KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYASININ DENEYSEL VE SAYISAL İNCELENMESİ

ANIL CAN TÜRKMEN

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYASININ DENEYSEL VE SAYISAL İNCELENMESİ

ANIL CAN TÜRKMEN

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**	

Enstitü Yönetim Kurulunun 02/01/2019 tarih ve 2019/01 nolu toplantısında II. tez danışmanı olarak atanmıştır.

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)
Anıl Can TÜRKMEN

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.

.....
Anıl Can TÜRKMEN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince çalışmalarım sıklıkla bilgisine başvurduğum ve tecrübelerini hiç çekinmeden benimle paylaşan danışmanım, Sayın Prof. Dr. Cenk Çelik'e 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.

Özellikle deneysel ve kavramsal tartışmaları yürütürken desteklerini ve fikirlerini esirgemeyen dostlarım Yük. Müh. Kürşat Can Ata ve Yük. Müh. Güneyhan Tol'a ve yüksek lisans çalışmalarımdan itibaren, bütün süreçlerde bana desteğini her zaman hissettiğim sevgili dostum Özkan Güngör'e teşekkür ederim.

Doktora sürecimin en stresli zamanlarında bana huzur veren, varlığını en derin şekilde hissettiğim ve beni sabırla/sevgiyle karşılayan, her zaman motivasyonumu üst seviyede tutmamı sağlayan sevgili eşim Merve Kaleli Türkmen'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu dönemde benden desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran – 2025 Anıl Can TÜRKMEN

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. ENERJİ DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ 4
2.1. Mekanik Enerji Depolama Sistemleri 8
2.1.1. Pompajlı Hidroelektrik Depolama 8
2.1.2. Basınçlı Hava Enerji Depolama 9
2.1.3. Volan ile Enerji Depolama 12
2.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri 15
2.2.1. Konvansiyonel Bataryalar 15
2.2.1.1. Lityum-İyon 15
2.2.1.2. Nikel-Kadminyum 16
2.2.1.3. Kurşun-Asit 17
2.2.1.4. Sodyum Kükürt 17
2.2.1.5. Sodyum Nikel Klorür 19
2.2.2. Redoks Akış Bataryaları 19
2.2.2.1. Vanadyum 23
2.2.2.2. Çinko-Bromür 24
2.2.2.3. Polisülfür Bromür 25
2.2.2.4. Demir-Krom 25
2.2.2.5. Hidrojen-Bromür 26
2.3. Diğer Enerji Depolama Çözümleri 34
2.3.1. Termal Enerji Depolama 34
2.3.2. Süper İletken Manyetik Enerji Depolama 34
2.3.3. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör 36
2.3.4. Güneş Yakıtları 37
3. TEORİK BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALISMALARI 40
3.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryaları Konusunda Yapılan Deneysel Çalışmalar 40
3.2. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryaları Konusunda Yapılan Modelleme Çalışmaları 48
4. HİDROJEN/BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARININ TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ 53
4.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarının Tersinir Termodinamiği 53
4.1.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarında Teorik Verim 54
4.2. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarının Tersinmez Termodinamiği 58
4.2.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarında Meydana Gelen Gerilim Kayıpları 58

4.2.1.1. Polarizasyon Kavramı 58
4.2.1.2. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarının Elektrokimyası 61
5. DENEYSEL ÇALIŞMA 66
5.1.Deneylerde Esnasında Kullanılan Cihazlar, Kimyasallar ve Elektrot Malzemeleri 66
5.2.Performans Testleri Yapılan Membran Elektrot Üniteleri 66
5.3.MEÜ Hazırlanması 67
5.3.1.Anot Elektrodun Hazırlanması 67
5.3.2.Membranın Hazırlanması 67
5.4.Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı 68
5.4.1.Deney Düzeneği 68
5.4.2.Deneyin Yapılışı 69
5.4.3.Hata Analizi 73
5.4.4.Verimin hesaplanması 75
5.5.Deneysel Sonuçlar 75
5.5.1.Deşarj Testleri 76
5.5.1.1 İşletme Parametrelerinin Deşarj Performansı Üzerine Etkileri 76
5.5.1.2 Difüzyon Tabakası Özelliklerinin Deşarj Performansı Üzerine Etkileri 88
5.5.2.Şarj Testleri 92
5.5.2.1 İşletme Parametrelerinin Şarj Performansı Üzerine Etkileri 92
5.6.Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması 100
6. HİDROJEN/BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARININ DEŞARJ MODUNDA MODELLENMESİ 102
6.1.Geçerli Denklemler ve Denge Bağıntıları 102
6.1.1.Kütlenin Korunumu 102
6.1.2.Momentumun Korunması 103
6.1.3.Maddenin Korunumu 103
6.1.4.Yükün Korunumu 104
6.1.5.Enerjinin Korunumu 105
6.2.Sınır Şartları ve Kabuller 106
6.3.Sonuçların Doğrulanması 108
6.4.Katot Elektrot Cinsinin Performansa Etkisi 110
6.4.1.LT1200N Difüzyon Tabakası Performansı 110
6.4.2.P50 Difüzyon Tabakası Performansı 112
6.4.3.P50T Difüzyon Tabakası Performansı 113
6.4.4.H24C5 Difüzyon Tabakası Performansı 114
6.4.5.H23C8 Difüzyon Tabakası Performansı 116
6.4.6.TGP-H-60 Difüzyon Tabakası Performansı 117
6.5.Modelleme Sonuçlarının Kıyaslanması 119
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 120
KAYNAKLAR 122
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 132
ÖZGEÇMİŞ 138

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektrik değer zinciri boyunca elektrik enerjisi depolamanın faydaları 4
Şekil 2.2. Basınçlı hava enerji depolamanın şematik diyagramı 10
Şekil 2.3. Volan Sistemi 14
Şekil 2.4. NaS Bataryası 18
Şekil 2.5. Enerji depolama sistemlerinin güç-süre diyagramı 20
Şekil 2.6. Redoks akışlı bir pilin genel şematik gösterimi 22
Şekil 2.7. Bileşen makro yapısıyla Hidrojen/Bromür RAB hücresinin şematik gösterimi 27
Şekil 2.8. SMED sistemi 35
Şekil 2.9. Güneş enerjisinin güneş yakıtlarına dönüştürülmesi 38
Şekil 2.10. Güneş temelli hidrojen için rotalar 39
Şekil 4.1. İdealize edilmiş bir Nyquist grafiğinin şekli ve Hidrojen/Bromür RAB için elektriksel eşdeğer devre modeli 55
Şekil 4.2. Deşarj sırasında bir yakıt hücresi veya akış pili için genel voltaj-akım grafiği 58
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda membran iletkenliği ve asit molaritesi 62
Şekil 4.4. Düz bir levhanın yanında sınır tabakasının oluşumu 65
Şekil 5.1. Test düzeneği şeması 68
Şekil 5.2. Deney sisteminin kurulmuş hali 69
Şekil 5.3. Anot bipolar plakası 70
Şekil 5.4. Katot bipolar plakası 70
Şekil 5.5. Hücre montajı 70
Şekil 5.6. Montajlanmış hücre 71
Şekil 5.7. Kalibrasyon çözeltileri 72
Şekil 5.8. Deney no. 1 deşarj performansı 76
Şekil 5.9. Deney no. 1 bromür tüketimi 77
Şekil 5.10. Deney no. 1 hidrojen tüketimi 78
Şekil 5.11. Deney no. 2 deşarj performansı 78
Şekil 5.12. Deney no. 2 bromür tüketimi 79
Şekil 5.13. Deney no. 2 hidrojen tüketimi 80
Şekil 5.14. Deney no. 3 deşarj performansı 80
Şekil 5.15. Deney no. 3 bromür tüketimi 81
Şekil 5.16. Deney no. 3 hidrojen tüketimi 82
Şekil 5.17. Deney no. 4 deşarj performansı 82
Şekil 5.18. Deney no. 4 bromür tüketimi 83
Şekil 5.19. Deney no. 4 hidrojen tüketimi 84
Şekil 5.20. Deney no. 5 deşarj performansı 84
Şekil 5.21. Deney no. 5 bromür tüketimi 85
Şekil 5.22. Deney no. 5 hidrojen tüketimi 86
Şekil 5.23. Deney no. 6 deşarj performansı 86
Şekil 5.24. Deney no. 6 bromür tüketimi 87
Şekil 5.25. Deney no. 6 hidrojen tüketimi 87
Şekil 5.26. Deney no. 1 ve 2'nin deşarj performanslarının karşılaştırılması 89
Şekil 5.27. Deney no. 2 ve 3'ün deşarj performanslarının karşılaştırılması 89
Şekil 5.28. Deney no. 2 ve 4'ün deşarj performanslarının karşılaştırılması 90
Şekil 5.29. Deney no. 4 ve 5'in deşarj performanslarının karşılaştırılması 91

Şekil 5.30. Deney no. 5 ve 6'nin deşarj performanslarının karşılaştırılması 91
Şekil 5.31. Deney no. 1 şarj performansı 92
Şekil 5.32. Deney no. 1 hidrojen üretimi..... 93
Şekil 5.33. Deney no. 2 şarj performansı 93
Şekil 5.34. Deney no. 2 hidrojen üretimi..... 95
Şekil 5.35. Deney no. 3 şarj performansı 95
Şekil 5.36. Deney no. 3 hidrojen üretimi..... 96
Şekil 5.37. Deney no. 4 şarj performansı 97
Şekil 5.38. Deney no. 4 hidrojen üretimi..... 97
Şekil 5.39. Deney no. 5 şarj performansı 98
Şekil 5.40. Deney no. 5 hidrojen üretimi..... 99
Şekil 5.41. Deney no. 6 şarj performansı 99
Şekil 5.42. Deney no. 6 hidrojen üretimi..... 100
Şekil 6.1. LT1200 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması..... 108
Şekil 6.2. P50 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması..... 108
Şekil 6.3. P50T deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması 109
Şekil 6.4. H24C5 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması 109
Şekil 6.5. H23C8 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması 109
Şekil 6.6. TGP-H-60 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması..... 110
Şekil 6.7. LT1200N elektrot sayısına bağlı deşarj performansı 111
Şekil 6.8. LT1200N elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi..... 111
Şekil 6.9. P50 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı..... 112
Şekil 6.10. P50 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi. 113
Şekil 6.11. P50T elektrot sayısına bağlı deşarj performansı 113
Şekil 6.12. P50T elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi..... 114
Şekil 6.13. H24C5 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı 115
Şekil 6.14. H24C5 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi..... 115
Şekil 6.15. H23C8 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı 116
Şekil 6.16. H23C8 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi..... 117
Şekil 6.17. TGP-H-60 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı..... 118
Şekil 6.18. TGP-H-60 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi..... 118

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Ana enerji depolama sistemlerinin en iyi performansı ve tipik rakamları 5
Tablo 2.2. Ana enerji depolama sistemlerinin tasarım ve işletme özellikleri 5
Tablo 5.1. Deneyler kullanılan komponentler 73
Tablo 5.2. Ortak işletme parametreleri 73
Tablo 5.3. Katot difüzyon tabakası özellikleri 75
Tablo 5.4. Deneysel sonuçların karşılaştırılması 101
Tablo 6.1. Model parametreleri 107
Tablo 6.2. Deneysel sonuçların karşılaştırılması 119

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

0	: Başlangıç durumu
A	: Alan, (m^2)
a	: Anot
akt	: Aktivasyon
anot	: Anot elektrodu
aq	: Sulu çözelti
C	: Kapasite, (Coulomb), Konsantrasyon (mol/L), Termal kapasite, (J/kg.K), Kolombik
c	: Yük yoğunluğu, (mol/m^3), Katot
Cell	: Hücre
D	: Difüzyon katsayısı, (m^2/s)
d	: Derinlik, (mm)
E	: Gerilim, (V), Enerjik
e	: Elektron
ec	: Elektrokinetik
eff	: Efektif
eq	: Eşitlik
F	: Faraday Sabiti, (C/mol)
G	: Gibbs serbest enerjisi, (J)
g	: Genişlik, (mm)
gaz	: Gaz fazı
H	: Entalpi, (J), Kalınlık, (mm)
hydro	: Hidrolik
I	: Akım, (A)
i	: Akım yoğunluğu, (A/cm^2, mA/cm^2)
inir	: Tersinir
K	: Geçirgenlik, (m^2)
kon	: Konsantrasyon
katot	: Katot elektrodu
L	: İndüktans, (H), Limit
M	: Molarite, (mol/L)
MW	: Molekül ağırlığı (kg/mol)
m	: Yükleme miktarı, (mg/cm^2)
n	: Mol
ohm	: Omik
P	: Güç, (W)
p	: Basınç, (Pa)
pil	: Hücre, yığın
Q	: Hacimsel debi, (ml/dak)
q	: Isı Enerjisi (J)
R	: Evrensel gaz sabitidir, (J/mol.K), Direnç, (Ω)
S	: Entropi, (J/K), Türün hacim kaynağı, (mol/m^3)
s	: Yüzey
T	: Sıcaklık, (K)
t	: Zaman (s)
tmez	: Tersinmez

V : Hacim (L), Voltaik
W : İş, (J)
z : Yük katsayısı
a : Transfer katsayısı
ε : Polarizasyon voltajı, (V), porozite, (1)
η : Verim, (%)
λ : Termal iletkenlik (W/m.K)
μ : Dinamik viskozite, (Pa.s)
ρ : Yoğunluk, (kg/m3)
σ : İletkenlik, (S/m)

Kısaltmalar

AB : Avrupa Birliği
ABD : Amerika Birleşik Devletleri
AC : Alternating Current (Alternatif Akım)
BHED : Basınçlı Hava Enerji Depolama
EÇKK : Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
EED : Elektrik Enerjisi Depolama
EPDM : Etilen Propilen Dien Monomer
GABHED : Adyabatik Basınçlı Hava Enerji Depolama
GDT : Gaz Difüzyon Tabakası
HBAB : Hidrojen-Bromür Akışlı Bataryası
HER : Hydrogen Evolution Reaction (Hidrojen Evrim Reaksiyonu)
HES : Hidroelektrik Santral
HOR : Hydrogen Oxidation Reaction (Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu)
li-iyon : Lityum-iyon
MEÜ : Membran Elektrot Ünitesi
NBHED : Nemlendirmeli Basınçlı Hava Enerji Depolama
NG-PİM : Nano Gözenekli Proton İletken Membran
OCV : Open Circuit Potential (Açık Devre Gerilimi)
PEG : Polietilen Glikol
PEM : Polimer Elektrolit Membran
PHD : Pompajlı Hidroelektrik Depolama
PPSU : Polifenilsülfon
PTFE : Politetrafloroetilen
PVDF : Poliviniliden Florür
RAB : Redoks Akış Bataryası
SDT : Sıvı Difüzyon Tabakası
SMED : Süperiletken Manyetik Enerji Depolama
SoC : State-of-Charge (Şarj Durumu)
TED : Termal Enerji Depolama
UPS : Uninterruptible Power Supply (Kesintisiz Güç Kaynağı)
VAB : Vanadyum Akışlı Batarya
VED : Volanlı Enerji Depolama
YDT : Yaşam Döngüsü Testi

HİDROJEN BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYASININ DENEYSEL VE SAYISAL İNCELENMESİ

ÖZET

Hidrojen/bromür redoks akış bataryaları, enerji depolama sistemlerinde yüksek enerji yoğunluğu, verimlilik ve düşük maliyet avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Bu çalışma kapsamında bir Hidrojen/Bromür redoks akış bataryası ve bağlantıları özgün olarak tasarlanmıştır. Bu batarya da katot elektrodunda kullanılan difüzyon tabakalarının ve işletme koşullarının hücrenin şarj ve deşarj performansı incelenmiştir. Difüzyon tabakası olarak katalizör yüklemesi olmaksızın, çeşitli karbon kumaş ve karbon kağıtlar test edilmiştir. Difüzyon tabakaları seçilirken, porozite, mikro poroz tabaka varlığı, teflon varlığı gibi parametreler değerlendirilmiştir. İşletme koşulları olarak 2 farklı sıcaklık ve 2 farklı katot besleme debisi kullanılmıştır. Yapılan testlerde polarizasyon, hidrojen tüketimi, bromür tüketimi ve hidrojen üretimi gibi parametreler değerlendirilmiştir.
Deneysel çalışmalara ek olarak, hücre bütünüyle sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Modelleme çalışması deneysel verilerle kıyaslanmış ve doğrulanmıştır. Deneysel olarak çalışılmamış çeşitli parametrelerin modelleme ile performansları incelenmiştir. Bu parametreler farklı kalınlıklarda membran kullanımı ve farklı sayıdaki difüzyon tabakalarının üst üste katot elektrodu olarak kullanılmasıdır.
Yapılan çalışmalar kapsamında şarj ve deşarj testlerinde 30°C sıcaklık ve 20 ml/dk besleme debisinin her hücre için optimum çalışma performansı gösterdiği, kullanılan membranın incelmesinin performansı arttırdığı, çok katmanlı difüzyon tabakası kullanılmasının performansı arttırdığı, teflon varlığının ve mikro poroz tabaka varlığının ise performansı düşürdüğü saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bromür, Elektrot, Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryası, Modelleme, Şarj/deşarj.

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF HYDROGEN BROMINE REDOX FLOW BATTERY

ABSTRACT

Hydrogen/bromine redox flow batteries attract attention with their high energy density, efficiency, and low-cost advantages in energy storage systems. In this study, an Hydrogen/Bromine redox flow battery and its connections were originally designed. In this battery, the charge and discharge performance of the cell were investigated in the diffusion layers used in the cathode compartment and operating conditions. Various carbon fabrics and carbon papers were tested without catalyst loading as the diffusion layer. While selecting the diffusion layers, parameters such as porosity, presence of microporous layer, and presence of Teflon were evaluated. 2 different temperatures and 2 different cathode feed flow rates were used as operating conditions. Parameters such as polarization, hydrogen consumption, bromine consumption, and hydrogen production were evaluated in the tests.

In addition to the experimental studies, the cell was modeled entirely using the finite element method. The modeling study was compared with the experimental data and verified. The performances of various parameters that were not studied experimentally were examined with modeling. These parameters are the use of membranes of different thicknesses and the use of different numbers of diffusion layers on top of each other as cathode electrodes.

Within the scope of the studies carried out, it was determined that 30°C temperature and 20 ml/min feed flow showed optimum operating performance for each cell in charge and discharge tests, thinning the membrane used increased performance, using a multi-layer diffusion layer increased performance, and the presence of Teflon and micro porous layers decreased performance.

Keywords: Bromine, Electrode, Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery, Modeling, Charge/discharge.

1. GİRİŞ

İki yüzyılı aşkın bir süredir, sanayileşmiş toplumların hızlı gelişimi, büyük ölçüde düşük maliyetli fosil enerjinin geniş rezervlerinin tüketimine dayandığı görülmektedir. Milyonlarca yılda oluşan bu kaynaklar nispeten kısa sürede kullanılmış ve önemli çevresel etkilere neden olmuştur. 2024 yılı itibari ile global enerji talebi 3861 TWh/yıl dolaylarında gerçekleşmiş ve bir önceki yıla göre %2,2 oranında artmıştır. (Uluslararası Enerji Ajansı, 2025). Ancak uzun vadede bu yaklaşım sürdürülemez boyutlara ulaşmıştır. Özellikle yeni sanayileşmiş ülkelerden gelen artan enerji talebi ve artan çevresel kaygılar, yalnızca geleneksel kaynakların verimli kullanımını değil, aynı zamanda bunların kademeli olarak çevre dostu yenilenebilir kaynaklarla değiştirilmesini de gerektirmektedir. Bilim adamlarının onlarca yıldır savunduğu bu politikalar, artık tüm sanayileşmiş ülkelerde merkezi yönetimlerin finansman programlarına dahil edilmektedir. 2030 yılına kadar, hidroelektrik dışındaki yenilenebilir kaynaklar, çoğunlukla rüzgâr ve güneş enerjisinden olmak üzere elektrik üretiminin yarısından fazlasına denk gelmesi beklenmektedir (Uluslararası Enerji Ajansı, 2024)

Elektrik Enerjisi Depolama (EED), elektrik enerjisinin bir güç şebekesinden, gerektiğinde tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebilen depolanabilir bir forma dönüştürülmesini içerir (Mclarnon & Cairns, 1989; Baker & Collinson, 1999; Dti Report, 2004). Bu süreç, elektriğin düşük talep veya düşük üretim maliyetleri dönemlerinde üretilmesine ve yüksek talep, yüksek üretim maliyetleri dönemlerinde veya başka hiçbir üretim yönteminin bulunmadığı zamanlarda kullanılmak üzere depolanmasına izin vermektedir. (Mclarnon & Cairns, 1989; Baker & Collinson, 1999; Dti Report, 2004; Australian Greenhouse Office, 2005; Walawalkar ve diğ., 2007). EED sistemleri, taşınabilir cihazlar, araçlar ve sabit enerji kaynakları dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Dti Report, 2004; Dobie, 1998; Koot ve diğ., 2005; Weinstock, 2002).

Sabit EED sistemlerinin kullanımı, elektrik santrallerinin bir gecede kapandığı ve doğru akım şebekelerinde artık yükleri beslemek için kurşun asitli akümülatörlerin kullanıldığı 20. yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır (Baker & Collinson, 1999; Dti Report, 2004; Australian Greenhouse Office, 2005).

