö. F., **Ata, K. C.**, Akay, R. G. (2018). Electricity Genenration and Wastewater Treatment with Microbial Fuel Cells Using Homemmade Beer Wastewater, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018

Çağlayan, İ., Türkmen, A.C., **Ata, K.C.,** Kadıoğlu, T., Çelik, C. (2018). Low-Cost Membrane-Electrode-Assembly (MEA) Production for Direct Borohydride Fuel Cell, *3rd International Hydrogen Technologies Congress, Alanya, Turkey*, 15-18 March 2018.

Kadıoğlu, T., Akay R. G., **Ata, K. C.**, Çelik C. (2018) Preperation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blended Anion Exchange Membranes for Direct

Borohydride Fuel Cells, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Kadıoğlu, T., Türkmen, A.C., **Ata, K.C**., Tikiz, İ., Akay, R.G., Çelik, C. (2020). Investigation of the performance of a direct borohydride fuel cell with low PtC catalyst loading under different operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy 45(60),* 2020. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.08.176

Kılıç, C., **Ata, K. C.,** Turkmen, A. C., Demirel, S., Celik, C. (2022). Novel membrane-electrode-assembly (MEA) for direct ethanol fuel cell, *23rd World Hydrogen Energy Conference*, İstanbul, 26-30 Haziran 2022.

Kılıç, C., **Ata, K.C.,** Türkmen, A.C., Demirel, S., Çelik, C. (2022). Investigation of Palladium Coated Nickel Foam Anode Electrode Application for Direct Ethanol Fuel Cells, *23rd World Hydrogen Energy Conference, Istanbul, June 26-30, 2022.*

Şenyürek, Ü., **Ata, K.C**, Çelik, C., Soyhan, H.S. (2025). Comparison of Fire Supression Materials for Ensuring Fire Safety in Electric Commercial Vehicle Manufacturing Plants, *The Society of Thermal Engineering of Serbia,* 2025.

Türkmen, A. C., **Ata, K. C.,** Celik, C. (2022). Effect of membrane thickness on the performance of H_2/Br_2 redox flow batteries, *23rd World Hydrogen Energy Conference*, İstanbul, 26-30 Haziran 2022.

Türkmen, A. C., **Ata, K. C.,** Tikiz, I., Celik, C., Sarac, H. I., (2019). Determination of The Effect of Serial and Parallel Flow Configuration on Pressure Drop of Oxidant Side of the Fuel Cell, 22. Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, 11 - 14 Eylül 2019.

Türkmen, A. C., Kadioglu, T., **Ata, K. C.,** Celik, C., Tikiz, I., Sarac, H. I. (2019). Investigation of the performance of a direct borohydride fuel cell with low Pt/C catalyst loading, *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, 20-23 Haziran 2019.

Türkmen, A. C., Kadioglu, T., **Ata, K. C.,** Celik, C., Tikiz, I., Sarac, H. I. (2019). Investigation of the Performance of a Direct Borohydride Fuel Cell with low Pd/C Catalyst Loading Under Different Operating Conditions, *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, 20-23 Haziran 2019.

Türkmen, A.C., **Ata, K.C.,** Çelik, C. (2022). Modelıng Of H2/Br2 Redox Flow Battery In Fuel Cell Mode, 23rd World Hydrogen Energy Conference, İstanbul, June 26-30, 2022.

Türkmen, A.C., Deniz, F., **Ata, K.C.,** Çelik, C. (2022). Bir Saha Çalışması: Süt Ürünleri Üretim Tesislerinde Termal Konfor, *Uluslararası Yakıtlar Yanma ve Yangın Dergisi 10(1):53-59,* 2022. DOI:10.52702/fce.907374

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Feyzullah-Turgay Ciner İlköğretim okulunda tamamlamıştır. Lise öğrenimini Maltepe Anadolu/Fen Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde devam etmiştir. 2015 yılında kimya mühendisliğinden mezun olmuştur. 2015 yılında "BAP-2015-038" kodlu "Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMYP) için Yüksek Seçicilikte Florsuz Aromatik Hidrokarbon Temelli Nano-Kompozit Elektrolit Membran Geliştirilmesi" isimli Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi'nde yer alıp, aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Tez çalışmaları kapsamında, 2016 yılında "215M255" kodlu "Laboratuvar Şartlarında Üretilen Membran ve Membran Elektrot Üniteleri Kullanılarak Tasarlanan Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pilinde İşletim Parametrelerinin Verim Üzerine Etkisinin İncelenmesi" isimli TÜBİTAK 1003 kodlu proje kapsamında 2 yıl bursiyer olarak çalışarak yüksek lisans tezini 2018 yılında tamamlamıştır. Aynı yılın Eylül ayında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim dalında YÖK 100/2000 Doktora bursu kapsamında "Yenilenebilir enerji ve depolama" başlığı altında doktora eğitimine başlamıştır. Doktora eğitimi sırasında 2020 yılında başlayan TÜBİTAK 1507 programı kapsamında "1 kW'a Kadar Elektrik Üreten Yakıt Pilleri (PEM-SOFC) için 700 ml/dk Hidrojen Üreten ve Basınçlandırılabilen Proton Değişim Membran Elektrolizör (PEM Electrolyzer) Gaz Kompresörü İmalatı" projesinde 2 yıl boyunca yer almıştır. Özellikle yenilebilir enerji kaynakları, yakıt pilleri, redoks akış bataryaları, elektrolizörler ve enerji hasadı konularında çalışmalarını sürdürmektedir