Geçmişte, geniş iletim ve dağıtım ağlarına sahip büyük merkezi üretim istasyonları, elektrik sağlamanın en verimli yolu olarak görülmekte ve enerji depolama sistemleri bir öncelik olmamıştır. Bununla birlikte, enerji depolama sistemlerinin sağladığı esneklik daha sonra kamu hizmeti şirketleri tarafından kabul edilmiş ve 1929'da enerji depolama için ilk merkezi istasyon olan Pompajlı Hidroelektrik Depolama (PHD) kullanıma açılmıştır (Baker & Collinson, 1999; Ahearne, 2004). Uzun yıllar boyunca, tüm dünyada 200'den fazla PHD sistemi faaliyet kalmış ve toplamda 100 GW'dan fazla üretim kapasitesi sağlamıştır (Ahearne, 2004; Linden, 2003). Ancak, depolama sistemlerine olan ilgi kuralsızlaştırma ve çevresel endişeler nedeniyle azalmış, bu da büyük PHD tesislerine yapılan yatırımın azalmasına yol açmıştır (Dti Report, 2004; Australian Greenhouse Office, 2005; Dti Report, 2004). Son yıllarda, EED sistemlerinin pratik uygulaması, dünya çapındaki kamu hizmeti düzenleme ortamlarındaki değişiklikler, endüstride, ticarette ve evlerde elektriğe artan güven, güç kalitesi/tedarik kalitesi sorunları ve büyük bir elektrik kaynağı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının büyümesi gibi faktörler nedeniyle yeniden canlanmıştır (Dti Report, 2004; Australian Greenhouse Office, 2005; Dti Report, 2004). Ek olarak, gelişmekte olan birçok EED'deki hızlı teknolojik gelişmeler ve beklenen maliyet düşüşleri, pratik uygulamalarını yalnızca birkaç yıllık gelecek zaman ölçeklerinde oldukça çekici kılmaktadır. EED ile ilgili ulusal programlar ABD (Mclarnon & Cairns, 1989; Baker & Collinson, 1999; Weinstock, 2002; Linden, 2006; Makansi & Abboud, 2002; Akhil ve diğ., 1997), AB (Dti Report, 2004; Dti Report, 2004; Ahearne, 2004), Japonya (Ahearne, 2004; Kondoh ve diğ., 2000) ve Avustralya (Australian Greenhouse Office, 2005) hükümetleri tarafından verilmiştir.

Rüzgâr, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları, kaynakların mevcudiyetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretmeleri ve onları kesintili yapmaları bakımından geleneksel enerji santrallerinden farklıdır. Güç çıkışındaki değişiklik, tipik fotovoltaik sistemler için günlük güneş ışığı gibi saatlik zaman ölçeklerinden rüzgâr türbinleri için dakikalar veya saniyelere kadar değişmektedir. Farklı özelliklere sahip birincil enerji kaynaklarının entegrasyonu, elektrik şebekesinin tasarımına, kontrolüne ve yönetimine daha fazla dikkat gerektirmektedir (Coster ve diğ., 2011). Geleneksel şebekeler bu gereksinimleri karşılayacak şekilde tasarlanmamıştır ve araştırmalar, bu kaynaklardan gelen gücün, enerji depolama gibi uygun bir kompanzasyon olmaksızın üretilen toplam gücün %20'sini aşarsa şebekenin kararsız hale gelebileceğini göstermiştir (Swierczynski ve diğ., 2010;

Vazquez ve diğ., 2011). Sonuç olarak, yenilenebilir enerji üretiminin, belirli dönemlerde fazla üretimi depolayabilen ve diğer dönemlerde artan talebi karşılayabilen enerji depolama sistemleri ile tamamlanmasına ihtiyaç olduğu görülmüştür (Kondoh ve diğ., 2000; Coster ve diğ., 2011; Swierczynski ve diğ., 2010; Vazquez ve diğ., 2011; Roberts & Sandberg, 2011; Hennessy, 2006).

Elektrik üretiminin yerelleştirilmesi ve rüzgâr türbinleri ve güneş enerjisi gibi dalgalanan enerji kaynaklarının dahil edilmesi, arz-talep dengesizlikleri karşısında istikrarlı bir elektrik şebekesini korumayla ilgili zorlukları arttırmaktadır. Bu nedenle enerjinin üretilmesi, iletilmesi ve dönüştürülmesinin yanı sıra gerektiğinde depolanması da giderek önem kazanmaktadır. Ne yazık ki, elektrik enerjisinin depolanması, büyük ve maliyetli ekipman ihtiyacı nedeniyle zordur.

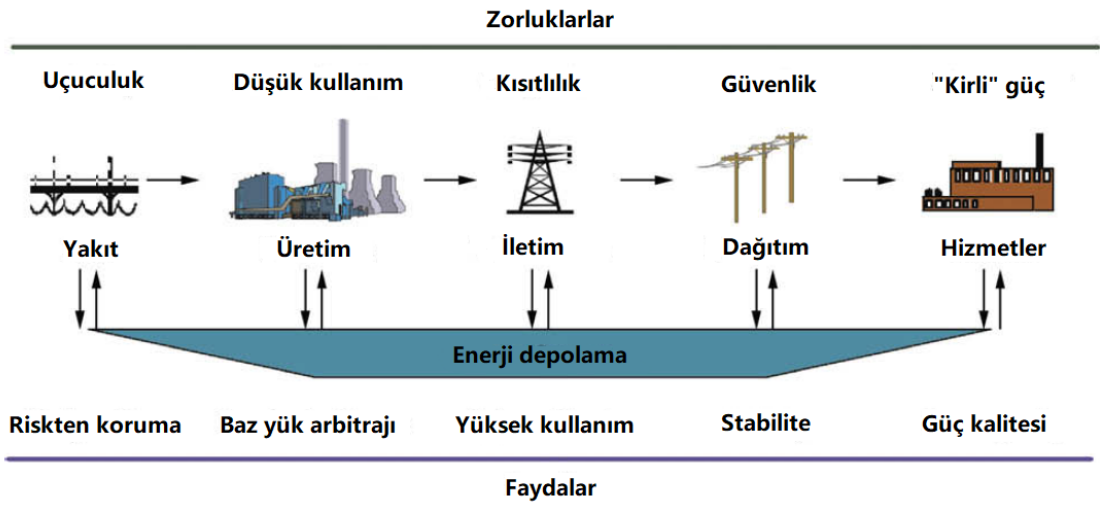
Yenilenebilir enerjinin kullanımı son yıllarda hızla artmıştır. Önümüzdeki yirmi ila otuz yılda, sürdürülebilir enerji sistemleri, geleneksel kaynaklar ile yenilenebilir enerji kaynaklarının bir kombinasyonuna dayanmalıdır. Yenilenebilir kaynaklardan merkezi olmayan elektrik üretimi, tüketicilere çevresel riskleri azaltırken daha güvenilir bir enerji kaynağı sağlar. Ancak, bu kaynaklar öngörülemez olduğundan, sistemin çalışmasını optimize etmek için ağ provizyonu ve kullanım düzenlemeleri oluşturulmalıdır. Yenilenebilir kaynakların en büyük dezavantajı, talepten bağımsız olarak dalgalanan çıktılarıdır. Ancak, sürdürülebilir kullanımları için depolama yöntemlerinde önemli ilerlemeler gerekmektedir. Yenilenebilir enerjiden elektrik üretimi ve merkezi olmayan üretim büyüdükçe, bu yeni bir uygulama alanı yaratacaktır.

Rüzgâr enerjisi elektrik üretiminin en popüler yenilenebilir kaynaklarından biridir. Bununla birlikte, birincil güç kaynağı olarak rüzgârın öngörülemeyen doğası nedeniyle, rüzgâr türbinleri tarafından üretilen güç, zaman içinde dalgalanma eğilimindedir. Bu, çok sayıda rüzgâr türbininin güç ağlarına entegre edilmesini zorlaştırır ve katkılarını yönetmede zorluklarla (örneğin, voltaj ve frekansın düzenlenmesi, rüzgâr çiftliği işletimi, vb.) karşılaşılmasıyla sonuçlanır. Bir ağın istikrarı arz ve talep arasındaki dengeye bağlı olduğundan, rüzgâr türbinlerinin entegrasyonunu artırmak, elektrik enerjisi depolama sistemleri yoluyla elde edilebilecek arzı düzenleme kabiliyetini gerektirmektedir.

2. ENERJİ DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ

Ekonomik olarak uygun ve teknik olarak etkili olan depolama çözümleri hem enerji üretiminin hem de şebekenin ihtiyaçlarını karşılayabilecek yanıt süreleri ve depolama kapasiteleri sağlamalıdır. Ayrıca, uzun bir kullanım ömrüne sahip olmalı ve çok sayıda şarj/deşarj döngüsüne dayanabilmelidir. Mevcut teknolojiler, çeşitli geliştirme aşamalarındadır ve farklı depolama ve konum gereksinimleri için uygundur (Pickard ve diğ., 2009; Kaldellis ve diğ., 2009). Tablo 1, elektrik enerjisi uygulamaları için en iyi performans gösteren depolama sistemlerini ana hatlarıyla belirmekte ve her sistemin bir tanımını sağlarken, tasarım ve işletim özellikleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Geleneksel elektrik değer zinciri geleneksel olarak beş bileşenle tanımlanmıştır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi geleneksel enerji değer zinciri yakıt/enerji kaynağı ile başlayarak, müşteri tarafına sağlanan hizmet ile son bulmaktadır. Ancak oluşan yüksek enerji talebi, enerji depolama çözümlerinin, mevcut segmentlere entegre edilerek ve daha çevik bir pazar yaratarak zincirin bütün halkalarını kapsayıcı bir özellikle, altıncı halka haline gelmeye hazırlanmaktadır (Makansi & Abboud, 2002).



Şekil 2.1. Elektrik değer zinciri boyunca elektrik enerjisi depolamanın faydaları (Makansi & Abboud, 2002)

Tablo 2.1. Ana enerji depolama sistemlerinin en iyi performansı ve tipik rakamları

Teknoloji		En yüksek güç (MW)	En yüksek enerji (Wh/kg)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Deşarj süresi	Cevap süresi	Döngü verimliği	Döngü ömrü ($x10^3$)	Sermaye maliyeti (k$/kW)	Sermaye maliyeti ($/kWh)	Sermaye maliyeti ($/MWh/döngü)
PHD		3000	10^4	0,3	10 sa	dk	%70-85	20	0,4-5,6	10-350	0,5-3
BHED	Yeraltı	300	10^3	10-30	1-10 sa	dk	%60-75	30	1,7	130-550	4-18
	Yerüstü	50	10^2	-	10 sa	dk	%60-75	>10	2,2	430	43
TED		20	10	70	sa	dk	-	10	-	5000	500
VED	Ticari	20	5	11-3	d	ms	%85	10-100	2,3	2400	25-200
	Laboratuvar	400	1	1,6	s	ms	-	-	-	-	-
SİMED	Geliştirilme aşamasında	100	10-10^3	-	d	ms	%90-95	10	2	>10000	1000
	Laboratuvar	400	10	1,2	s	ms	-	-	-	-	-
EÇKK		100	10^{-2}	10-30	s	ms	%95	500	-	4600	10
EED	Kurşun-asit	10-40	1-10	25-50	1 sa	ms	%75-85	1	4,6	130	150
	Sodyum-sülfür	34	10	150-120	1 sa	s	%85-90	2,5	3,5	550	90-130
	Sodyum-nikel-klor	1	6	95-120	1 sa	s	%85	3-4	3,5	650	150-200
	li-ion	16	20	100-200	1 sa	ms	%95	4-8	3-4	600	150-200
	Elektrolizör / yakıt pili	1	>10	800-1300	>1 sa	ms	%35-45	50	17	>10000	200
	Redoks akış bataryası	2-100	6-120	10-50	1-10 sa	ms	%85	>>13	3,2	900	<<70

Tablo 2.2. Ana enerji depolama sistemlerinin tasarım ve işletme özellikleri

	Teknoloji	Ölçeklenebilirlik	Esneklik	Güç-Enerji bağımsızlığı	Çevresel etki	Emniyet durumu
PHD		İyi	Düşük	Evet	Yüksek	Yüksek
BHED	Yeraltı	Düşük	Düşük	Evet	Yüksek	Yüksek
	Yerüstü	Düşük	Düşük	Evet	Düşük	Yüksek
TED		Düşük	Düşük	Evet	Orta	Orta
VED	Ticari	Yüksel	İyi	Evet	Düşük	Orta
	Laboratuvar	Düşük	Düşük	Evet	Düşük	Orta
SMED	Geliştirilme aşamasında	İyi	Düşük	Hayır	Düşük	Düşük
	Laboratuvar	İyi	Düşük	Hayır	Düşük	Düşük
EÇKK		Düşük	Düşük	Hayır	Düşük	Orta
EED	Kurşun-asit	İyi	İyi	Hayır	Düşük	Düşük
	Sodyum-sülfür	İyi	İyi	Hayır	Düşük	Orta
	Sodyum-nikel-klor	İyi	İyi	Hayır	Düşük	Orta
	li-ion	Yüksek	İyi	Hayır	Düşük	Düşük
	Elektrolizör / yakıt pili	Yüksek	Yüksek	Evet	Düşük	Orta
	Redoks akış bataryası	Yüksek	Yüksek	Evet	Düşük	Düşük

Bir şebekenin bulundurması gereken özellikler aşağıda açıklanmıştır.

(1) Üretim:

(i) Emtia depolama: Gündüz yoğun talep dönemlerinde kullanılmak üzere enerji talebinin az olduğu gece saatlerinde üretilen enerjiyi depolayarak, iki dönemin üretim fiyatı belirlenebilir. Bu şekilde, üretim, iletim ve dağıtım için daha tekdüze bir yük faktörü elde edilebilir.

(ii) Beklenmedik durum hizmeti: Beklenmedik durum yedeği, bir enerji tesisinin devre dışı kalması durumunda müşteri talebine hizmet edecek gücü sağlayabilen güç kapasitesi anlamına gelir. Dönen enerji depolama sistemleri anında devreye alınabilecek şekilde hazır olabilirken, dönmeyen ve uzun vadeli depolama sistemleri genellikle 10 dakika veya daha uzun sürede hazır olmaktadır.

(iii) Enerji aktarımının kontrolü: Bu durum, bir kuruluş ile diğeri arasında planlanmamış güç transferini önlemek için gereklidir.

(iv) Frekans regülasyonu: Bir sistemin elektrik yükünde jeneratöre ve müşterilerin elektrikli ekipmanına zarar verebilecek büyük ve hızlı değişimleri önlemek için, düzenli ve düzensiz şebeke koşulları sırasında bir frekans dengesi oluşturulması gerekmektedir.

(2) İletim ve dağıtım:

(i) Sistem kararlılığı: Bir sistemin çökmesini önlemek için bir iletim hattı üzerindeki tüm sistem bileşenlerinin birbiriyle senkronize çalışmasını sağlamak, sistem kararlılığını sağlamak için çok önemlidir.

(ii) Voltaj regülasyonu: Voltaj regülasyonu, tüm güç hatlarının her bir ucu arasında sabit voltaj sağlar.

(3) Enerji hizmeti:

(i) Enerji yönetimi: Kullanım süresi (talep) ücretlerini azaltarak müşterilerin enerji talebini günün bir saatinden diğerine kaydırmasına olanak tanır.

(ii) Güç kalitesi: Yükselmeler/düşmeler, yükselmeler veya harmonikler gibi elektriğin 'dalga biçiminde' herhangi bir ikincil salınım veya kesinti olmaksızın müşterilere elektrik hizmeti sağlar.

(iii) Güç güvenilirliği: Tüketicilerin bir güç kesintisini "atlatmaları" için köprüleme gücü sağlar. Enerji yönetimi depolaması ile birleştiğinde bu, uzaktan güç işletimine izin verir.

(4) Yenilenebilir enerji: Yenilenebilir enerji teknolojilerinin gelecekteki gelişimi, maliyeti aşağı çekmesi beklenmektedir. Bu, rüzgâr ve fotovoltaik güç üretiminde zaten kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, güneş, rüzgâr ve dalga enerjisinin yaygın olarak konuşlandırılması, talep esnekliği, yedek güç kaynakları ve saatler, günler ve belki de bir hafta yetecek kadar elektrik depolaması gerektiren kesintili tedariklerin temel zorluğunu beraberinde getirmektedir. Rüzgâr üretimini artırmak için enerji depolama uygulamaları, tek işlevli uygulamalar şu şekilde tanımlanmıştır (Mears, 2004):

(i) İletim kesintisi: Yetersiz iletim kapasitesinin getirdiği güç sağlama kısıtlamalarının hafifletilmesi.

(ii) Zaman kaydırma: Rüzgarla üretilen enerjiyi yoğun olmayan dönemde depolayarak (rüzgâr üretimi yetersiz olduğunda şebekeden satın alınan güçle desteklenir) ve yoğun olduğu dönemde depolanan enerjinin boşaltılması sağlanarak, talebe göre arzın şekillendirilmesi.

(iii) Tahmin riskinden korunma: Gerekli teslimattan önce piyasaya rüzgâr enerjisi tekliflerindeki hataların (eksikliklerin) azaltılması, böylece spot fiyatların oynaklığının azaltılması ve tüketicilerin bu oynaklığa maruz kalma riskinin azaltılması.

(iv) Şebeke frekans desteği: Enerji depolama, kısa bir deşarj aralığında rüzgâr üretimindeki ani, büyük düşüşler sırasında şebeke frekansını destekler.

(v) Dalgalanma bastırma: Rüzgâr çiftliği üretim frekansı, dalgalanmaları bastırarak (çıktıdaki kısa süreli değişimler sırasında enerjiyi emme ve deşarj) stabilize edilebilir.

Çeşitli EED'leri kategorize etmek için iki kriter vardır: işlev ve biçim. EED Teknolojileri, öncelikle, onları güç kalitesi veya UPS için uygun kılan görece küçük bir enerji içeriğine sahip yüksek güç değerleri için tasarlanmış teknolojiler ve enerji yönetimi için tasarlanmış olanlar olarak kategorize edilebilir. Pompajlı Hidroelektrik Depolama (PHD), Basınçlı Hava Enerji Depolama (BHED), Termal Enerji Depolama (TED), büyük ölçekli piller, akış pilleri, yakıt hücreleri ve güneş temelli enerji yönetimi kategorisine girerken, kapasitörler/süper kapasitörler, volanlar ve aküler güç kalitesi ve güvenilirliği kategorisindedir. Bu basit sınıflandırma, enerji depolama cihazlarının çok çeşitli teknik parametrelerini dikkate almadan genel bir şekilde yapılmıştır. Bunun sebebi ise, birçok sistemin kapasite bakımından bazı noktalarında birbirleri yerine kullanılabilir olmasıdır. Örneğin, birçok volan üreticisi daha yüksek enerji-güç oranlarına sahip volanlar geliştirmektedir.

Elektriğin doğrudan ucuza depolanması kolay olmamakla birlikte, başka şekillerde kolayca depolanabilmekte ve ihtiyaç duyulduğunda tekrar elektriğe dönüştürülebilmektedir.

2.1. Mekanik Enerji Depolama Sistemleri

2.1.1. Pompajlı Hidroelektrik Depolama

Dünya çapındaki 128 GW depolama kapasitesinin 127 GW'lık toplam kapasitesi ile pompajlı hidroelektrik depolama en yaygın kullanılan teknolojidir (Yang & Jackson, 2011). Bu santraller, ABD'nin Virginia eyaletindeki Bath County Pompalı Depolama İstasyonu örneğinde olduğu gibi, 20 MW'ı aştıklarında oldukça verimlidir ve 3 GW'lık bir üst güce sahiptir.

En yaygın olarak kullanılan büyük ölçekli EED, tipik olarak farklı yüksekliklere yerleştirilmiş iki rezervuardan, enerji talebinin yoğun olmadığı dönemlerde suyu daha yüksek kotlara aktaran bir pompalama ünitesinden ve su alt kota geri aktığında elektrik üreten bir türbinden oluşan pompajlı hidroelektrik depolama (PHD) sistemleridir. Depolanabilecek enerji miktarı, iki rezervuar arasındaki yükseklik farkı ve tutulan su miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Bazı yüksek barajlı hidroelektrik santralleri de depolama kapasitesine sahiptir ve Hidroelektrik Santral (HES) olarak işletilebilir. Ayrıca, su basmış maden kuyuları veya diğer boşluklar kullanılarak yer altı pompajlı depolama sağlanabilir. Açık deniz aynı zamanda alt rezervuar olarak da kullanılabilir (Ahearne, 2004).

PHD, büyük bir kapasiteye, uzun süreli depolama süresine, yüksek verimliliğe ve birim enerji başına nispeten düşük maliyete sahip olan köklü bir teknolojidir. Buharlaşma ve sızıntının en aza indirilmesi çalışmaları ile PHD, depolama süresi birkaç saatten birkaç yıla kadar değişebilir. Buharlaşma ve dönüşüm kayıpları dahil edilerek hesaplanan sistem verimi, yüksek rezervuara su pompalanması sırasında tüketilen elektrik enerjisinin %85'ine kadar olabilmektedir. PHD tesisleri tipik olarak 1000 MW (100 MW ila 3000 MW arasında değişir) mertebesine sahiptir ve dünya çapında her yıl 5 GW'a kadar yeni tesis kurulmaktadır. Mevcut EED'ler arasında PHD, öncelikle enerji yönetimi, frekans kontrolü ve rezerv sağlama noktasında öne çıkmaktadır. 1890'larda İtalya ve İsviçre'de ilk kullanımından ve 1929'da ABD'de ticari uygulamasından (Rocky River PHD tesisi,

Hartford) bu yana, dünya çapında 100 GW'ın üzerinde PHD konuşlandırılmıştır (Ahearne, 2004; Linden, 2003). Bu rakamlar, Avrupa'da kurulu 32 GW, Japonya'da 21 GW, ABD'de 19,5 GW ve Asya ve Latin Amerika'daki diğer dağıtımlarla küresel üretim kapasitesinin kabaca %3'üne denk gelmektedir.

PHD'nin en önemli sınırlaması, iki büyük rezervuar ve bir veya iki baraj için uygun alanların sınırlı mevcudiyetidir. PHD'nin konuşlandırılmasındaki diğer önemli kısıtlamalar arasında, daha önce büyük miktarda araziden ağaçların, bitki örtüsünün kaldırılması ve çeşitli bölgelerin sular altında kalabilmesi gibi çevresel kaygılar ile uzun teslim süreleri (tipik olarak 10 yıl) ve yüksek inşaat maliyetleri (genellikle yüz ila binlerce milyon ABD doları) bulunmaktadır (Denholm & Kulcinski, 2004; Denholm & Holloway, 2005).

Ayrıca rezervuarlarda uzun vadede biriken tortul birikintiler tarafından sıklıkla tehdit edilirler. Bu sınırlamalar, birçok ülkede pompajlı hidroelektrik depolama sistemlerinin daha geniş çapta benimsenmesini kısıtlamaktadır (Bradshaw, 2000).

2.1.2. Basınçlı Hava Enerji Depolama

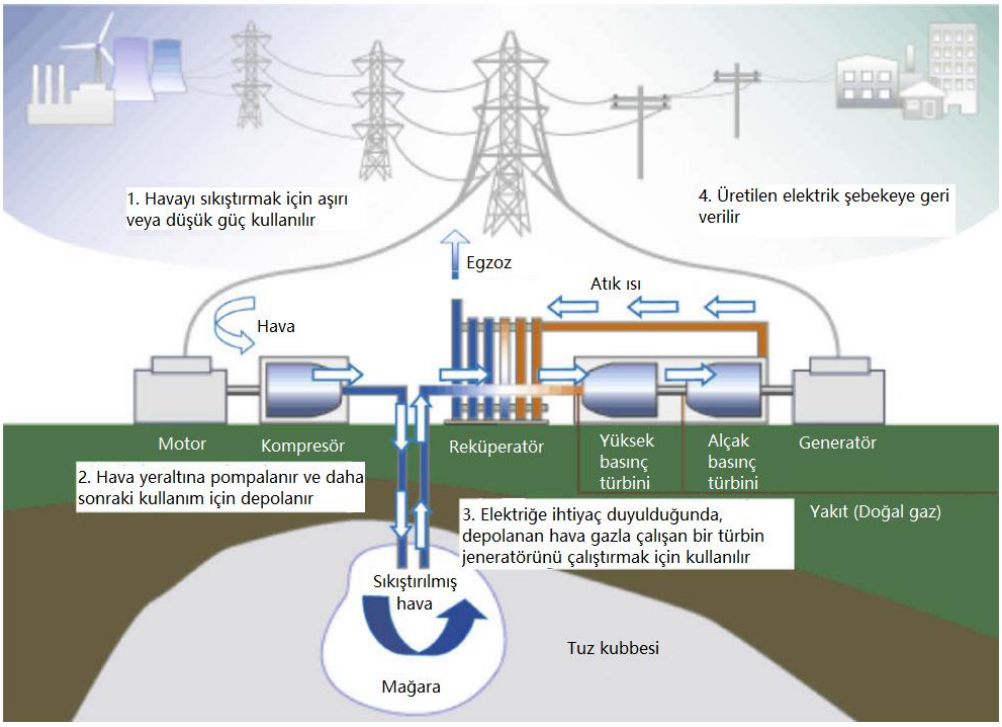
Basınçlı hava enerji depolama (BHED), büyük ölçekli enerji depolama sağlanabilmesini (tek bir ünite ile 100 MW'ın üzerinde) sağlayabilen başka bir teknolojidir. Şekil 2.2, bir BHED sisteminin (Jewitt, 2005) bileşenlerini göstermektedir. Sistem beş ana parçadan oluşur:

(1) kompresör veya türbine dönüşümlü olarak bağlanmak için kavramalar kullanan bir motor/generatör,
(2) verimli bir şekilde sıkıştırma arttırma ve basınçlı havanın nem içeriğini azaltmak için ara soğutucular ve son soğutucular içeren iki veya daha fazla kademeli hava kompresörü,
(3) yüksek ve düşük basınçlı türbinlere sahip bir türbin dizisi,
(4) basınçlı hava için yer altı kaya mağaraları, tuz mağaraları veya gözenekli formda olabilen bir depolama boşluğu, petrol sahaları gibi ortam rezervuarları
(5) yakıt depolama ve ısı eşanjör üniteleri gibi yardımcı ekipman kontrolleri.

BHED, geleneksel bir gaz türbini güç üretim sistemi gibi çalışır. Geleneksel bir gaz türbininin sıkıştırma ve genleşme döngülerini iki ayrı işleme ayırır ve enerjiyi basınçlı

havanın elastik potansiyel enerjisi şeklinde depolar. Düşük talep sırasında enerji, havanın hava geçirmez bir alana tipik olarak, 4,0-8,0 MPa basınçlarda sıkıştırılmasıyla depolanır. Depolanan enerjiyi çıkarmak için, depolama tankından basınçlı hava çekilir, ısıtılır ve ardından basınçlı havadaki enerjinin bir kısmını yakalayan yüksek basınçlı bir türbin aracılığıyla genişletilir. Hava daha sonra yakıtla karıştırılır ve düşük basınçlı bir türbin aracılığıyla genleşen egzozla yakılır. Hem yüksek hem de düşük basınçlı türbinler, elektrik üretmek için bir jeneratöre bağlanır.

Egzozun potansiyel atık ısısı, salınmadan önce BHED sistemlerinde bir geri kazanım cihazı kullanılarak yakalanabilir. Bu sistemler, kısmi yük koşullarında verimli bir şekilde çalışmak ve günlük olarak döngü yapmak üzere tasarlanmıştır ve üretimden sıkıştırma modlarına hızla geçiş yapmalarına olanak tanır. Günlük çevrim sırasında önemli yük değişimleri yaşayan ve maliyetleri üretim seviyesi veya günün saatine göre önemli ölçüde değişen kamu hizmeti sistemleri BHED'ten yararlanabilir. Ayrıca BHED tesisleri, sık başlatma/kapatma döngülerini sürdürecek şekilde tasarlandıkları için yük takibi sağlayabilir. Geleneksel ara üretim birimleriyle karşılaştırıldığında, BHED sistemleri gelişmiş çevresel özelliklere sahiptir. Nispeten uzun bir depolama süresine, yüksek verimliliğe ve düşük sermaye maliyetlerine sahiptirler.



Şekil 2.2. Basınçlı hava enerji depolamanın şematik diyagramı (McDowall J. , 2006)

Bir BHED sistemi için tipik kapasite, 50 ile 300 MW arasında değişir ve bu, PHD hariç diğer depolama teknolojilerinden çok daha yüksektir. Çok küçük kayıplar nedeniyle, BHED için saklama süresi, PHD dışındaki diğer saklama yöntemlerinden daha uzun olmak üzere bir yıldan fazla olabilir. BHED'in depolama verimliliği %70-89 aralığındadır. BHED tesislerinin sermaye maliyetleri, yer altı depolama koşullarına bağlıdır ve tipik olarak kW başına 400 ila 800 ABD Doları arasında değişir.

2025 yılı itibariyle dünyada iki BHED birimi faaliyet göstermektedir. Almanya'nın Huntorf şehrinde bulunan ilk tesis 1978'den beri faaliyettedir. Yerin 600 metre altında yer alan ve çözelti ile çıkarılan bir tuz kubbesinden dönüştürülmüş 310.000 m^3'lük bir mağaraya sahiptir. Santral, maksimum 10 MPa basınç sağlayan 60 MW'lık kompresörlerle birleştirilmiştir. 8 saatlik şarj ile günlük bir döngüyü takip eder ve 2 saat boyunca 290 MW üretebilir. Huntorf BHED tesisi, %90 kullanılabilirlik ve %99 çalıştırma güvenilirliği ile mükemmel performans göstermiştir.

McIntosh, Alabama, ABD'de bulunan ikinci BHED tesisi olarak 1991'den beri faaliyetini sürdürmektedir. Bu tesis, yüzeyin 450 metre altında yer alan, çözelti madenciliği yapılan bir tuz kubbesinin yer altı mağarasında havayı maksimum 7,5 MPa basınca sıkıştırmaktadır. 500.000 m^3'ün üzerinde depolama kapasitesi, 110 MW üretim kapasitesi ve 26 saate varan çalışma süresi bulunmaktadır. McIntosh sistemi, Huntorf BHED tesisine kıyasla yakıt tüketimini %25 oranında azaltan gaz türbininden gelen ısıyı geri dönüştürmek için bir geri kazanım cihazı kullanmaktadır. Haddington Ventures tarafından geliştirilen Norton, Ohio Projesi (9 - 300 MW) ve Markham, Texas Projesi (4 - 135 MW), Ridge Energy Services ve El Paso Energy tarafından ortaklaşa geliştirilen ve Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Iowa Belediye Hizmetleri Birliği tarafından geliştirilen Iowa Projesi (200 MW) dahil olmak üzere çeşitli geliştirme ve inşaat aşamalarında olan birkaç BHED projesi bulunmaktadır (Ahearne, 2004; Linden, 2003). Diğer projeler arasında Japonya'daki Chubu Electric Projesi ve Güney Afrika'daki Eskom Projesi bulunmaktadır.

BHED, PHD gibi, elverişli coğrafyaya bağlı olması nedeniyle uygulamasında önemli bir engelle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, yalnızca yakınlarda kaya madenleri, tuz mağaraları, akiferler veya tükenmiş gaz sahaları bulunan enerji santralleri için ekonomik olarak uygundur. Ayrıca, BHED bağımsız bir sistem değildir ve bir gaz türbini tesisi ile

ilişkilendirilmelidir. Kömür yakıtlı, nükleer, rüzgâr türbini veya güneş fotovoltaik santralleri gibi diğer enerji santrallerinde kullanıma uygun değildir. Fosil yakıtların yanması ve bunun sonucunda ortaya çıkan kirletici emisyonlar da BHED 'i daha az çekici hale getirir. Sonuç olarak, fabrikasyon küçük depolara sahip Küçük Ölçekli BHED, Termal Enerji Depolamalı (TED) Gelişmiş Adyabatik BHED (GABHED) ve Nemlendirmeli Basınçlı Hava Enerji Depolama (NBHED) gibi birkaç geliştirilmiş BHED sistemi önerilmiştir veya araştırılmaktadır (Linden, 2006; Sears, 2004; Najjar & Jubeh, 2006; Bullough ve diğ., 2004; Denholm & Kulcinski, 2004; Denholm & Holloway, 2005).

2.1.3. Volan ile Enerji Depolama

Enerji depolamak için volan teknolojisi binlerce yıldır kullanılmaktadır (Weinstock, 2002; Cheung ve diğ., 2003; Beacon Power, 2007; Lazarewicz & Arseneaux, 2005). Bir volan sisteminde enerji, dönen bir kütlenin açısal momentumu şeklinde depolanır. Şarj işlemi sırasında bir motor volanı döndürürken, deşarj işlemi sırasında aynı motor bir jeneratör görevi görerek volanın dönme enerjisini elektriğe dönüştürür. Bir volan sisteminin enerji kapasitesi, rotorun boyutuna ve hızına bağlıdır ve güç değeri, kullanılan motor jeneratörüne bağlıdır.

Tipik bir volan depolama cihazı (Şekil 2.3), dönme kinetik enerjisini depolamak için yüksek hızda dönen bir volandan, rüzgâr kayıplarını en aza indirmek ve rotoru dış etkenlerden korumak için, yüksek vakum ortamını (10^{-6} - 10^{-8} atmosfer basıncı) koruyan bir muhafaza, volan rotorunu desteklemek için düşük kayıplı bir yatak düzeneği ve volanı enerji depolama veya talep üzerine elektrik üretimi için çalıştırmak için bir güç dönüştürme ve kontrol sisteminden oluşur (Cheung ve diğ., 2003; Beacon Power, 2007; Lazarewicz & Arseneaux, 2005).

Volanlar, yüzbinlerce tam şarj-deşarj döngüsü sağlamalarına izin veren uzun ömür gibi pillere göre çeşitli avantajlar sunar (Lazarewicz & Arseneaux, 2005). Oldukça verimlidirler ve tipik olarak %90-95 verimlilikle çalışırlar. Volanlar, kesintilerin 15 saniyeye kadar devam etmesini sağlamak veya bir güç kaynağından diğerine geçişi köprülemek gibi yüksek güçlü, kısa süreli uygulamalar için çok uygundur. Dizel jeneratörler gibi yedek jeneratörlerle hibrit konfigürasyonlar yaygındır. Ek olarak,

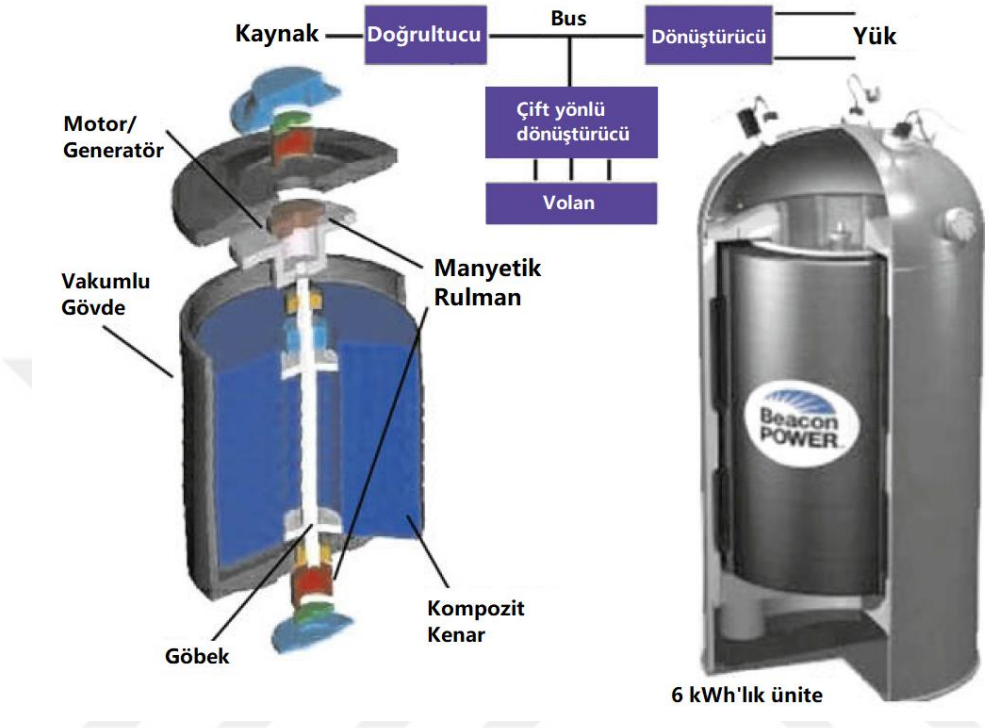
elektrikle çalışan toplu taşıma sistemlerinde talep azaltma ve enerji geri kazanımı için volanlar kullanılmıştır. İletişim tesisleri ve bilgisayar sunucu merkezleri gibi güç kalitesine duyarlı müşteriler için manyetik kaldırma yataklı MW ölçekli volanlar, onlarca dakika boyunca reaktif güç desteği, dönüş rezervi ve voltaj regülasyonu sağlayabilir. Urenco Power Technologies, rüzgâr türbini sistemlerinin çıkışını düzgünleştirmek ve küçük ölçekli ada güç kaynağı ağlarını stabilize etmek için volanların kullanıldığını da göstermiştir (Beacon Power, 2007; Lazarewicz & Arseneaux, 2005). Demiryolu endüstrisi, özellikle yol kenarı voltaj desteği olmak üzere volan depolama için bir başka önemli ve yüksek değerli uygulamadır (Weinstock, 2002; Suzuki ve diğ., 2005). Bununla birlikte, nispeten kısa süre, yüksek sürtünme kaybı ve düşük enerji yoğunluğu, diğer EED'lere kıyasla enerji yönetiminde volan sistemlerinin kullanımını sınırlar.

200 tonluk bir volan için sürtünme kayıplarının 200 kW civarında olduğu tahmin edilmektedir. Anlık %85'lik bir verimlilik varsayıldığında, genel verimlilik 5 saat sonra %78'e ve bir gün sonra %45'e düşmesine sebep olacaktır. Bu nedenle, bu tür bir sistemle uzun vadeli enerji depolaması mümkün değildir (Davies ve diğ., 1995).

İki ana volan sistemi türü, geleneksel metal rotor sistemleri ve yüksek hızlı kompozit sistemlerdir. Geleneksel metal rotor sistemleri, gerekli enerjiden yoksun ve nispeten büyük bekleme kayıplarına sahip düşük hızlı metal rotorlara sahiptir. Sonuç olarak, genellikle kısa süreli (10-100 s) ve orta/yüksek yüklü uygulamalar için kullanılırlar. Active Power (ABD), Satcon (ABD) ve Caterpillar (ABD) bu tür volanların önde gelen ticari tedarikçileridir. Volan EED'deki mevcut araştırma ve geliştirmeler çoğunlukla 10.000 RPM hızında çalışan ve kumaş kompozit malzemeler kullanan yüksek hızlı kompozit makinelere odaklanmıştır. Nispeten düşük yoğunluklarıyla birlikte bu tür kompozitlerin yüksek yönlü mukavemet özellikleri, tasarımcıların genel konfigürasyonu, özgül enerjiyi ve özgül gücü optimize etmesine olanak tanır. Tipik ürünler, 3,3-25 kWh (Beacon Power, 2007; Suzuki ve diğ., 2005) depolanmış enerji ile 100-250 kWe olarak derecelendirilir.

İngiltere'deki JET (Ortak Avrupa Torus) termonükleer füzyon deneyi, iki jeneratörün her birinin 400 MW/1 MWh olarak derecelendirildiği en yüksek güç volan depolamasını içerirken, JAEA Fusion Enstitüsündeki (Japonya Atom Enerjisi Ajansı) volan jeneratörü 2,2 MWh depolar (Bertolini, 1990). Şebeke uygulamaları için, 20 MW ve 5 MWh gibi

daha düşük güce ve daha yüksek enerji derecesine sahip ticari cihazlar, 2 MW'lık birimlere dayalı modüler bir tasarımda mevcuttur ve çoğunlukla UPS hizmeti için kullanılır (Lazarewicz & Ryan, 2010).



Şekil 2.3. Volan Sistemi (Lazarewicz & Arseneaux, 2005)

Bu cihazlar çok hızlı yanıt sürelerine sahiptir, ancak gidiş-dönüş verimleri yalnızca kısa deşarj süreleri için yüksektir ve elektromanyetik yataklar dahil olmak üzere sürtünme etkileri nedeniyle daha uzun sürelerle azalır (Wolsky, 2002).

Volanlı enerji depolama (VED) sistemleri, hızlı tepki süreleri ve yüksek güç kapasiteleri nedeniyle frekans regülasyonu gibi güç kalitesi hizmetleri için çok uygundur. Bununla birlikte, şebeke uygulamalarında kullanımları hala geliştirme aşamasındadır ve ticari uygulanabilirlikleri hakkında şüpheler vardır. Volan deposu, elektrikli araçlarda rejeneratif frenlemeye yardımcı olmak için de test edilmektedir. VED'ler, dönen sistemin korumaya alınma sorunları ve Dünya'nın dönüşünün neden olduğu jiroskopik etkiler gibi zorluklardan etkilenir.

2.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

2.2.1. Konvansiyonel Bataryalar

Elektriğin yeniden şarj edilebilir veya ikincil piller aracılığıyla kimyasal enerji şeklinde depolanması, en eski enerji depolama yöntemidir (Mclarnon & Cairns, 1989; Baker & Collinson, 1999). Her pil, bir pozitif elektrot (anot) ve bir negatif elektrot (katot) ile birlikte bir sıvı, macun veya katı elektrolitten oluşan bir veya daha fazla elektrokimyasal hücre içerir. Deşarj sırasında, iki elektrotta, harici bir devre boyunca bir elektron akışı oluşturan elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Reaksiyonlar tersine çevrilebilir ve elektrotlar boyunca harici bir voltaj uygulanarak pilin yeniden şarj edilmesini sağlar.

Piller, yakıt esnekliği, çevresel faydalar ve kamu hizmetleri için önemli işletme faydaları sundukları için elektrik enerjisi depolama uygulamaları için çok uygundur. Yükteki değişikliklere hızlı bir şekilde yanıt verebilirler ve birlikte üretilen ve/veya üçüncü taraf gücü kabul ederek sistem kararlılığını artırırlar. Ek olarak, piller düşük bekleme kayıplarına ve yüksek enerji verimliliğine (%60-95) sahiptir.

İkincil piller, kısa teslim süreleri ve modüler teknoloji ile üretilir ve uygun bir şekilde konumlandırılabilir. Bununla birlikte, büyük ölçekli yardımcı pil depolama, düşük enerji yoğunlukları, küçük güç kapasitesi, yüksek bakım maliyetleri, kısa çevrim ömrü ve sınırlı deşarj kapasitesi nedeniyle sınırlandırılmıştır. Ayrıca pillerin çoğu zehirli maddeler içerir.

Bu nedenle, kontrolsüz pil imhasının ekolojik etkisini her zaman hesaba katmak önemlidir (Dti Report, 2004). Kurşun-asit, nikel-kadmiyum, sodyum-kükürt, sodyum-nikel klorür ve lityum-iyon piller, kullanımda olan veya şebeke ölçeğinde pil enerji depolama uygulamaları için potansiyel olarak uygun olan pillere örnektir (Karpinski ve diğ., 1999).

2.2.1.1. Lityum-İyon

Lityum-iyon pil, tipik olarak $LiCoO_2$, $LiMO_2$, $LiNiO_2$ gibi lityumlu bir metal oksitten bir anottan ve katmanlı grafit karbondan yapılmış oluşan bir katottan oluşur (Electricity Storage, 2007; Saft Batteries, 2007). Elektrolit, organik karbonatlarda çözülmüş $LiPF_6$ gibi lityum tuzları içerir. Şarj sırasında, katottaki lityum atomları iyon haline gelir ve

elektrolit yoluyla karbon anoda geçer. Burada dış elektronlarla birleşirler ve karbon katmanları arasında lityum atomları olarak biriktirirler. Deşarj sırasında bu işlem tersine çevrilir.

Lityum-iyon pil ilk olarak 1960'larda önerilmiştir, ancak Bell Labs lityum metale alternatif olarak uygulanabilir bir grafit anot geliştirene kadar devreye alınamamıştır. Sony, 1990 yılında ilk ticari lityum-iyon pilleri üretmiştir. O zamandan beri, malzeme geliştirmedeki iyileştirmeler, enerji yoğunluğunda (75'ten 200 Wh/kg'a yükseldi) ve döngü ömründe (10.000 döngüye kadar çıktı) önemli gelişmelere yol açmıştır. Lityum-iyon piller, diğer pil teknolojilerine göre başka bir önemli avantaj sağlayan, %100'e yakın bir verimliliğe sahiptir.

Lityum-iyon piller küçük taşınabilir cihazlar pazarında popüler olmasına rağmen, büyük ölçekli uygulamalar için ölçeklendirmede zorluklar bulunmaktadır. Birincil engel, özel paketleme ve dahili aşırı şarj koruma devreleri nedeniyle yüksek maliyettir (>600 $/kWh). Japonya'daki Lithium Battery Energy Storage Technology Association, Kyushu Electric Power ve Mitsubishi Heavy Industries gibi birçok şirket, büyük enerji pazarlarını ele geçirmek için Lityum-iyon pillerin üretim maliyetini düşürmek için çalışmaktadır.

2.2.1.2. Nikel-Kadminyum

Nikel-kadmiyum piller (Ni-Cd), 100 yılı aşkın bir geçmişe sahip, en eski ve en sık kullanılan şarj edilebilir pil sistemlerinden biridir. Nikel hidroksitten yapılmış bir pozitif elektrot plakası, kadmiyum hidroksitten yapılmış bir negatif elektrot plakası, bir ayırıcı ve bir alkalin elektrolitten oluşurlar. Ni-Cd piller tipik olarak kendinden sızdırmaz bir emniyet valfi içeren bir sızdırmazlık plakasına sahip metal bir kasaya sahiptir. Ayırıcı ile ayrılan pozitif ve negatif elektrot plakaları, kasanın içinde spiral şeklinde yuvarlanır.

Nikel-kadmiyum piller, yüksek enerji yoğunlukları (50-75 Wh/kg), sağlam güvenilirlikleri ve düşük bakım gereksinimleriyle bilinirler, ancak nispeten düşük döngü ömürlerine sahiptirler (2000-2500). Bu özellikler, onları elektrikli aletler, taşınabilir cihazlar, acil durum aydınlatması, UPS, telekomünikasyon ve jeneratör çalıştırma için tercih edilen seçenek haline getirir. Ancak son yıllarda cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihaz pazarında yerini başka elektrokimyalar almıştır.

Ni-Cd pillerin ana dezavantajı, pahalı üretim süreci nedeniyle yüksek maliyetleridir (1000$/kWh). Ek olarak, toksik bir ağır metal olan kadmiyum, bertaraf sorunları yaratır. Ni-Cd piller ayrıca, yalnızca bir dizi tam deşarjdan sonra tam olarak şarj oldukları bir "bellek etkisinden" muzdariptir. Uygun pil yönetimi teknikleri bu sorunu gidermeye yardımcı olabilir. Ayrıca, Ni-Cd sistemi Golden Valley, Fairbanks, Alaska, ABD'de dünyanın en büyük ve en güçlü pilinde kullanımıyla önemli bir kabul görmüştür (McDowall J. , 2006; McDowall J. A., 2004).

2.2.1.3. Kurşun-Asit

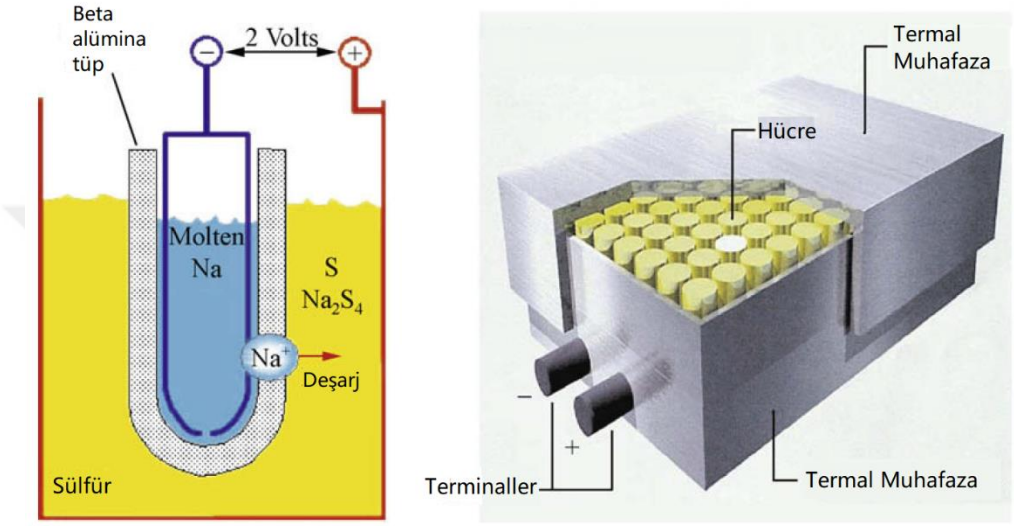
1859 yılında icat edilen kurşun asitli piller, en yaygın kullanılan şarj edilebilir elektrokimyasal cihazlardır. Yüklü durumda yaklaşık kütlece %37 (5,99 M) sülfürik asit içeren bir elektrolit içindeki kurşun metal ve kurşun oksitten yapılmış elektrotlardan oluşurlar. Boşaldığında, her iki elektrot da kurşun sülfata dönüştürülür ve elektrolit, çözünmüş sülfürik asidini kaybeder ve öncelikle su olur.

Sulu, sızdırmaz, bakım gerektirmeyen ve valf ayarlı piller dahil olmak üzere çeşitli türleri vardır. Kurşun asitli aküler düşük maliyetli (300-600 $/kWh) ve yüksek güvenilirlik ve verimliliğe (%70-90) sahipken, kısa döngü ömürleri (500-1000 döngü) ve düşük enerji nedeniyle enerji yönetimi uygulamaları sınırlı kalmıştır. Ek olarak, kurşun asitli akülerin düşük sıcaklık performansı düşüktür ve bu da bir termal yönetim sistemi gerektirir. Bu sınırlamalara rağmen, kurşun asitli aküler, BEWAG Fabrikasındaki (Berlin, Almanya) 8,5 MWh/1 saat sistemi ve Iberdrola Technology'deki 4 MWh/1 saat sistemi dahil olmak üzere birkaç ticari ve büyük ölçekli enerji yönetimi uygulamasında kullanılmıştır. En büyük sistem Chino, California'da (ABD) bulunan ve 4 saat için 10 MW nominal güce sahip 40 MWh'lik bir sistemdir (Moore & Douglas, 2006). Güç kalitesi, UPS ve bazı dönen rezerv uygulamaları için popüler bir depolama seçeneğidir. Bununla birlikte, pillerin kontrolsüz bir şekilde atılmasının ekolojik etkisi her zaman göz önünde bulundurulmalıdır (Dti Report, 2004).

2.2.1.4. Sodyum Kükürt

Şekil 2.4'de gösterilen Sodyum Kükürt (NaS) pili, sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlarda aktif maddeler olarak sıvı (erimiş) kükürt ve sodyum kullanır. Bunlar, seçici olarak pozitif

sodyum iyonlarının içinden geçmesine ve sodyum polisülfitleri oluşturmak için kükürt ile birleşmesine izin veren katı bir beta alümina seramik elektrolit ile ayrılır (Electricity Storage, 2007; NGK, 2007). Deşarj sırasında, pozitif Na^+ iyonları elektroliti geçerken, elektronlar pilin dış devresinden geçerek 2,0 V üretir. Şarj, sodyum polisülfitlerin pozitif sodyum iyonlarını elektrolit yoluyla geri salmasına ve onların elementel sodyum olarak yeniden birleşir. Batarya 300–350 °C sıcaklıkta tutulmalıdır.



Şekil 2.4. NaS Bataryası (NGK, 2007; Galloway & Dustmann, 2003).

NaS piller, yaklaşık 2500 döngülük bir döngü ömrü sergiler ve sırasıyla 150-240 W/kg ve 150-230 W/kg aralığında enerji ve güç yoğunluklarına sahiptir. %75-90 verimlilik ve 30 saniye boyunca sürekli değerlerinin altı katından fazla darbe gücü kapasitesi ile NaS piller, birleşik güç kalitesi ve tepe güç uygulamaları için ekonomik olarak uygundur.

Japonya'da NaS pil teknolojisi, Tokyo Electric Power Company'deki 6 MW/8 sa ünitesi ve 8 MW/7,25'lik bir ünite dahil olmak üzere günde 8 saatlik en yoğun güce uygun 20 MW'tan fazla depolanmış enerji biriktiren 30'dan fazla tesiste uygulanmıştır. ABD pazarında, NaS pillerin bu tür uygulamalarının uygulanabilirliği değerlendirilmektedir. American Electric Powers, Ohio'da maksimum 1,2 MW kapasiteli NaS sisteminin ilk gösterimini başlatmıştır.

NaS pillerin önemli bir dezavantajı, 300-350°C arasında değişen yüksek çalışma sıcaklığı gereksinimleridir. Bu sıcaklık talebi, pil performansını kısmen azaltan pilin depolanmış enerjisini kullanan bir ısı kaynağı gerektirir. Ek olarak, 2000 $/kW ila 350 $/kWh arasında

değişen maliyetlerle ilk sermaye maliyeti de endişe vericidir. Ancak üretim kapasitesi arttıkça bu maliyetin zaman içinde azalacağı tahmin edilmektedir.

2.2.1.5. Sodyum Nikel Klorür

Genel olarak ZEBRA pili (Galloway & Dustmann, 2003; Betard, 2007) olarak adlandırılan pil, bir tür sodyum nikel klorür pilidir. Yüksek sıcaklıklarda (300°C) çalışır ve pozitif elektrot olarak nikel klorür kullanır, soğutma gerektirmeden geniş bir sıcaklık aralığında (-40 ila +70°C) çalışmasına izin verir.

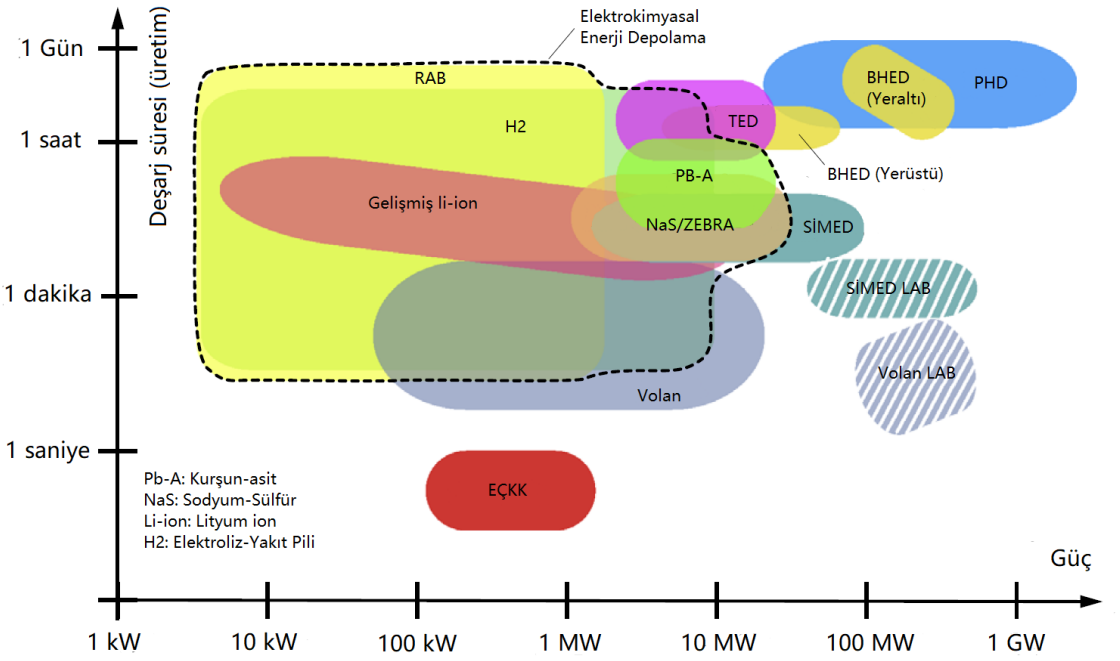
NaS pillere kıyasla ZEBRA piller, sınırlı aşırı şarj ve deşarjı tolere edebilme, daha iyi güvenlik özellikleri ve 2,58 V'luk yüksek hücre voltajı gibi bazı avantajlar sergiler. Ancak ZEBRA piller daha düşük enerji yoğunluğuna (120 Wh/kg) sahiptir ve güç yoğunluğu (150 W/kg), kurşun-asit pil teknolojisine göre hala önemli bir gelişmedir. Beta R&D (Birleşik Krallık) adlı yalnızca bir şirketin bu tür pilleri üretmesidir ve MES (İsviçre) bu teknolojiyi 1999'da satın almıştır. Beta R&D, 2003'te yönetimin satın alınmasının ardından bağımsız bir şirket haline gelmiştir. Beta R&D, hibrit elektrikli araçlar için ZEBRA pilinin yüksek güçlü bir versiyonunu, yenilenebilir enerji depolaması için yüksek enerjili bir versiyonunu ve endüstriyel uygulamalar için yük dengeleyici bir bataryayı geliştirmektedir. Son zamanlarda, yeni NATO Denizaltı Kurtarma Sisteminde ZEBRA pillerinin kullanılacağı duyurulmuştur.

2.2.2. Redoks Akış Bataryaları

Redoks akış pilleri (RAB'ler), özellikle elektrokimyasal sistemler arasında, sabit enerji depolama için yeni ve oldukça umut verici bir teknolojidir (Shigematsu, 2011; Ponce de León ve diğ., 2006). Teknoloji, ölçeklenebilirliği ve esnekliği, bağımsız güç ve enerji boyutu, yüksek şarj-deşarj verimliliği, deşarj derinliğinin yüksekliği, çabuk devreye girme ve azaltılmış çevresel etki nedeniyle çekicidir (Weber ve diğ., 2011). Bu özellikler, RAB'leri yenilenebilir kaynaklardan elektrik üretimine yardımcı olmak için ideal hale getirerek çok çeşitli çalışma güçlerine ve deşarj sürelerine izin verir (Şekil 2.5).

Akış pilleri, enerji depolama kimyasal bileşiklerinin akışkan halde olduğu ve elektrolit içinde çözündüğü iki elektrolitli bir sistem kullanır. Elektrokimyasal reaksiyonları doğrudan elektrotlar üzerinde katı bileşikler biçiminde depolayan kurşun-asit veya nikel-

kadmiyum piller gibi standart elektrokimyasal akümülatörlerin sınırlamalarının üstesinden gelirler. Bu, pillerin kapasitesini azaltan sınırlı kütleli bir sistemle sonuçlanır. Çinko-Bromür (ZnBr), Sodyum-Bromür (NaBr), Vanadyum-Bromür (VBr) ve daha yakın zamanda Sodyum Polisülfit-Bromür gibi merkezi bir element olan bromür ile kullanılan farklı elektrolit türleri vardır. Elektrokimyasal reaksiyon, hücredeki bir membrandan geçerek (yük-deşarj) tersine çevrilebilir. Çok sayıda hücreyi birleştirerek ve büyük rezervuarlar kullanarak, büyük miktarda enerji depolanabilir ve ardından rezervuarlara elektrolit pompalanarak serbest bırakılabilir (Electricity Storage, 2007).



Şekil 2.5. Enerji depolama sistemlerinin güç-süre diyagramı

Akış pilinin dikkate değer bir örneği, 2003 yılında İngiltere'de yerleşik Regenesys Technologies tarafından (15MW-120 MWh enerji depolayabilen) oluşturulmuştur. Bu pil daha sonra güncellenmiş ve vanadyum bazlı bir elektrokimyasal sistem kullanmaktadır. Sistemin elektrik depolamadaki toplam verimliliği yaklaşık %75'tir.

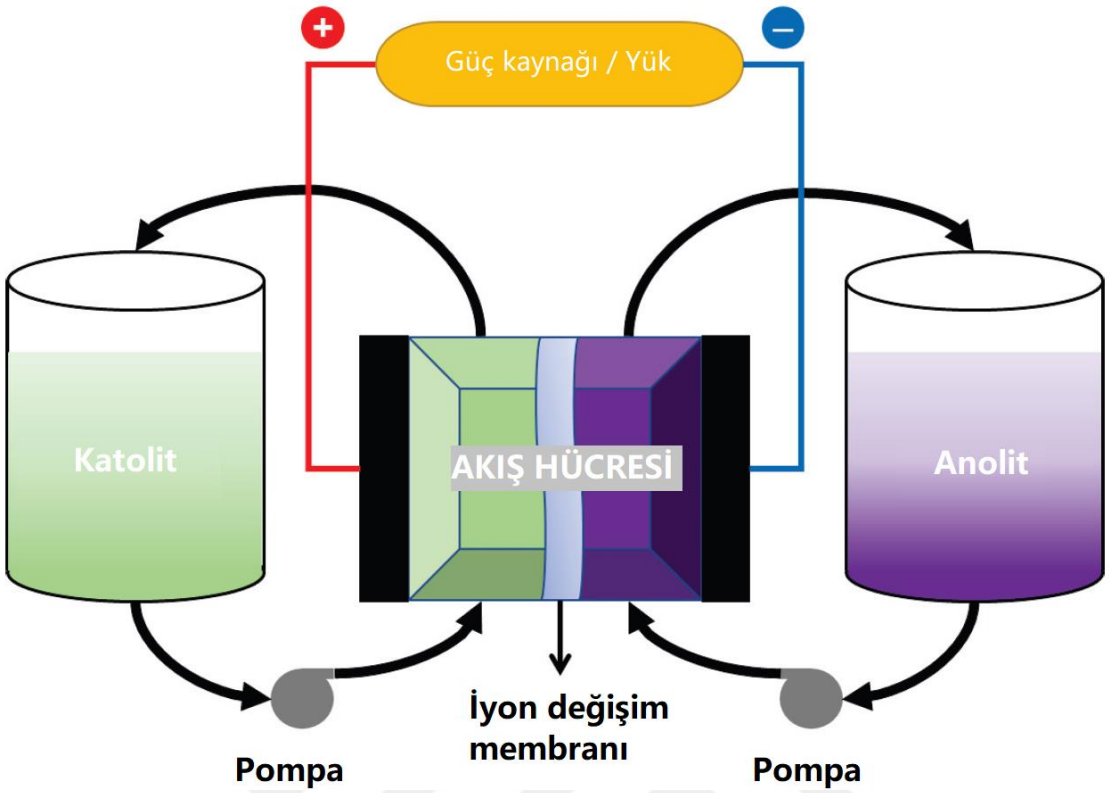
Ek elektrolit harici olarak, tipik olarak tanklarda depolanır ve reaktörün hücresi veya hücreleri içinden pompalanır. Reaksiyon tersine çevrilebilir, pilin şarj edilmesini, boşaltılmasını ve yeniden şarj edilmesini sağlar. Geleneksel pillerin aksine, akışlı piller enerjiyi elektrolit solüsyonlarında depolar (Şekil 2.6). Güç ve enerji derecelendirmeleri, kullanılan elektrolit miktarına göre belirlenen depolama kapasitesinden ve pil yığınının aktif alanına göre güç derecelendirmesinden bağımsızdır. Akış pilleri, 10 saate kadar

yüksek bir deşarj hızında sürekli olarak enerji salabilir. Akış pilleri, yakıt hücrelerinden, genellikle ağırlık ve hacim olarak çoğunluğu oluşturan elektrolitin reaktör içinden akması, yakıt hücrelerinde ise sadece elektroaktif kimyasalların reaktörden akması ile farklılık gösterir. Akış pilleri ayrıca yakıt hücrelerinden farklıdır, çünkü ilgili kimyasal reaksiyon sıklıkla tersine çevrilebilir, bu da onları genellikle ikincil piller yapar ve elektroaktif malzemeyi değiştirmeden yeniden şarj edilmelerine izin verir (Linden, 2006).

RAB'ler, diğer elektrokimyasal depolama teknolojilerinden farklı olarak, güç dönüşümünü enerji depolamadan ayırarak, bağımsız güç ve enerji boyutlandırmasına izin verir. Bu özellik, yalnızca daha büyük depolama tankları kullanılarak neredeyse sınırsız kapasiteye izin verir. Aslında, mevcut tasarımların enerji kapasitesi 10^2 ila 10^7 Wh arasında değişmektedir. RAB'ler, 4–6 saatten daha uzun depolama süreleri gerektiğinde diğer elektrokimyasal cihazlardan daha fazla avantaj sunar.

Polimer elektrolit membran yakıt pillerine benzer şekilde, MEÜ (Membran Elektrot Ünitesi), arasına bir polimerik membran yerleştirilmiş iki katalize elektrottan oluşan bir sandviç olan RAB'lerin elektrokimyasal kalbidir (Şekil 2.6). Elektrolitin elektroaktif bölgelere doğru akmasına izin vermek için elektrotlar, karbon keçe, karbon fiber kâğıt veya karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemelerle elde edilebilecek gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu malzemeler, iyi elektrot geçirgenliği ile yüksek elektrot aktif alanı arasında bir uzlaşma sağlayan %80 poroziteye izin verir (Electricity Storage, 2007).

Elektrolit akışı, hücre sıcaklığını kontrol etmek için kolayca düzenlenebilir, bu da optimum çalışma koşulları ve maksimum verimlilik sağlar (Xiong ve diğ., 2013). Şarj durumu (State-of-Charge, SoC), hücre voltajı ölçülerek kolayca izlenebilir ve hücre morfolojisini etkilemeden derin deşarjlar mümkündür. İki elektrolit ayrı tanklarda depolandığından RAB'ler kendiliğinden deşarj olmaz ve hücreler hiçbir zararlı etki olmaksızın uzun süre tamamen boşalabilir. RAB'ler, hızlı yanıt süreleri sunarak onları güç kalitesi ve enerji yönetimi hizmetleri için uygun hale getirir. Ayrıca, minimum bakım gerektiren, gerektiğinde çözeltileri değiştirerek kısa süreliğine aşırı yüklenebilir ve hızla yakıt ikmali yapılabilir. Ek olarak, pil ömrünün sonunda pil bileşenlerinin geri dönüşümü mümkündür.



Şekil 2.6. Redoks akışlı bir pilin genel şematik gösterimi

Geleneksel pillerle karşılaştırıldığında, akışlı piller çeşitli avantajlar sunar. İlk olarak, güç ve kapasite bağlantılı değildir ve herhangi bir kW/kWh kombinasyonuna izin verir. Pilin gücünü (kW) artırmak için, enerji dönüşümünün gerçekleştiği yer burası olduğundan, membranın yüzey alanı artırılmalıdır. Bu, hücrelerin boyutunu artırarak veya daha fazla hücreyi seri olarak birleştirerek elde edilebilir. Akünün kapasitesini (kWh) artırmak için elektrolitlerin (anolit ve katolit) hacmi artırılmalıdır. Akış pillerinin özelliği hem membran yüzey alanının hem de elektrolit hacminin bağımsız olarak boyutlandırılabilmesidir. İkinci olarak, bir akış pilinin ömrü deşarj derinliğinden bağımsızdır ve pil kapasitesinin tamamının (kWh) ömrünü etkilemeden kullanılmasına izin verir. Üçüncüsü, akışlı pillerin kendi kendine boşalması ihmal edilebilir düzeydedir ve bu da onların şarj durumlarını uzun süreler boyunca korumalarını sağlar. Son olarak, sürekli elektrokimyasal reaksiyonlar elektroliti bozmaz, bu da bataryanın kullanım ömrü boyunca depolama kapasitesi kaybının ihmal edilebilir düzeyde olduğu anlamına gelir. Akış pili teknolojisinin 10.000'den fazla döngü ömrüne sahip olduğu kanıtlanmıştır (Sebastian ve diğ., 2015; Elestor, 2022).

RAB'lerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu diğer teknolojilerden daha düşüktür ve bu da onları mobil uygulamalar için uygun hale getirmez. Sonuç olarak, hücre aktif alanları ve membranları nispeten büyüktür ve elektrotlar içindeki elektrokimyasal aktivite bölgelerine doğru akan yüksek çapraz çözelti gradyanlarıyla sonuçlanır. Bu, tek tip maksimum akım yoğunluğu ile elde edilebilen maksimum teorik değerlere göre ortalama akım yoğunluğunda ve nominal akımda bir azalmaya neden olur. Ek olarak, elektrolitler iletkendir ve dağıtım ve akış kanalları boyunca şönt akımlar oluşabilir, bu da ek kayıplara ve elektrik veriminin düşmesine neden olur. 35-15°C arasındaki çözelti çökelmesini önlemek için elektrolit sıcaklığının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekir ve bu amaç için özel olarak tasarlanmış ısı/sıcaklık kontrol sistemlerini gerektirir (Skyllas-Kazacos ve diğ., 2011; Xiong ve diğ., 2013).

Redoks akışlı pillerin ana dezavantajı, tasarımlarını daha karmaşık hale getiren ve depolama tankları, pompalar, muhafaza ve aşırı şarj koruma devresi gibi yardımcı parçalar gerektiren katı malzemeler yerine akan ortam kullanımına bağlı olarak düşük enerji yoğunluklarıdır. Redoks akışlı piller, sabit-büyük ölçekli elektrik depolaması için daha uygundur ve pillerden ziyade makineler olarak kabul edilir. Halihazırda, piyasada tamamen vanadyum akışlı pil, demir-krom akışlı pil, çinko-bromür akışlı pil ve hidrojen-bromür akışlı pil dahil olmak üzere birkaç ticari redoks akışlı pil sistemi bulunmaktadır (Hugo Y. A., 2020).

2.2.2.1. Vanadyum

Tamamen vanadyum akışlı pil (VAB), iki redoks çifti oluşturmak için vanadyum iyonlarının dört farklı oksidasyon durumunu kullanır: katottaki V_4^+/V_5^+ redoks çifti ve V_2^+/V_3^+ redoks anotta çift. Vanadyum iyonları bir sülfürik asit solüsyonunda çözünür ve iki yarım hücre bir iyon değişim membranı ile ayrılır. İyon değişim membranı, elektronötralite elde etmek için deşarj ve şarj sırasında iyon taşınmasını kolaylaştırır. Hücre voltajı 1,4–1,6 V'tur ve verimlilik %85'e kadar çıkabilir (Chen ve diğ., 2009).

Genel şarj ve deşarj reaksiyonları Denklem (2.1) deki gibidir (Leung ve diğ., 2012);

$$VO^{2+} + V^{3+} + H_2O \overset{Sarj/deşarj}{\Longleftrightarrow} VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+, \qquad E_{0,cell} = 1{,}26\,V \tag{2.1}$$

VAB, en olgun redoks akış pilidir. VAB teknolojisi ilk olarak 1980'lerin başında Avustralya'daki New South Wales Üniversitesi'nde (UNSW) geliştirilmiştir. Temel patentler 1998'de Avustralyalı Pinnacle VAB tarafından satın alınmış ve daha sonra bunları Sumitomo Electric Industries ve VRB Power Systems'a lisanslanmıştır. Sumitomo Electric Industries, diğerlerinin yanı sıra Japonya'da Kwansei Gakuin Üniversitesi için 500 kW, 10 saate (5 MWh) kadar VAB depoları kurmuştur. Sumitomo Electric Industries, VAB'yi güç kalitesi uygulamaları (3 MW, 1,5 s) için de uygularken, Tottori Sanyo Electric bunu sistemlerinde kullanmıştır.

VAB teknolojisi, elektrik hizmetleri ve endüstriyel sektörlerdeki çeşitli enerji depolama uygulamaları için çok yönlü bir çözümdür. İyileştirilmiş güç kalitesi, UPS'ler, tepe noktası gücü ve yenilenebilir enerji sistemleriyle entegrasyon gibi avantajlar sunarak arz güvenliğini artırır. Enerji yoğunluğu nispeten düşük olmasına rağmen, sabit uygulamalarda umut verici sonuçlar göstermiştir. Bununla birlikte, vanadyum elektrolitinin maliyetleri yüksektir ve özellikle çelik endüstrisi tarafından talep çok fazladır. Bu nedenle, mevcut maliyeti kWh başına 0,39 $'dır (Jülch, 2016), ancak yenilik ve vanadyum kiralama planları nedeniyle kWh başına 0,13 $'a düşmesi beklenmektedir (Jülch, 2016). Ancak, maliyetteki mevcut dalgalanma nedeniyle, yaygın sistem dağıtımı zor olabilir.

2.2.2.2. Çinko-Bromür

Çinko-bromür akış pili, yalnızca katot akan bir ortam içerdiğinden hibrit bir redoks akış pilidir. Pil ömrünün sonunda pil parçalarının geri dönüştürülmesi mümkün olsa da çinko-bromür akışlı pil, ayrılmış güç ve kapasite, teorik olarak sınırsız ömür ve etkileri aşırı şarj ve derin şarj gibi genel olarak redoks akışlı pillerin tam yararına veya esnekliğine sahip değildir. Şarj modunda, çinko iyonları çinko plaka üzerinde biriktirilirken, bromür iyonları broma indirgenir. Ters reaksiyon deşarj modunda gerçekleşir ve her hücrede 1,85 V'luk bir potansiyel üretir.

Genel şarj ve deşarj reaksiyonları Denklem (2.2) de verilmiştir (Leung ve diğ., 2012);

$$2Br^- + Zn^{2+} \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} Br_{2(aq)} + Zn_{(s)} \quad E_{0,cell} = 1{,}85\ V \tag{2.2}$$

Çinko-bromür akışlı pillerin düşük maliyetli ve bol malzemeli olması, yüksek reaksiyon kinetiği ile birlikte ana avantajlarıdır. Bununla birlikte, çinko katı halde olduğundan, sürekli olarak sistemin ömrünü kısaltan dendrit oluşumlarından muzdariptir. Ayrıca, sistem sulu çinko, bromür ve brom elektrolit sirkülasyonu için üç pompa gerektirir (Díaz-González ve diğ., 2012). ZnBr pil, yenilenebilir enerji depolama, pik güç ve şebeke stabilizasyonu gibi yüksek güç ve uzun çevrim ömrü gerektiren uygulamalar için uygundur.

2.2.2.3. Polisülfür Bromür

Polisülfür/Bromür (PSB) pili, $3NaBr + Na_2S_4 \longrightarrow 2Na_2S_2 + NaBr_3$ denkleminde gösterildiği gibi, iki tuz çözeltisi elektroliti, yani sodyum bromür ve sodyum polisülfit arasında tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon kullanır. Pil hücreleri, yalnızca pozitif sodyum iyonlarının geçmesine izin vererek membran boyunca yaklaşık 1,5 V'luk bir voltaj oluşturan bir polimer membranla ayrılmış PSB elektrolitleri içerir. İstenilen voltaj ve akım seviyelerine ulaşmak için hücreler elektriksel olarak seri ve paralel olarak bağlanır. Pilin net verimi yaklaşık %75'tir ve oda sıcaklığında çalışır. Laboratuvarda test edilmiş ve Birleşik Krallık'ta çoklu kW ölçeğinde kanıtlanmıştır. Regenesys Technologies, Birleşik Krallık'taki Innogy's Little Barford Elektrik Santrali'nde 120 MWh, 15 MW'lık bir enerji depolama tesisi inşa edilmekte ve Columbus'taki Tennessee Valley Authority'de (TVA) tekrar kullanılmayan 12 MW ve 120 MWh kapasiteli ikinci bir gösteri tesisi inşa etmektedir.

2.2.2.4. Demir-Krom

Demir-krom akış bataryası, anot tarafında kromik/krom redoks çiftine ve katot tarafında ferrik/demir redoks çiftine dayanır. Her ikisi de bir hidroklorik asit elektrolitinde çözülür. Şarj modunda, krom, anot tarafında kroma indirgenirken, ferrik, katot tarafında demire oksitlenir. Bu, deşarj modunda tam tersidir. Genel şarj ve deşarj reaksiyonları Denklem (2.3) deki gibidir (Leung ve diğ., 2012);

$$Fe^{2+} + Cr^{3+} \overset{Şarj/deşarj}{\Longleftrightarrow} Fe^{3+} + Cr^{2+} \qquad E_{0,cell} = 1{,}18\ V \tag{2.3}$$

Genel olarak, demir-krom akışlı pil, aktif reaktanların mevcudiyeti ve maliyeti açısından bir avantaja sahiptir. Bununla birlikte, membran geçişi bir zorluktur ve demir-krom elektrolitinin enerji yoğunluğu düşüktür (yaklaşık 10 Wh/kg) [19]. Ancak yine de demir-krom akışlı pilin maliyeti kWh başına 0,19 ABD doları olacağı tahmin edilmektedir (Jülch, 2016).

2.2.2.5. Hidrojen-Bromür

Demir-krom, tüm-vanadyum ve sodyum-polisülfit RAB'lara (Weber ve diğ., 2011; Soloveichik, 2011; de Leon ve diğ., 2006; Nguyen & Savinell, 2010; Skyllas-Kazacos ve diğ., 2011) bir alternatif, hidrojen/bromür rejeneratif yakıt hücresidir. Bu seçenek, hızlı hidrojen ve bromür elektrokimyasal oksidasyon/indirgeme kinetiklerine, bol ve ucuz reaktanlara (örneğin, Hidrojen bromür için kg başına 1-3 $) ve yüksek şarj-deşarj verimliliğine (Kreutzer ve diğ., 2012; Cho ve diğ., 2012) sahiptir.

HBAB'ler veya hidrojen-bromür akışlı bataryalar, yüksek kinetikleri ve düşük maliyetli reaktanları nedeniyle umut verici bir elektrokimyasal depolama teknolojisidir. Tek bir HBAB hücresinde 1,4 W/cm^2 pik güç, %90 pik enerji verimliliği ve 0,9 A/cm^2'de %93 enerji kullanımı ile yüksek performans elde edebilirler. Ek olarak, bu sistemin aktif malzemeleri boldur ve bu da 20 $/kWh'den daha düşük maliyetlere yol açar. Bu çalışmanın odak noktası, elektriği depolamak ve elektriksel dengeyi sağlamak için anotta bir H_2/H^+ redoks çifti ve katotta bir Br_2/Br^- redoks çifti kullanan HBAB'lerdir. Deşarj sırasında, protonlar membrandan katoda hareket eder ve şarj sırasında elektronötralite elde etmek için anoda hareket ederler. Elektrokimyasal reaksiyonların itici gücü, hidrojen ve bromür arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır.

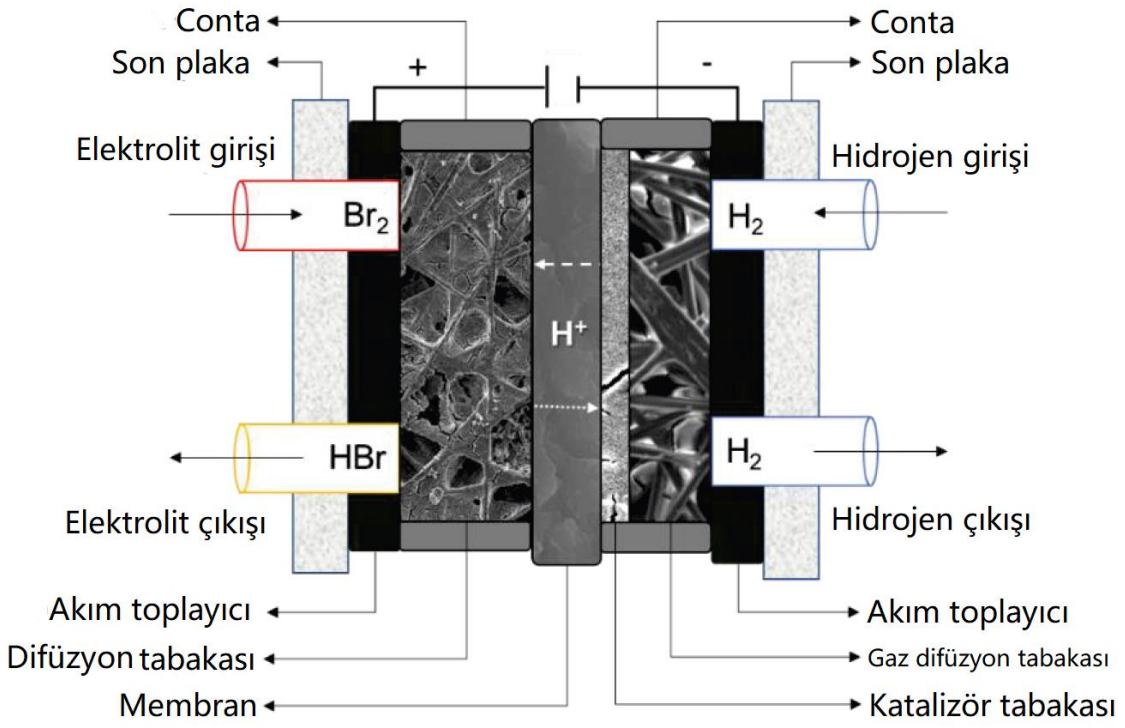
25 °C'de deşarj modunda hücre başına standart açık devre voltajı 1,098 V'tur ve redoks reaksiyonları Denklem (2.4) de katot yarı reaksiyonu, Denklem (2.5) de anot yarı reaksiyonu ve Denklem (2.6) toplam reaksiyon olarak verilmiştir (Yeo & Chin, 1980);

Katot: $Br_{2(aq)} + 2e^- \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} 2Br^-, \qquad E_0^- = -1{,}098\ V\ vs\ SHP$ (2.4)

Anot: $H_2 \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} 2H^+ + 2e^- \qquad E_0^+ = 0\ V\ vs\ SHP$ (2.5)

Toplam: $H_2 + Br_{2(aq)} \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} 2HBr_{(aq)}$ $\qquad E_{0,cell} = 1{,}098\,V$ (2.6)

Genel olarak, Hidrojen/Bromür RAB hücre yapısı şunlardan oluşur (şekil 2.7):



Şekil 2.7. Bileşen makro yapısıyla Hidrojen/Bromür RAB hücresinin şematik gösterimi

- Uç plakaları: Uç plakalar, HBAB hücresine veya yığına destek ve sıkıştırma sağlamak için yüksek sertliğe ve mekanik güce sahip olmalıdır. Ayrıca korozyona ve bromür buharına karşı belirli bir dayanıma sahip olmalıdırlar.
- Akım toplayıcılar: Akım toplayıcı, elektronların kaynak veya yüke ve kaynaktan transferi için kanal görevi görür. Akım toplayıcıların aşındırıcı bromür ve asidik hidrobromik asit varlığında kimyasal kararlılık göstermesi zorunludur. Tipik olarak, akım toplayıcıları için malzeme olarak grafit plakalar kullanılır. Optimum akış dağılımını ve kütle transferini desteklemek için akış alanı grafit plakaların içine dahil edilebilir.
- Sıvı difüzyon tabakası: Sıvı difüzyon tabakası (SDT), sıvı elektroliti matris boyunca eşit şekilde dağıtma, reaksiyonları kolaylaştırma, elektronları iletme ve gaz tarafından gelen basınca dayanma kapasitesi arasında bir denge kurmalıdır. Sıvı dağılımı bile basınç düşüşü, parazitik kayıplar ve konsantrasyon polarizasyonu gibi kütle taşıma kayıplarına göre değerlendirilir. Destekleyici reaksiyonlar ve iletken elektronlar,

yüzey alanı ve kütle direnci açısından değerlendirilir. Yaygın olarak kullanılan SDT malzemeleri karbon kâğıdı, karbon bezi ve karbon keçedir. Karbon malzemeleri akış alanlarıyla birleştirmek, basınç düşüşü ve sıkıştırma modülü arasındaki dengeyi artırabilir.

- Katyon değişim membranı: Membran, anot ve katot arasında proton taşınmasını kolaylaştırırken, elektrolit çözeltisi ile hidrojen gazı arasında bir ayırıcı görevi görür. Bromür redoks çiftinin yüksek kinetiğine ve hidrojen oksidasyon/evrim reaksiyonlarına ayak uydurmak için, membranın yüksek proton iletkenliği sergilemesi gerekir (Cho ve diğ., 2014). Bununla birlikte, hidrojenin elektrolit tarafına geçerek kapasite kaybına neden olmasını ve asil metal katalizörü aşındırarak ömrünü azaltabilen bromür türlerinin hidrojen tarafına geçmesini önlemek için protonlara karşı yüksek seçiciliğe sahip olması gerekir. İyon değişim membranlarının geliştirilmesindeki zorluk, iletkenlik ve seçicilik arasında bir denge kurmaktır. Membran iletkenliği-seçiciliğinin optimizasyonu esas olmakla birlikte, sistemin kullanım ömrü depolama maliyetini önemli ölçüde etkilediğinden, HBAB uygulamalarında seçicilikten taviz verilemez (Singh & McFarland, 2015).
- Katalizör katmanı: Hidrojen oksidasyon/evrim reaksiyonlarını kolaylaştıran membranla temas halinde olan tabakaya katalizör tabakası denir. Hidrojen oksidasyon/evrim reaksiyonları için en yaygın kullanılan katalizör, karbon karası üzerine platindir. Bununla birlikte, bu katalizör, temel bromür veya tribromür türleri dahil olmak üzere bromür türlerine karşı hassastır. Cho ve ark. göre (Cho ve diğ., 2013), bromür türlerinin varlığında platinin çözünme hızı, havada hidrojen varlığında olduğundan 10-40 kat daha fazladır. Amaç, hidrojen oksidasyon/evrim reaksiyonları için bromür türlerinin mevcudiyetinde iyi performans gösteren oldukça dirençli bir katalizör yaratmaktır.
- Gaz difüzyon tabakası (GDT): GDT, katalizör katmanına verimli hidrojen kütlesi aktarımı sağlamak ve çapraz sıvıyı hidrojen tarafından dışarı atmak için hidrofobikliğe ve kademeli gözenekliliğe sahip olmalıdır. Mikro gözenekli bir tabakaya ve hidrofobik özelliklere sahip gözenekli karbon malzemeler bu özellikleri sağlayabilir. Ayrıca, GDT ayrıca mükemmel elektriksel iletkenlik sergilemelidir.

Uygun maliyetli operasyon elde etmek için, HBAB'nin farklı bileşenleri, farklı ve bazen zıt özellikleri dikkate alınarak tasarlanmalı ve optimize edilmelidir. Membran seçiciliği

ve katalizör dayanıklılığı minimum 10 yıllık çalışmayı sağlamalıdır, membran iletkenliği ve katalizör kinetiği ise en az 0,3 $\Omega \cdot cm^2$, tercihen 0,2 $\Omega \cdot cm^2$'lik bir HBAB yığın direncine yol açmalıdır.

Hidrojen/Bromür sistemi, hızlı kinetiği, sulu hidrobromik asitte bromun yüksek çözünürlüğü ve su elektrolizinden kaçınma kabiliyeti nedeniyle diğer redoks kimyalarına göre avantajlıdır. Uygun elektrotların ve membranların yüksek maliyeti, hidrojen elektrotundaki platin katalizörün bromür tarafından olası zehirlenmesi ve sulu Hidrojen Bromür/Bromür çözeltisinin aşındırıcılığı nedeniyle dezavantajlıdır.

Çalışma sırasında, oda sıcaklığında ve basınçta sırasıyla gaz ve sıvı halde bulunan hidrojen gazı ve Hidrojen Bromür/Bromür sulu çözeltisi her bir akış alanından sürekli olarak pompalanır. Reaktanların aktığı yön, reaksiyonların yönünü etkilemez. Böylece, çözelti ve gaz akımları, pilin şarj olmasına veya boşalmasına bakılmaksızın sürekli olarak aynı yönde pompalanabilir. Akışın yönü, uygulanan voltaj ile pilin şarj mı yoksa deşarj mı olduğunu belirleyen açık devre potansiyeli arasındaki farka bağlıdır.

Hidrojen ve Hidrojen Bromür/Bromür sulu çözeltisi, ilgili akış alanlarından sürekli olarak pompalanırken ve voltaj uygulanmadığında, akım toplayıcıları arasında açık devre potansiyeli ölçülür. Standart elektrokimyasal potansiyel (E^0), 25 °C sıcaklık, sulu türler için 1 M konsantrasyon, saf türler için 1 aktivite ve gazlı türler için 1 atm basınç içeren standart koşullardaki bir redoks çiftinin açık devre potansiyelidir. Açık devre potansiyeli, Denklem (2.7) kullanılarak standart konsantrasyon koşullarından ayarlanabilir;

$$E = E^0 + \frac{R_{gaz} \cdot T}{2.F} ln \left[\frac{a_{Br_2} \cdot P.H_2}{(a_{H^+})^2 . (a_{Br^-})^2} \right] \quad (2.7)$$

Burada, R_{gaz} evrensel gaz sabiti (J/mol.K), T sıcaklık (K), F Faraday sabiti (C/mol), P_{H2} hidrojenin kısmi basıncı (Pa) ve a_{Br_2}, a_{H^+} ve a_{Br^-} türün faaliyetleridir.

Sıcaklık değişimlerini hesaba katmak için Denklem (2.8) kullanılmalıdır;

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{2.F} \quad (2.8)$$

Elektrik talebinin yüksek olduğu dönemlerde, pilin terminallerine uygulanan voltaj, elektrik yüküne güç sağlamak için pilden elektrik enerjisinin aktarılmasına izin veren açık devre potansiyelinden daha düşüktür. Anotta hidrojen, elektrot içindeki katalizör yüzeyinde oksidasyona uğrayarak hidronyum iyonlarının ve elektronların üretilmesine neden olur (Denklem (2.9));

$$H_2 \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} 2H^+ + 2e^- \quad E^0 = 0\,V \tag{2.9}$$

Pozitif yüklü hidronyum iyonları membran boyunca bromür elektroduna doğru hareket ederken, elektronlar karbon desteği, akış alanı ve akım toplayıcı yoluyla elektrik işi yaptıkları harici bir devreye doğru hareket eder. Elektronlar daha sonra bromür tarafındaki akım toplayıcıya giderler ve karbon elektrot substratından ve akış alanından geçerek bromür üretmek için bromürü indirgedikleri katalizör bölgesine giderler (Denklem (2.10));

$$Br_2 + 2e^- \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} 2Br^- \quad E^0 = 1{,}09\,V \tag{2.10}$$

Deşarj sırasında, pilin voltajı açık devre potansiyelinden daha düşüktür ve aşağıdaki soldan sağa reaksiyonda gösterildiği gibi hidrojen ve bromürün reaksiyona girmesine ve hidrobromik asit ve elektrik enerjisi üretmesine izin verir. Anotta üretilen hidronyum iyonları, membrandan katoda geçer ve burada bromür iyonları ile birleşerek hidrobromik asit oluşturur. Bu arada, elektronlar karbon desteği, akış alanı ve akım toplayıcı aracılığıyla anottan katoda akar ve elektrik işi üretir. Şarj sırasında, pil terminallerine uygulanan voltaj açık devre potansiyelinden daha yüksektir, bu da Denklem (2.11) de sağdan sola reaksiyonda gösterildiği gibi reaksiyonların ters yönde gerçekleşmesine ve hidrobromik asidi tekrar hidrojen ve bromüre dönüştürmesine neden olur;

$$H_2 + Br_2 \overset{Şarj/Deşarj}{\Longleftrightarrow} 2HBr + elektrik\ enerjisi \quad E^0 = 1{,}09\,V \tag{2.11}$$

Diyagramda gösterildiği gibi, bu, her elektrot için yalnızca bir tank gerektiren ve konsantrasyonda sürekli değişikliklere neden olan bağımsız bir sistemdir. Deşarj sırasında tanktaki hidrojen miktarı azalacak, şarj sırasında ise yeniden doldurulacak ve başka türler bulunmamalıdır. Bununla birlikte, bir miktar su, bromür geçişi olabilir, bu nedenle, tek fazlı bir akışı sürdürmek için sıvıyı hidrojen akışından çıkarmak için bir su

tutucu kullanılabilir. Hidrojen Bromür/Bromür sulu çözeltisi, deşarj sırasında Hidrojen Bromür açısından zenginleşir ve bromür açısından tükenir. Şarj sırasında ise, bromür açısından zenginleşir ve hidrojen bromür açısından tükenir. Denge oluşturmak ve bir voltaj elde etmek için her türden küçük bir miktar gerekir, ancak çok yüksek bir Bromür/Hidrojen Bromür oranına sahip olmak çözünürlük sorunlarına neden olabilir.

Katyon değişim membranı, elektrotlar arasında bir kısa devreyi önlemek ve hidrojenin bromür tarafına ve bromür iyonları ile bromürün hidrojen elektroduna geçişini en aza indirirken, hidronyum iyon göçünün şarj ve deşarj reaksiyonlarını tamamlamasını sağlamak için kullanılır. Etkinliğine rağmen hiçbir membran tamamen verimli değildir ve bromür Nafyon'a nüfuz edebilir. Çalışma sırasında bromür hidrojen elektroduna geçerse, bromite indirgenebilir, platin üzerine adsorbe olabilir, hidrojen adsorpsiyonunun bağ enerjisini azaltabilir, elektrodu zehirleyebilir ve hatta doğrudan hidrojenle reaksiyona girerek kendi kendine deşarja yol açabilir. Hidronyum iyonu, bromür elektrotundan hidrojen elektroduna su (brom ve/veya bromür ile) taşıdığında, deşarj sırasında brom veya bromür geçişi daha olasıdır. Hidrojen küçük bir molekül olmasına ve muhtemelen bromür elektroduna geçerek açık devre potansiyelini düşürmesine ve potansiyel olarak bromla doğrudan reaksiyona girmesine rağmen, hidrojen elektroduna brom veya brom geçişi, zehirlenme etkisinden dolayı hücre performansına daha zararlıdır.

Bu sistem, brom ve hidrobromik asidin yüksek aşındırıcılığı dahil olmak üzere başka zorluklarla karşı karşıyadır. Platin, iridyum, tantal ve teflon gibi bu sistemin korozyonuna direnen malzemeler genellikle maliyetlidir (Kreutzer H. M., 2012).

Hidrojen ve brom kinetiğinin oranı çok yüksektir, ancak hidrojen oksidasyonu için pahalı asil metal katalizörleri gerekirken, nispeten ucuz olan grafit, hızlı brom indirgemesi ve evrimi için kullanılabilir (Ridgway ve diğ., 2011). Hücredeki direnç esas olarak kütle transfer sınırlamaları ve membran içindeki iyonik taşıma direncinden kaynaklanmaktadır (Barna ve diğ., 1984; Savinell & Fritts, 1986).

Brom oda sıcaklığında bir sıvıdır, dolayısıyla molar yoğunluğu oksijen gibi bir gaz oksidandan çok daha yüksektir, bu da yalnızca hidrojen tarafı için yüksek basınçlı depolama sistemlerini gerektirir. Tüm gaz fazlı hidrojen-brom akışlı pil, kütle transferini artırarak akımı artırabilse de açık devre potansiyeli daha düşüktür ve gaz halindeki bromla

ilgili malzeme ve güvenlik sorunları, sıvı sisteme göre daha önemli olmaktadır. Akış pillerinde, elektrotlar inerttir ve yalnızca enerji dönüşümü için yer olarak işlev görür. Reaktanlar harici olarak depolanır ve güç dönüştürme cihazı aracılığıyla pompalanır, bu da reaktanların kolayca değiştirilmesine ve yüksek deşarj ve şarj oranlarına izin verir (Nguyen & Savinell, 2010). Bu, elektrotların hem yakıt hem de enerji dönüşüm bölgesi olduğu ve deşarj ve şarj döngüleri sırasında önemli fiziksel ve kimyasal değişikliklere neden olan ikincil pillere göre belirgin bir avantajdır. İnert elektrotlar ayrıca güç yoğunluğunun ve enerji yoğunluğunun ayrılmasına izin verir ve yüksek oranda deşarj ve şarjı kolaylaştırır. Hidrobromik asidin hidrojen ve brom kullanarak elektrokimyasal üretimi, mevcut termal üretim yolundan daha verimlidir ve aynı anda güç üretebilir (Livshits ve diğ., 2006).

Hidrojen/Bromür akışlı pillerin birincil avantajı, enerji sisteminin belirli bir uygulamanın ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde özelleştirilmesine olanak tanıyan güç ve enerji derecelendirmelerinin ayrılmasında yatmaktadır. Güç çıkışı yığındaki hücre sayısı ile aktif membran ve elektrot alanı tarafından belirlenirken, enerji depolama kapasitesi, hidrojen ve elektrolit tanklarının hacimleri tarafından belirlenir. Güç ve enerji derecelendirmelerinin ayrılması, yan reaksiyonlar olmadığı ve reaktanlar ayrı tutulduğu için nispeten düşük kendi kendine deşarj enerji kayıpları anlamına gelir (Darling ve diğ., 2016).

Ayrıca, Hidrojen/Bromür akışlı pillerde yer alan kimyasal reaksiyon neredeyse tamamen geri dönüşümlüdür ve hücreler derin deşarjdan etkilenmezler, bu da bozulma yaşamadıkları ve tipik olarak li-iyon pillerden daha uzun hizmet ömrüne sahip oldukları anlamına gelir. Bu piller ayrıca hızlı şarj ve deşarj sağlayarak çok kısa tepki süreleri sağlar. Ek olarak, elektrolit akışını kontrol ederek sıcaklık regülasyonu sağlanabilir ve bu sistemlerin en yüksek verimlilikte çalışmasına izin verilir. Son olarak, Hidrojen/Bromür hücreleri yüksek güç yoğunluğuna (>10 kW/m^2) sahip olup, diğer akışlı pil teknolojilerine göre daha az hücre yüzey alanı gerektirir ve bu da maliyet etkinliğini artırır (Darling ve diğ., 2016).

Hidrojen-bromür sistemlerinde kullanılan malzemelerin uyumluluğu, her iki maddenin de aşındırıcı doğasından dolayı sınırlıdır. Islak bromür için, sistem bileşenleri ve depolama tankları yalnızca cam, cam astarlı metaller, tantal, teflon, Kalrez, Halar, Kynar

(floropolimerler), grafit, grafit keçeler ve RVC gibi karbon malzemelerden yapılabilir. %48 (ağırlık/ağırlık) hidrojen bromür çözeltileri için borular, pompalar ve valfler, FRP-Derakane 470 veya 411, teflon, Kynar, yüksek yoğunluklu polietilen veya polipropilen ile astarlanmış karbon çeliğinden yapılabilir. Viton, Kalrez, etilen propilen dien monomer (EPDM), neopren, yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen, Teflon, poliviniliden florür (PVDF) ve Garlock Gylon gibi floropolimerlerden yapılmış contalar ve hortumlar tatmin edicidir. %48 (ağırlık/ağırlık) hidrojen bromür çözeltilerine dayanabilen tek metaller tantal ve niyobyumdur. Polimer elektrolit membran (PEM) tipi yakıt hücrelerindeki çift kutuplu plakalar genellikle grafit ve kompozit grafitten yapılır. Kompozit yapı malzemeleri kullanılması durumunda, kullanılan bağlayıcının uyumluluğu teyit edilmelidir (Peled ve diğ., 2009).

Büyük ölçekli enerji depolaması için ekonomik olarak uygun olması için, Hidrojen/Bromür redoks akış bataryası sisteminin maliyeti ve dayanıklılığı ele alınmalıdır. Tamamen vanadyum redoks akış bataryası sistemleriyle karşılaştırıldığında maliyet avantajları olsa da bu teknolojinin uygun maliyetli olabilmesi için maliyetin düşürülmesi ve dayanıklılığın daha da artırılması gerekir. Bu çalışma, düşük maliyetli ve dayanıklı iyileştirilmiş MEÜ malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Silika ve nano fiber Nafyon/PVDF elektrospun kompozit membranlar ile poliviniliden florürden (PVDF) oluşan nano gözenekli proton iletken membranlar (NG-PİM) gibi yeni düşük maliyetli membran türleri geliştirilmiştir. Bu çalışma, çift fiber elektrospinning işleminden daha basit ve daha uygun maliyetli olan tek fiber elektrospinning işlemi yoluyla Hidrojen/Bromür akış bataryası için oldukça seçici nanofiber bazlı Nafyon/PVDF kompozit membranlar geliştirmektedir (Yarlagadda & Nguyen, 2014)..

Son olarak, bromür elektrodu maliyetli olduğu için birden fazla pahalı karbon kâğıdı katmanın kullanımın değerlendirilmesi gereklidir. Bu çalışma, karbon GDT'nin morfolojik özellikleri (gözeneklilik ve kıvrımlılık) üzerindeki etkiyi en aza indirirken aktif yüzey alanını iyileştirmek için doğrudan GDT substratları üzerinde karbon nanotüpler büyüterek sade karbon GDT'nin yüzey alanını arttırmaya çalışır (Yarlagadda & Nguyen, 2014).

2.3. Diğer Enerji Depolama Çözümleri

2.3.1. Termal Enerji Depolama

Termal Enerji Depolamanın (TED) kullanımı çeşitli uygulamalarda zaten yaygındır. TED, yüksek veya düşük sıcaklıklarda yalıtılmış kaplarda depolanan malzemelerin kullanımını içerir ve geri kazanılan ısı veya soğuk, ısı motoru çevrimleri yoluyla elektrik üretmek için kullanılır. Enerji girişi, elektrik rezistanslı ısıtma veya soğutma/kriyojenik prosedürlerle sağlanır. TED'in genel gidiş dönüş verimliliği düşükken (%30-60), ısı çevrimi verimliliği yüksektir (%70-90). TED çevre dostudur ve yenilenebilir ve ticari binalar için belirli faydaları vardır. İki tür TED sistemi vardır: enerji depolama malzemesinin çalışma sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde veya altında olmasına bağlı olarak düşük sıcaklıklı TED ve yüksek sıcaklıklı TED. Spesifik olarak, TED sistemleri endüstriyel soğutma (-18°C'nin altında), bina soğutma (0-12°C'de), bina ısıtma (25-50°C'de) ve endüstriyel ısı depolama (175°C'nin üzerinde) olarak sınıflandırılabilir (Chen ve diğ., 2009).

Termal depolama, enerjinin bir turbo-alternatöre gönderilmesini ve bunun elektrik enerjisine dönüştürülmesini geciktirmeyi içeren zaman kaydırmayı sağlamak için güneş enerjisi kulelerinde kullanılır. Yüksek güçleri, yüksek enerji kapasiteleri ve yavaş tepkileri göz önüne alındığında, termal depolama sistemleri enerji yönetimi hizmetleri sağlamak için çok uygundur (Oró ve diğ., 2012).

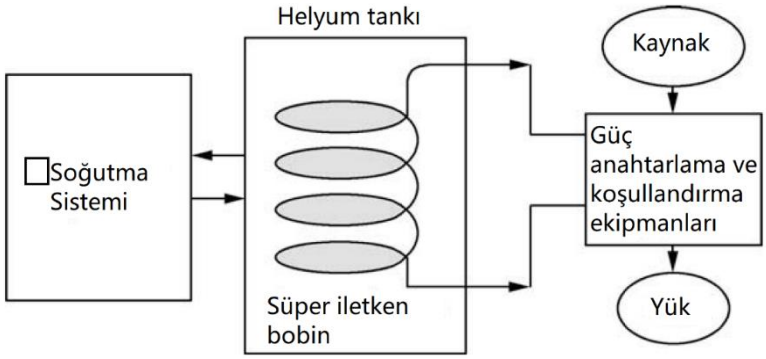
2.3.2. Süper İletken Manyetik Enerji Depolama

Süperiletken Manyetik Enerji Depolama (SMED), diğer depolama teknolojilerine kıyasla benzersiz olan, elektrik enerjisinin doğrudan elektrik akımı olarak depolanmasını sağlayan bir teknolojidir (Cheung ve diğ., 2003). SMED, elektrik enerjisini, enerji kayıplarını en aza indiren süper iletken bir malzemeden yapılmış bir süper iletken bobin boyunca dolaşan doğru elektrik akımı olarak depolar. Elektrik akımının oluşturduğu manyetik alan enerji depolamak için de kullanılır. Bobin, süper iletken durumunu korumak için sıvı helyumla doldurulmuş vakum yalıtımlı bir kriyostat içine daldırılır. Bobin tipik olarak niyobyum-titanyumdan yapılır ve soğutucu 4,2 K'de sıvı helyum veya 1,8 K'de süperakışkan helyum olabilir. SMED sistemi üç ana bileşenden oluşur: bir süper

iletken ünite, bir kriyostat sistemi (kriyojenik bir buzdolabı dahil ve vakum yalıtımlı bir kap) ve Şekil 2.8 de gösterildiği gibi bir güç dönüştürme sistemi. SMED bobininde depolanan enerji miktarı, L'nin bobinin endüktansı olduğu ve $E = 0{,}5LI^2$ formülü kullanılarak belirlenebilir. I içinden geçen akımdır.

SMED, elektrik enerjisini doğrudan elektrik akımı olarak depolamak için %97'nin üzerinde bir enerji depolama verimliliği ve birkaç milisaniyelik bir tepki süresi ile yüksek verimli bir teknolojidir ve bu da onu diğer enerji depolama sistemlerinden yalnızca kısa süreler için üstün kılar. Pillerin aksine, SMED'in deşarj oranlarına daha az bağımlılığı vardır ve bu da daha yüksek enerji çıkışı sağlar. SMED'lerin yüksek çevrim ömrü de vardır, bu da onu sürekli tam çevrim ve çalışma gerektiren uygulamalar için uygun hale getirir. Bu durum da voltaj kararlılığı ve güç kalitesi sorunları için çözümlere ihtiyaç duyan büyük endüstriyel müşteriler için faydalıdır. Saniyeler süren depolama süresiyle tipik derecelendirme 110 MW olsa da depolama süreleri dakika olan 10-100 MW aralığında daha büyük SMED sistemleri geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir (Koshizuka ve diğ., 2003).

SMED kavramı ilk olarak 1969'da Fransa'da Ferrier tarafından önerilmiştir. SMED araştırmaları ABD'de Wisconsin Üniversitesi tarafından 1971'de başlamıştır ve ilk KOBİ cihazının inşasını sağlamıştır. Ardından, 1986'da Hitachi, 1998'de ISTEC, 2000'de Wisconsin Public Service Corporation, 2005'te ACCEL Instruments GmbH gibi birçok şirketin kendi SMED sistemlerini geliştirmesiyle SMED'lerin gelişimi hızlanmıştır. Dünya çapında operasyon halinde 100 MW'tan fazla SMED birimi vardır.



Şekil 2.8. SMED sistemi (Beacon Power, 2007)

Bununla birlikte, SMED birimlerinin uygulanmasında karşılaşılan başlıca zorluklar, yüksek maliyetleri ve güçlü manyetik alanlarla ilişkili çevresel kaygılardır (Koshizuka ve diğ., 2003).

Süperiletkenler, kriyojenik koşullarda kullanılır ve öncelikle manyetik rezonans görüntüleme gibi ekipmanlar ve füzyon araştırma makinelerinde kullanılmaktadır. Şebeke uygulamaları ile ilgili olarak, SMED'ler hızlı operasyonlar, özellikle güç kalitesi hizmetleri için uygundur (Sander ve diğ., 2013; Green & Strauss, 2008). 2030-40 itibariyle (Nomura ve diğ., 2010) piyasaya sürülmesi beklenen, 10 ila 1000 MW arasında değişen en yüksek güç ile sarkma kompanzasyonu ve güç kalitesi güvencesi için sistemler geliştirilmektedir.

2.3.3. Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör

Elektrik enerjisinin depolanması doğrudan ve kelimenin tam anlamıyla bir kondansatör ile gerçekleştirilebilir. Temel bir kapasitör (Australian Greenhouse Office, 2005), iletken olmayan bir katman olan bir dielektrik ile ayrılmış iki metal plakadan oluşur. Bir plaka bir güç kaynağından doğru akımla şarj edildiğinde, karşı plakada zıt kutupta bir yük oluşur.

Geleneksel pillerle karşılaştırıldığında, kapasitörler önemli ölçüde daha hızlı şarj edilebilmekte ve yüksek verimlilikle on binlerce kez çevrilmektedir. Ancak konvansiyonel kapasitörler genellikle yaz aylarında günlük pik yükler için kilovat aralığında küçük kapasitelerle kullanılmaktadır. Konvansiyonel kapasitörlerle ilgili birincil sorun, düşük enerji yoğunluklarıdır.

Yüksek kapasite elde etmek için, dielektrik alanı artırılmalı, bu da büyük kapasitörleri kullanışsız ve çoğu zaman hantal hale getirmelidir. Bu sınırlama özellikle sabit EED uygulamalarıyla ilgilidir (Birleşik Krallık Patent No. G042226PT, 2006; Uluslararası Patent No. 096656, 2007).

Elektrokimyasal kapasitörler/süper kapasitörler son zamanlarda ilerleme kaydetmiştir ve geleneksel kapasitörlerden çok daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu sunabilirler. Geleneksel kapasitörlerin aksine, süper kapasitörler, elektrotlar arasında katı bir dielektrik yerine iki katı iletken arasında bir elektrolit çözeltisi kullanarak enerji depolar.

Elektrotlar tipik olarak gözenekli karbon gibi yüksek yüzey alanlı bir malzemeden yapılır ve 1 nm'den daha kısa bir mesafeyle ayrılır. Bu tasarım, geleneksel kapasitörlerden (10-100 s kW) (Birleşik Krallık Patent No. G042226PT, 2006; Uluslarası Patent No. 096656, 2007) çok yüksek kapasitanslara ve depolanmış enerjiye izin verir.

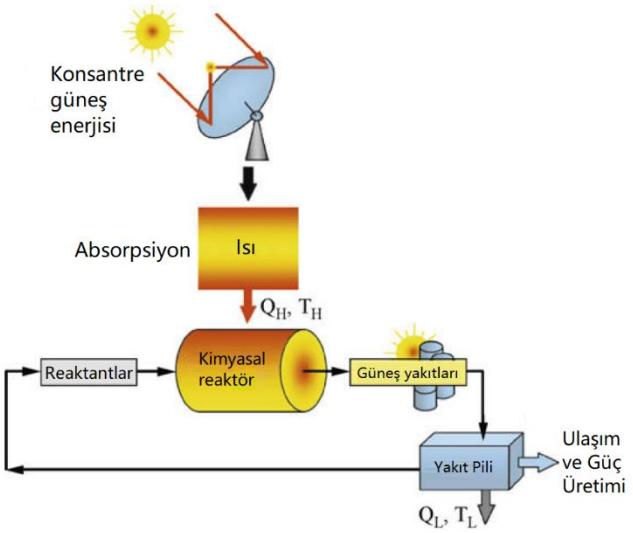
Bu avantajlara rağmen, süper kapasitörler, kısa süreler ve kendi kendine deşarj kaybı nedeniyle yüksek enerji dağılımları dahil olmak üzere volan sistemlerinin bazı dezavantajlarını paylaşır. Bu nedenle, ağırlıklı olarak geçiş ve köprüleme gibi güç kalitesi uygulamaları ve toplu taşıma sistemlerinde enerji geri kazanımı için kullanılırlar (Australian Greenhouse Office, 2005). Bununla birlikte, küçük elektrokimyasal kapasitörler iyi geliştirilmiştir ve enerji yoğunlukları 20 kWh/m^3'ün üzerinde olan daha büyük üniteler geliştirilme aşamasındadır.

SAFT (Fransa), NESS (Kore), ESMA (Rusya), PowerCache (Maxwell, ABD), ELIT (Rusya), PowerSystem Co. (Japonya) ve Chubu Electric dahil olmak üzere birçok şirket kapasitörlerin ve süper kapasitörlerin geliştirilmesinde yer almaktadır.

2.3.4. Güneş Yakıtları

Güneş enerjisi yakıtları, henüz gelişiminin ilk aşamalarında olmalarına rağmen, son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Şekil 2.9 güneş yakıtlarının prensibini göstermektedir. Güneş ışığını parabolik aynalarla yoğunlaştırarak ve alıcılar ve reaktörler kullanarak ışınımsal enerjiyi yakalayarak, elektrik üretimi için depolanabilen ve kullanıcı sahasına taşınabilen taşınabilir bir yakıt üreten endotermik kimyasal reaksiyonlar için yüksek sıcaklıkta ısı elde eder (Steinfeld ve diğ., 1998; Steinfeld, 2002; Steinfeld, 2005; Wieckert ve diğ., 2007). Güneş enerjisi yakıtı enerji girdisi elektrikle sağlanabilirken, geri kazanılan ısının bir Rankin çevrimi veya diğer ısı motoru süreçleri aracılığıyla yeniden elektriğe dönüştürülmesi nispeten düşük bir gidiş-dönüş verimliliğinden kaynaklanabilir. Güneş yakıtı yaklaşımının ana avantajları, depolamalı ve depolamasız bir güneş enerjisi sisteminin güneşten elektriğe dönüşüm verimliliğindeki değişimin sıfıra yakın olabilmesi ve depolamanın, enerji kayıpları olan bileşenleri değiştiren sistemin entegre bir parçası haline gelmesidir. Sonuç olarak, %100'e yakın "sanal depolama verimliliğine" sahip "sanal" bir elektrik depolama sistemi oluşturulur. Ayrıca, bileşenleri ikame etmek ve ısı motorunu daha yüksek bir kapasite faktöründe çalışacak şekilde küçültme yeteneği,

maliyet artışının önemsiz olabileceği anlamına gelir (Australian Greenhouse Office, 2005).



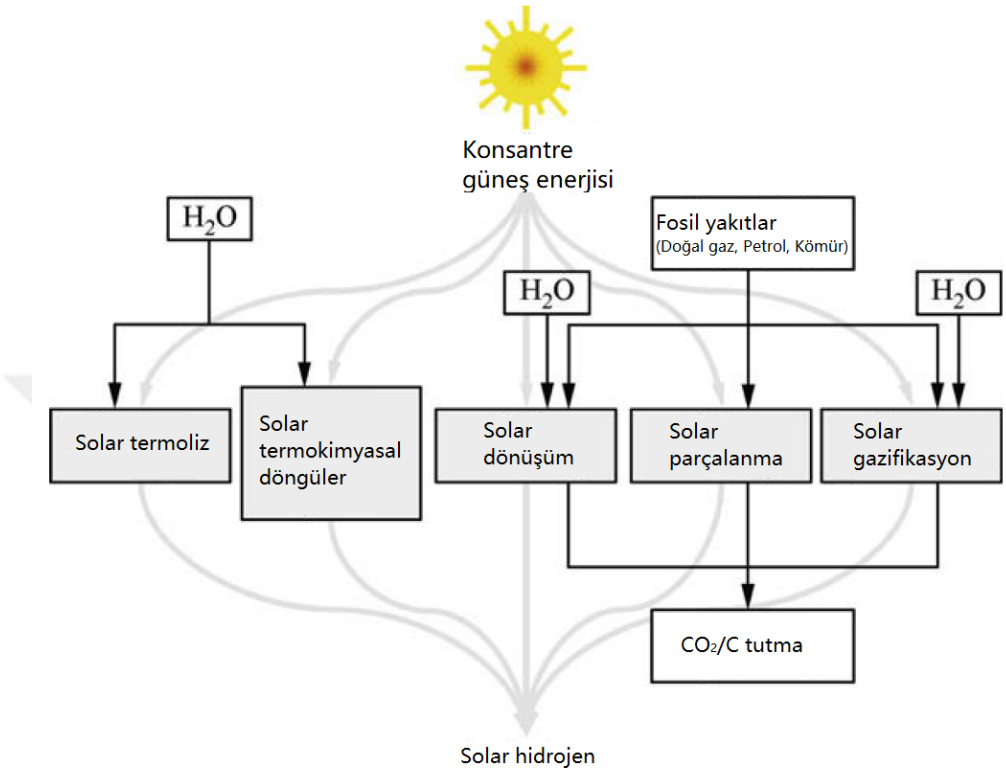
Şekil 2.9. Güneş enerjisinin güneş yakıtlarına dönüştürülmesi (Steinfeld & Meier, 2004)

Güneş enerjisinden yararlanılarak çeşitli yakıtlar üretilebilir, bunlara üç temel örnek dahildir:

(1) Solar hidrojen: Yüksek sıcaklıkta proses ısısı için enerji kaynağı olarak konsantre solar radyasyon kullanan solar hidrojen üretimi için beş termo-kimyasal yol Şekil 2.10 da gösterilmektedir. Bu rotalar, güneş termolizi ve güneş termo-kimyasal döngüleri için su, güneş kırma için fosil yakıtlar ve güneş reformu ve güneş gazlaştırma için fosil yakıtlar ve suyunun bir kombinasyonu gibi kimyasal kaynaklara dayanır (Steinfeld ve diğ., 1998; Steinfeld, 2002; Steinfeld, 2005; Wieckert ve diğ., 2007).

(2) Güneş metali: Metaller, yakma yoluyla yüksek sıcaklıkta ısı veya yakıt hücreleri aracılığıyla elektrik üreterek enerji depolama ve taşıma için kullanılabilir. Bununla birlikte, metallerin oksitlerinden geleneksel ekstraksiyonu, yüksek enerji tüketimi ve çevre kirliliği ile karakterize edilir. Konsantre güneş enerjisi, güneş termal ayrışması için yüksek sıcaklıkta proses ısısı sağlayarak bu sorunları azaltabilir. En umut verici metal oksit proseslerinden biri, nispeten düşük reaksiyon sıcaklığından dolayı ZnO'nun solar termal ayrışmasıdır (Wieckert ve diğ., 2007; Steinfeld & Meier, 2004; Lovegrove ve diğ., 1999).

(3) Solar kimyasal ısı borusu: Solar kimyasal reaktör, endotermik tersinir bir reaksiyonu yürütmek için yüksek sıcaklıkta solar proses ısısı kullanır. Ürünler uzun süreli depolanabilir ve enerjiye ihtiyaç duyulan müşteri sahasına taşınabilir.



Şekil 2.10. Güneş temelli hidrojen için rotalar (Steinfeld & Meier, 2004)

Belirlenen yerde, ters yönde ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve depolanan güneş enerjisine eşdeğer proses ısısı üretilir. Bu yüksek sıcaklıktaki ısı, diğer uygulamaların yanı sıra elektrik üretmek için kullanılabilir. Orijinal kimyasallar, ters reaksiyonun kimyasal ürünleridir ve işlemi tekrarlamak için güneş reaktörüne yeniden verilirler. Kimyasal ısı borularında potansiyel kullanım için iki ters reaksiyon, yani CH_4 reforme edici metanlaşma ve NH_3 ayrışma sentezi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Lovegrove ve diğ., 1999; Luzzi ve diğ., 1999).

3. TEORİK BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALISMALARI

3.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryaları Konusunda Yapılan Deneysel Çalışmalar

Livshits ve ark. benzer bir hidrojen/hava enerji hücresinin yaklaşık iki katı kadar bir enerji dönüştürme etkinliği ile deşarj (veya enerji-hücresi) modu için gerçek anlamda yüksek güç tutarlılığı rapor etmiştir (Livshits ve diğ., 2006).

Livshits ve ark., Hidrojen/Bromür hücresinin MEÜ'sü nano gözenekli bir proton ileten membran (NG-PİM) kullanarak yapmış ve Nafyon bazlı yakıt hücrelerine göre avantajlarını göstermişlerdir. Ön sonuçlar hem hidrojen bromür hem de güç üreten bir hücrenin daha fazla geliştirilmesi gerektiğini gösteren, 1,5 W/cm^2'nin üzerinde yüksek bir güç çıkışı göstermiştir. Bromür ve PVDF, yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı aralığında birbirlerine karşı inert olduğundan, membranın bağlayıcı polimeri olarak PVDF seçimi başarılı olmuştur (Livshits ve diğ., 2006).

Peled ve ark. (Peled ve diğ., 2009), grafit üzerinde biriktirilen platin, paladyum, rutenyum, iridyum, osmiyum ve altın katalizörler, 353 ve 373 K sıcaklıklarda %47,5 hidrojen bromür kullanılarak HER için incelemişlerdir. Platin ve paladyumun 100 ila 500 mA/cm^2 akım yoğunluklarında en düşük aşırı gerilimlere sahip olduğunu bulmuşlardır. Maksimum aktivite için gereken paladyum ve platin miktarı sırasıyla 20 ve 2 mg/cm^2'nin üzerinde elde edimiştir. Ek olarak, biriken platin tabakası, konsantre hidrojen bromürde paladyum tabakasından daha kararlı olduğu gösterilmiştir. Konsantre (8,9 mol/L) hidrojen bromür çözeltisinde, iridyum ve platin-iridyum (7:3) alaşımının ince filmlerinin (silikon üzerine sıçrayan <10 nm) benzer hidrojen evrim aktivitesine sahip olduğu (iridyum ve saf bromürden çok daha iyi) bulunmuştur. Ayrıca, hidrojen oluşum potansiyelinde 80°C'de 1 M bromür - 6.9 M hidrojen bromür solüsyonunda çok kararlı oldukları bulunmuştur. 4500 saatin üzerindeki testlerde bu sıcaklıkta korozyon gözlenmemiştir. Saf platinin korozyon hızının Pt/Ir (7:3) alaşımınınkinin 100 katı olduğu bulunmuştur.

Zhang ve Weidner (Zhang & Weidner, 2011), gaz fazlı Hidrojen/Bromür akış hücresi üzerinde bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışma, gaz fazı reaktanlarının kütle transferini

büyük ölçüde iyileştirdiğini ve sıvı beslemeli sistemlere kıyasla daha yüksek akım yoğunluklarına yol açtığını ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, şarj reaksiyonlarının daha az verimli olduğu bulunmuştur.

Goor-Dar ve ark., hidrojen elektrotundaki platin katalizörün, sıradan maddelere benzer anyonların ve bromür tarafından taşınan bromür türlerinin adsorpsiyonu ile zehirlendiğini ve elektrot eforunun önemli ölçüde düştüğünü, tolere edilebilir ve dayanıklı hücre faktörleri geliştirme gerekliliğini artırdığını bildirmiştir (Goor-Dar ve diğ., 2012).

Woo Park ve ark. (Park ve diğ., 2017), bir Hidrojen/Bromür rejeneratif yakıt hücresinde kullanım için harmanlanmış tek lifli Nafyon/PVDF membranları üretmiş ve karakterize etmişlerdir. Bir DMAc/THF karışık çözücü kullanılarak Nafyon ve PVDF'nin çeşitli ağırlık oranları için elektrospun nanofiber keçeler elde edilmiş, bu da demetlenmiş fibril morfolojisi ile sonuçlanmıştır. Matları nanomorfolojiyi korurken yoğun ve hatasız membranlara dönüştürmek için sıcak presleme ve termal tavlama kullanılmıştır. Tek lifli Nafyon/PVDF membranların özellikleri, solvent döküm harmanlanmış membranlarınkilerle karşılaştırılmış, tek lifli Nafyon/PVDF membranları, iyileştirilmiş mekanik özelliklerin yanı sıra, çözelti döküm membranlarına göre biraz daha yüksek proton iletkenliği ve daha düşük bromür türleri geçirgenliği sergilemiştir. Bir Hidrojen/Bromür rejeneratif yakıt hücresi membranı elektrot ünitesinde (MEÜ) tek lifli bir Nafyon/PVDF membranının (80/20 Nafyon/PVDF ile 18 μm kuru kalınlık) ön değerlendirmesi, ticari bir MEÜ'den önemli ölçüde daha iyi performans göstermiştir. Nafyon 212 numunesi (55 μm kuru kalınlık), alana özgü düşük direnç ve düşük bromür türleri geçişi kombinasyonu nedeniyle 1,31 W/cm^2'ye karşılık 0,90 W/cm^2 deşarj sırasında maksimum güç yoğunluğu performansı göstermiştir.

Tucker ve ark. (Tucker ve diğ., 2015), membran kalınlığının, ön işlem prosedürünün, hücre montajı sırasındaki şişme durumunun, eşdeğer ağırlığın, membran takviyesinin ve mikro gözenekli ayırıcı katmanın eklenmesinin bu denge üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. 70 °C suya batırılarak ön işleme tabi tutulan NR212'nin (50,4 um) incelenen çalışma koşulları için optimal olduğu bulunmuştur. Bu durumda, 400 mA/cm^2'ye kadar akım yoğunluğu için %75'in üzerinde bir enerji verimliliği elde edilmiş ve elde edilebilecek maksimum enerji verimliliği %88 olarak elde edilmiştir. Bu membrana sahip bir hücre, 3164 saat boyunca sürekli olarak döngüye tabi tutulmuş,

iletkenlik, bromür ve su geçişi de dahil olmak üzere membran taşıma özelliklerinin döngü sonrasında orta derecede azaldığı ancak ön işleme tabi tutulmayan membrana göre daha yüksek kaldığı bulunmuştur.

Tucker ve ark. (Tucker ve diğ., 2015), bu çalışmada, malzeme seçimi, işleme ve elektrot montajının Hidrojen/Bromür redoks akış hücresinin çalışması, verimliliği ve performansı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma aynı zamanda Brad-adsorpsiyonunun hücre davranışı üzerindeki etkisini de incelemiştir. Sonuçlar, bromürün Pt (-) elektrotta geri dönüşümlü olarak adsorbe olduğunu ve (-) elektrot potansiyeli kritik bir değeri aştığında tepe sınırlayıcı hücre akımına yol açtığını göstermiştir. Çalışmada, (-) elektrot mimarisinin optimize edilmesinin, artan hidrojen basıncının, elektrot kalınlığının ve hücre sıkıştırmasının kontrol edilmesinin, sınırlayıcı akımın arttırılmasında ve hücre ASR'sinin iyileştirilmesinde etkili olduğunu bulunmuştur. Ek olarak, mikro poroz tabaka/GDT yerine (-) katalizörünün membran üzerine bırakılması performans üzerinde en önemli pozitif etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Genel olarak, negatif (-) elektrotta yapılan değişikliklerin hücre performansı üzerinde pozitif (+) elektrotta yapılan değişikliklerden daha büyük bir etkisi olmuştur, bu da negatif elektrotun daha fazla optimizasyonunun gelecekteki araştırmalar için umut verici bir yol olduğunu göstermiştir. Bu sayede, daha az bromit (Br^-) adsorbe eden katalizörlerin geliştirilmesini veya Brad-adsorpsiyonunu önlemek için katkı maddelerinin kullanılması önerilmiştir. Bu çalışmada yapılan optimizasyonlar, maksimum güç yoğunluğunda yaklaşık iki kat artışla 1,4 W/cm^2'ye ve tepe enerji verimliliğinde %79'a artışla sonuçlanmıştır.

Hugo ve ark. (Hugo ve diğ., 2018) on dokuz farklı membran örneğinde ölçümler gerçekleştirmişlerdir. Çalışma, güçlendirilmiş uzun zincirli Perflorosülfonik asit membranın, test edilen diğer membranlarla karşılaştırıldığında, bromür türleri geçiş seviyesini yöneten su alımı ile alana özgü direnç arasında en uygun dengeyi gösterdiğini ortaya koymuştur.

Zhang ve ark. (Zhang ve diğ., 2013), yüzey modifikasyonunun, Hidrojen/Bromür hücresinde bromür elektrotu olarak kullanılan grafit keçenin elektrokimyasal katalitik aktivitesini arttırmanın etkili bir yolu olduğunu ortaya koymuşlardır. Elektrotlar 80 °C'de

8 saat boyunca asidik olarak oksitlendiğinde ve 500 °C'de 5 saat boyunca termal oksitlenmiştir. Yüzey modifikasyonu yapılmayan hücre 0,51 W/cm^2 güç yoğunluğu gösterirken asidik modifikasyon ile bu değer 0,62 W/cm^2'ye, termal modifikasyonda ise 0,69 W/cm^2'ye yükseldiğini bulmuşlardır.

Yarlagadda ve ark. (Yarlagadda ve diğ., 2016), yaptıkları araştırmada, çok duvarlı karbon nanotüpler bazlı karbon elektrotlar, yüksek yüzey alanı ve dayanıklılık elde etmek için modifiye elektrodepozisyon ve kimyasal buhar çöktürme deneysel yöntemleriyle sentezlenmişlerdir. Daha uzun çok duvarlı karbon nanotüpler bazlı karbon elektrotların yüksek sıvı akış hızlarına karşı dirençli olmadığı, $CoSO_4$ konsantrasyonunun düşürülmesiyle yoğun dağılıma sahip daha küçük Co nanoparçacıklarının elde edildiği gözlenmiştir. Kısa çok duvarlı karbon nanotüpler bazlı karbon elektrotların yoğun dağılımına sahip karbon elektrotlar, yüksek sıvı akış hızlarına karşı üstün dayanıklılık sergilemiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler bazlı karbon elektrot bazlı karbon elektrottaki basınç düşüşündeki artışın, işlenmemiş substrata kıyasla ihmal edilebilir olduğu bulunmuştur. Bir ön maliyet analizi, Karbon nanotüp elektrot malzemesi kullanmanın, geleneksel gözenekli gaz difüzyon elektrot malzemelerine göre önemli ölçüde maliyet tasarrufu sağlayabileceğini göstermiştir.

Cho ve ark. (Cho ve diğ., 2013), bromürün ve özellikle hidrojen bromürün bileşiminin elektrokimyasal özellikleri ve alana özgü direnci önemli ölçüde etkilediğini, dolayısıyla RAB'nin performansını değiştirdiğini bulmuşlardır. Bu davranış modeli, tamamen boş durumdayken yaklaşık 3 M hidrojen bromür konsantrasyonunda (tam şarjda yaklaşık 1 M Bromür/1 M Hidrojen Bromür) çalıştırılması gerektiğine dair sezgisel olmayan bir fikir vermiştir. Alana özgü direncin etkisinin anlaşılması, membran kalınlığının azaltılmasına yol açmış ve optimize edilmiş hücre tasarımıyla, 1,46 W/cm^2 pik güç yoğunluğu veya %80 gidiş-dönüş verimliliğinde 0,64 W/cm^2 hücre gücü ve son derece geri dönüşümlü şarjla bir performans elde edilmiştir. Sınır akım yoğunluğu olarak şarj durumunda 3 A/cm^2 ve deşarj durumunda ise 4 A/cm^2 değerleri elde edilmiştir.

Park ve ark. (Park ve diğ., 2012), nafyon nanofiber kompozit membranlar, rejeneratif Hidrojen/Bromür hücresinde olası kullanım için üretilmiş ve karakterize edilmiştir. 1100 EW Nafyon perflorosülfonik asit polimeri ve polifenilsülfonun (PPSU) ayrı iğne memeciklerinden aynı anda elektrospun edildiği membranları yapmak için çift nanofiber

elektrospinleme yaklaşımı kullanılmıştır. Ortaya çıkan çift elyaflı mat, Nafyon nano elyaflarının bir PPSU matrisine gömüldüğü yoğun ve hatasız filmlere işlenmiştir. Nafyon içeriği azaldıkça: (i) 2 M hidrojen bromürdeki membran iletkenliği azaldığı ve (ii) difüzyon katsayısı ve bromür türlerinin kararlı durum geçirgenliği doğrusal olmayan bir şekilde (ve iletkenlikten daha hızlı) azaldığı tespit edilmiştir.

Kreutzer ve ark. (Kreutzer ve diğ., 2012), Hidrojen/Bromür redoks akış bataryalarının performansını değerlendirmek için, Nafyon 212 membranından ve 0,55 mg Pt/cm^2 yüklemeli elektrotlardan yapılmış membran elektrot düzeneğine sahip bir yakıt hücresi, Hidrojen/Hidrojen, Hidrojen/Oksijen, Hidrojen/Bromür modları altında 22 °C'de bu sistemler arasındaki performansı karşılaştırmak için test edilmiştir. Platin üzerindeki Br^-/Br_2 reaksiyonlarının değişim akımı yoğunluğunun, aynı substrat üzerindeki hidrojen reaksiyonlarının yaklaşık dörtte biri olduğu bulunmuştur (0,3 mA/cm^2 Pt'ye karşılık 1,2 mA/cm^2 Pt). Deşarj sırasındaki tepe güç yoğunluğu, Hidrojen/Bromür modu için %70'lik bir voltaj verimliliğinde 0,30 W/cm^2 iken benzer koşullar altında Hidrojen/Oksijen modu için %40'ta 0,17 W/cm^2 olarak elde edilmiştir.

Texas Instruments'ın (ABD Patent No. 4218519, 1980) tasarımında, iki gözenekli karbon sıvı akış elektrodu ile çevrelenmiş bir Nafyon membranı kullanılmıştır. Hidrojen elektroduna Pt katalizör yüklenmiş, bromür elektrodu ise yüklenmemiştir. Katot üzerinde %48 hidrojen bromür ve 1 M bromür, anot üzerinde Hidrojen beslendiğinde, hücre performansı, %70 verimlilikte zaten düşük olan orijinal 59 mW/cm^2 değerinden kabul edilemeyecek kadar hızlı bir şekilde düşüş göstermiştir. 2 M sülfürik asit ile katotun yıkaması hücre gücünü geri kazanıldığından, bromürün Nafyon yoluyla yayıldığı ve hidrojen elektrodu üzerindeki Pt elektrokatalizörünü zehirlediği öne sürülmüştür.

Weidner ve ark. (Zhang & Weidner, 2011; Motupally S. M., 1998; Sivasubramanian ve diğ., 2007; Motupally & Becker, 2002), su yönetimi konularını göz önünde bulundurarak gaz fazı reaktifleri kullanarak Hidrojen/Klor ve Hidrojen/Bromür PEM yakıt pilleri üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar yürütmüşlerdir. Tahliye sırasında, nemlendirilmiş hidrojen tarafından sürüklenen suyun, sıvı sulu hidrojen bromürün bromür tarafında yoğunlaşmasına neden olarak, oksidanın kütle aktarımına karşı bir bariyer oluşturarak gücü yaklaşık 200 mA/cm^2 (yaklaşık %50 verimlilikte veya %65 verimlilikte) ile sınırladığını bulmuşlardır. Şarj sırasında, su bromür elektrodundan hidrojen elektroduna

sürüklenmiş ve 1,4 A/cm^2'den daha yüksek akımlarda (%40 deneysel enerji verimliliğine karşılık gelir) sıvı yoğuşmasının tamamen önlenebilir olduğu bulunmuştur (Barna ve diğ., 1984). Yüksek akımlarda artan su tahliyesi, dehidrasyon nedeniyle daha yüksek Nafyon direncinin etkisini dengelemiştir. Bromür elektroduna bir basınç farkı uygulamak (0,5 A/cm^2 için şarjda 20 atm ve deşarjda 45 atm olarak hesaplanmıştır) su yoğuşmasını önlemenin başka bir yolu olarak, 0,5 A/cm^2 için tahmini %63'lük bir gidiş-dönüş verimi sağlamıştır. 80 °C ve 500 kPa'da çalışan, 1,2–1,5 A/cm^2 ve 1,7–2,0 V (yani %53–63 enerji verimliliği) ile geliştirilmiş bir aparat daha sonra aynı araştırmacılar tarafından yayınlanan bir yayında rapor edilmiştir (Motupally S. M., 1998).

Yeo ve McBreen (Yeo & McBreen, 1979), çeşitli hidroklorik asit ve hidrobromik asit ortamları ve sıcaklıkları için hidrojen, klor ve bromürün membran içi geçirgenlik oranlarını ve yayılma oranlarını incelemiştir. Bu türlerin iyon değişim membranındaki (Nafyon^{TM}) taşıma özellikleri esas olarak su içeriği ile belirlenmiştir.

Yeo ve Chin (Yeo & Chin, 1980), EED uygulamaları için Hidrojen/Bromür hücresinin fizibilitesini araştırmışlar ve voltaik verimin membran iletkenliği ve buna bağlı omik kayıplar tarafından baskın olması nedeniyle, membran iletkenliği iyileştirmesinin verimli hücreler tasarlamada çok önemli olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca membran özelliklerinin, şarj ve deşarj döngüsü sırasında değişen membran ve harici elektrolit çözeltisi arasındaki etkileşim nedeniyle önemli histerezise uğradığını bildirmişlerdir. Membranın dehidrasyonunu en aza indirmek için, özellikle hücre uzun süre boşta kaldığında, hücrenin su veya seyreltik hidrobromik asit ile doldurulması önerilmiştir.

Kösek ve Laconti (Kosek & LaConti, 1984), halojen buhar basıncını azaltmak ve malzemelerin korozyon sorunlarını hafifletmek için polietilen glikol (PEG) ve bromür arasında bir kompleks oluşumunu kullanarak bir bromür depolama sistemi geliştirmiştir. Ayrıca, kompleksin ayrışması için hız sabitleri dahil olmak üzere PEG-Br_2 kompleksinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini de değerlendirmiştir. Ru-Ir pozitif elektrotlu katalizörün Hidrojen bromür/PEG/Bromür ortamında kararlı olduğu, negatif taraftaki Pt siyah katalizörün ise çözünmesini veya çaprazlanarak zehirlenmesini önlemek için hidrojen potansiyelinde tutulması gerektiği belirlenmiştir.

Barna ve ark. (Barna ve diğ., 1984), Hidrojen/Bromür hücrelerinin kullanım ömrü testini gerçekleştirmiş ve 10.000 saati aşan bireysel testlerle 235.896 saatlik kümülatif testten sonra, kullanım ömrüne hâkim olan ana parametrelerin negatif elektrotun doğası ve membranın özellikleri ile ilişkili olduğunu bulmuştur.

Savinell ve Fritts (Savinell & Fritts, 1986), Hidrojen/Bromür hücresinin teorik ve deneysel bir çalışmasında farklı SoC'ler için OCV'yi tahmin etmiştir. Ayrıca hücre performansını açıklamak için bir matematiksel model formüle etmiş, gözenekli bromür elektrotundaki yerel akım yoğunluğu dağılımını incelemiş ve elektrokimyasal reaksiyonun esas olarak membrana yakın bölgelerde meydana geldiğini bulmuştur.

Adanuvor ve meslektaşları kimyasal reaksiyonun, çok yavaş homojen reaksiyon hızlarında kinetik üzerinde çok az etkisi olmasına rağmen, daha hızlı homojen reaksiyon hızlarında elektrot kinetiğini önemli ölçüde etkileyebileceğini keşfetmiştir (Adanuvor ve diğ., 1987).

Daniel J. Eustace (Morrissey ve diğ., 2005), bromin/bromür zehirlenme etkisini azaltmak için bromürün kompleksleşmesini incelemiştir. Dört farklı sülfonik asit bazlı membran, yani Nafyon®, sülfonatlanmış polistiren, perfloroalkoksil kopolimer üzerine aşılanmış sülfonatlanmış polistiren ışınlama, politetrafloroetilen üzerine kimyasal olarak aşılanmış sülfonatlanmış polistiren ve polistiren, FTIR kullanılarak test edilmiştir. Sonuçlar, sülfonat fonksiyonel grubunun bir fenil grubu aracılığıyla polimer omurgasına bağlandığı sülfonat tipi membranların, bromürlü ortamlarda kimyasal saldırılara karşı duyarlı olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın etkileri ve bromun brom konsantrasyonlarına oranı da serbest bromun aktivitesini belirleyerek bozunma oranlarını önemli ölçüde artırmıştır.

Peled ve ark. (Peled ve diğ., 2000) 1,5 mg/cm^2'lik yüksek platin yüküne sahip bir akış elektrotlu bir hidrojen-bromür yakıt hücresi üzerinde bir deney gerçekleştirmiştir ve değişen koşullar altında 1,5 W/cm^2'lik bir maksimum güç yoğunluğu elde etmiştir.

Cho ve ark. (Peled ve diğ., 2000), akış ve akış modlarını karşılaştırmak için aynı kurulumla benzer bir deney gerçekleştirmiştir. Pozitif elektrot, platin çıkarılarak değiştirilmiş ve 1,4 W/cm^2'lik benzer güç yoğunlukları elde edilmiştir. Çalışma, ticari Nafyon®212 MEÜ'yü kullanmış ve hidrojen-bromür redoks çiftinin, şarj ve deşarj

polarizasyon eğrileri sırasında hidrojen-oksijen çiftinden daha düşük kinetik kayba sahip olduğunu göstermiştir.

Cho ve ark. (Cho ve diğ., 2014), yaptıkları çalışmada, yüksek performanslı ve dayanıklı Hidrojen/Bromür redoks akışlı pillerin geliştirilmesine yönelik kritik parametreler ve hususlar, çeşitli ex-situ ve in-situ deneysel tekniklerle aydınlatılmıştır. Performans düşüşünün kaynakları bileşen ve sistem düzeyinde belirlenmiş ve azaltma stratejileri geliştirilmiştir. Karbon oksidasyonunun ana yan reaksiyon olduğu bulunmuş, ancak bu, çalışma voltajı penceresinin 1,4 V'un altında tutulmasıyla hafifletilebileceği bildirilmiştir. Bromür iyonlarının membrandan geçişinin konsantrasyona bağlı olduğu bulunmuştur (yüksek konsantrasyonlarda artar ve dolayısıyla aynı zamanda yüksek SoC'ler için) ve kendi kendine deşarjın ana nedeni olduğu belirlenmiş, bu da daha düşük Kolomb verimliliğine yol açmıştır.

Kendi kendine deşarj sorununu azaltmak için düşük geçirgen membranlar veya düşük SoC'lerde işlem kullanılabilir, ancak şarj işlemi sırasında bromür geçişinde dikkate alınması gereken önemli bir elektro-ozmotik bileşen de bulunmuştur. Brom/bromür geçişinin diğer etkileri, platinin çözünmesi ve bromür adsorpsiyonu yoluyla platin katalizörünün deaktivasyonu olduğu bildirilmiştir. Bunun önüne geçmek için, negatif elektrotta katodik koruma uygulanarak (yani çapraz bromürle karşılaştırıldığında her zaman daha fazla hidrojene sahip olarak) çözünme en aza indirilebileceği ve yüksek akım polarizasyonu uygulanarak deaktivasyonun tersine çevrilebileceği gösterilmiştir.

Sistem açısından bakıldığında, elektrolit konsantrasyonu ve döngü hızının döngü performansı, kullanım ve verimlilik üzerindeki etkileri ele alınmış ve çalışma koşullarının hücre verimliliği ve optimal koşullar üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Enerji verimliliği, incelenen hidrojen bromür konsantrasyonlarının çoğu için maksimum 150 ila 300 mA/cm^2 civarında göstermiştir.

Maksimum değer, düşük akım yoğunluklarında düşük kolombik verimlilik (bromür geçişi veya kendi kendine deşarjın neden olduğu) ile yüksek akım yoğunluklarında düşük voltaik verimlilik (daha büyük aşırı potansiyellerin neden olduğu) arasındaki dengeden kaynaklanmıştır. Son olarak, yaklaşık üç ay boyunca uzun süreli döngü gerçekleştirilmiş ve önemli bir bileşen bozulması gözlemlenmemiştir. Kapasite azalmasının baskın

mekanizmasının açık test sisteminden kaynaklanan reaktan kaybı olduğu ve kapalı döngü sistemi kullanılarak bu sorunun çözülebileceği bulunmuştur.

3.2. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryaları Konusunda Yapılan Modelleme Çalışmaları

You ve ark. (You ve diğ., 2016), pozitif elektrot kalınlığının hidrojen bromür akışlı pilin performansı üzerindeki etkisini araştırmak için 2 boyutlu bir kararlı durum modeli gelişmişlerdir. Bu model ile voltaj kaybı, aktivasyon, omik ve kütle taşıma parçalarına ayrıştırılarak elektrot kalınlığının hücre performansı üzerindeki etkisinin niceliksel olarak değerlendirilmesi sağlamıştır. Hidrojen bromür çözeltisi hem reaktan/ürün hem de destekleyici elektrolit olarak hizmet ettiğinden, iyonik iletkenlik şarj durumu (SoC) değişimine göre değişmiş ve bu da aktivasyon, omik ve kütle taşıma kaybı arasındaki dengeyi etkilemiştir. Elektrot kalınlığının kütle taşınımı üzerindeki etkisi, farklı çalışma koşullarında yerel akımın ve reaktan konsantrasyonunun değişken dağılımları nedeniyle de karmaşıklığı belirtilmiştir. Bir HBAB da daha ince elektrot, gözenek ölçeğinde katı kütle aktarım hızına ihtiyaç duyduğundan, daha kalın elektrot, reaktan konsantrasyonu ile reaksiyon hızı arasındaki dağılımda kayda değer bir uyumsuzluğa yol açtığından, optimal elektrot kalınlığının pozitif tarafta 2-3 mm aralığında olması önerilmiştir.

Zhang ve Weidner (Zhang & Weidner, 2011), gaz fazlı Hidrojen/Bromür akışlı bataryanın çalışması matematiksel bir model aracılığıyla analiz etmiş ve deneysel verilerle karşılaşmışlardır. Model, hem yakıt hücresi (yani deşarj) hem de elektroliz (yani şarj) modunda hücrenin çalışma koşullarını akımın, giriş gazı bileşiminin, akış hızının ve membran boyunca basınç farkının bir fonksiyonu olarak tahmin etmeye dönük hazırlanmıştır. Analiz, gaz fazındaki Bromür/Hidrojen Bromür reaktanlarının kütle transferini önemli ölçüde arttırdığını, bunun da sıvı beslemeli bir sistemle karşılaştırıldığında daha yüksek akım yoğunluklarının elde edilmesini sağladığını ortaya koymuştur. Modelin önemli bir özelliği, membran iletkenliğini, reaktan konsantrasyonunu ve istenmeyen yoğunlaşmayı belirleyen, membran boyunca su taşınmasını açıklaması olduğu vurgulanmıştır. Model daha sonra su yoğunlaşmasını önlemek için gereken çalışma koşulları da dahil olmak üzere hücrenin işleyişine ilişkin bilgi sağlamak için kullanılmıştır. Yoğuşmanın önlendiği basınç farklarında çalışan

model hem şarj hem de deşarjda 1,4 A/cm^2 akım yoğunluğunu ve 0,5 ve 1,4 A/cm^2 akım yoğunluklarında sırasıyla %63 ve %37 gidiş-dönüş verimliliğini öngörmüştür.

Oh ve ark. (Oh ve diğ., 2017), Hidrojen Bromür/Bromür elektrolit akış modlarının RAB'lerin performansı üzerindeki etkilerini araştırmıştır. İlk olarak 3 boyutlu Hidrojen/Bromür RAB modeli, farklı akış modlarına sahip gerçek ölçekli RAB geometrilerine uygulanmış ve ardından deşarj sırasında elde edilen deneysel polarizasyon eğrilerine göre doğrulanmıştır. Akış moduyla elde edilen üstün hücre performansı, mevcut model tarafından başarıyla yakalanmıştır. Ayrıntılı simülasyon sonuçları, bPM'deki tribromit ve protonlar yoluyla yük taşınmasından kaynaklanan ohmik kaybın, akış modu kullanılarak büyük ölçüde azaldığını açıkça göstermiştir. Bunun nedeni, hücre montajı sırasında akış donanımındaki bPM'nin, akış donanımına kıyasla daha düzgün ve daha düşük sıkıştırılması olarak belirtilmiştir.

Sonuç olarak, akış modu, bPM'de Br^{3-} ve H^{+}'nın daha yüksek etkili difüzyonlarına yol açmış ve Hidrojen Bromür/Bromür elektrolitinin daha güçlü konvektif akışını indüklemiştir. Bu iki faktör, akış konfigürasyonunda bPM aracılığıyla iyonik yük taşıma direncinin azalmasına ana katkıda bulunmuş ve daha düzgün akım yoğunluğu dağılımına ve gelişmiş hücre performansına yol açmıştır. Bu çalışma, bPM içinde düzgün elektrolit akış dağılımları elde etmenin, hücre performansını optimize etmek için çok önemli olduğunu ve mevcut 3 boyutlu hesaplamalı modelin, özellikle büyük ölçekli, şebeke ölçeğinde enerji depolama uygulaması için hücreler de elektrolit akışının uygun şekilde kontrol edilmesi için yararlı bir hücre tasarım aracı olduğunu göstermiştir.

Oh ve ark. (Oh ve diğ., 2017), bir diğer çalışmalarında, hidrojen ve bromürün redoks reaksiyonları ve sonuçta ortaya çıkan türler ve çeşitli hücre bileşenleri aracılığıyla yük taşınımı titizlikle hesaba katılarak 3 boyutlu bir Hidrojen/Bromür RAB modeli geliştirilmiştir. Ana odak noktası, hücre performansının doğru tahminleri ve çeşitli deşarj ve şarj akımı yoğunluklarında membrandan geçen brom türlerinin ayrıntılı analizi olarak belirlenmiştir. İlk olarak model, deşarj ve şarj sırasında ölçülen deneysel voltaj eğrilerine göre başarıyla doğrulanmıştır. Ancak, yüksek akım yoğunluğuna (>1,2 A/cm^2) sahip şarj işlemi sırasında anlaşma zayıflamış; bu da mevcut modelde yüksek voltaj ve akım işlemleriyle ilgili ek fiziğin hesaba katılması gerektiğini göstermiştir. Buna ek olarak, model, deşarj ve şarj sırasında brom türlerinin geçişine ilişkin genel eğilimleri makul bir

şekilde yakalamış; yani, deşarj sırasında brom türlerinin ihmal edilebilir düzeyde geçişi ve şarj sırasında, özellikle daha yüksek akım yoğunluklarında güçlü bir geçiş etkisi göstermiştir. Deşarj sırasında, bromür geçiş miktarı, akım yoğunluğunun artmasıyla, azalarak devam etmiş ve orta ve yüksek deşarj akım yoğunluklarında neredeyse sıfıra inmiştir. Bunun nedeni, elektro-osmoz ve difüzyon tarafından yönlendirilen brom türlerinin geçiş akışlarının deşarj sırasında zıt olması ve böylece elektro-ozmotik akı tamamen difüzif akı tarafından kontrol edildiğinde birbirlerini dengelemiştir.

Bunun aksine, şarj sırasında brom türlerinin elektro-ozmotik akışı tersine çevrilmiş ve dolayısıyla şarj akımı yoğunluğunun artmasıyla serbestçe artmıştır. Sonuç olarak model, orta ve daha yüksek şarj akımı yoğunluğu rejimlerinde elektro-ozmotik akının difüzif akı üzerinde baskın olacağını öngörmüştür. Simülasyon sonuçları ayrıca, şarj sırasında elektro-ozmotik etkinin difüzyon etkisi üzerindeki baskınlığından dolayı artan membran kalınlığıyla brom türlerinin geçişinin etkili bir şekilde baskılanmadığını göstermiştir. Son olarak, farklı bPM kalınlıkları için şarj-deşarj performansının sayısal bir karşılaştırması, daha kalın bPM kullanımının düşük akım yoğunluklarında faydalı olduğunu ve bromür redoks reaksiyonlarından kaynaklanan kinetik kaybı etkili bir şekilde azalttığını göstermiştir. Buna karşılık model, daha ince bPM kullanmanın yüksek akım yoğunluklarında üstün şarj ve deşarj performansıyla sonuçlanacağını, burada bPM yoluyla oluşan omik kaybın hücre performansında daha belirleyici bir faktör olduğunu öngörmüştür. Çeşitli ısı üretim mekanizmalarını titizlikle hesaba katarak izotermal olmayan bir Hidrojen/Bromür RAB modeli geliştirin ve şarj ve deşarj sırasındaki termal davranışını analiz edilmesi de tavsiye edilmiştir.

Yeo ve ark. (Yeo & Chin, 1980), hidrojen-bromür hücresinin enerji depolama uygulamalarına yönelik uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla deneysel ve teorik bir çalışma sunmuşlardır. Şarj ve deşarj işlemleri sırasında hücre performansı ve membran özellikleri için laboratuvar verileri toplanmıştır. Sıcaklık değişimini ve genel elektrikten elektriğe verimliliği tahmin etmek için kararsız durum ısı dengesi kullanılmıştır. Sonuçlar, hidrojen-bromür sisteminin, çalışan hücre akım yoğunluğu 160 mA/cm^2'den az olduğunda %70'in üzerinde bir verime ulaşabileceğini göstermiştir.

Yarlagadda ve Van Nguyen (Yarlagadda & Van Nguyen, 2013), bromür elektrot kalınlığının yakıt hücresi deşarj performansı üzerindeki etkisini araştırmıştır. İncelenen

iki akış modu arasında, sürekli akış tasarımının akış modundan daha iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır. Akış modunda, performans büyük ölçüde bromür elektrot kullanımına bağlıdır. Elektrodun düşük kullanımı, aktivasyon kontrollü bölgede düşük performansa yol açmıştır. Tam elektrot kullanımını sağlamak için hem elektrot kalınlığının hem de aktif yüzey alanının optimizasyonu gerekliliği belirlenmiştir. Ek olarak, Br_2 elektrot girişinde yüksek reaktan konsantrasyonlarını korumak için yüksek elektrolit akış hızları gerekli olduğu gösterilmiştir. Bunun tersine, sürekli akış modunda çalışan yakıt hücreleri için, bromür elektrodu içindeki konvektif taşıma, hücrenin yüksek besleme akış hızlarında çalıştırılmasıyla geliştirilebileceği bildirilmiştir.

Modele göre, daha yüksek bir membran iletkenliği, özellikle omik kontrollü bölgede, gelişmiş yakıt hücresi performansına yol açtığı görüşmüştür. Optimum performans, yüksek aktif yüzey alanına sahip daha ince bir bromür elektrodu içeren bir yakıt hücresi konfigürasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Model, daha ince bir elektrotun iyonik/moleküler difüzyon yollarını azaltarak daha iyi kütle taşınımına yol açtığını, yüksek aktif yüzey alanının ise kinetik hızı iyileştirdiğini göstermiştir.

Braff ve ark. (Braff & Buie, 2011), hidrojen bromür elektrokimyasını laminer akışlı yakıt hücresi mimarisine dahil eden yeni bir yakıt hücresi sistemi için bir model sunmuşlardır. Önerilen sistemde, bromür indirgeme reaksiyonunun hızlı reaksiyon kinetiğini, reaktan ayrımını korumak için laminer akışın akışkan mekaniğine dayanan membransız bir cihaza entegre edilmiştir. Bu tasarım, daha önceki birçok proton değişim membranı bazlı hidrojen bromür yakıt hücresinin etkinliğini sınırlayan hem geçiş kayıplarını hem de hidrasyon gereksinimlerini ortadan kaldırmıştır. Sistemin iki boyutlu modeli, hidrojen bromür sisteminin %90 verimle 1 W/cm^2 üreteceğini ve tepe güç çıkışının 3,4 W/cm^2 olacağını göstermiştir.

Cho ve ark. (Cho ve diğ., 2013), elektrolit bileşiminin ve membran kalınlığının hücre performansı üzerindeki etkisini araştırmış ve ardından elektrolit bileşiminin ve membran kalınlığının sistem maliyetini nasıl etkilediğini analiz etmek için deneysel performans sonuçlarını bir sistem modeliyle entegre sıfır boyutlu bir performans modelinde kullanmışlardır. Burada maliyet analizinden elde edilen eğilimlerin, gerçek değerlerden ziyade kritik bulguları temsil ettiğini belirtmişlerdir.

Bromürün ve özellikle hidrojen bromürün bileşiminin elektrokimyasal özellikleri ve alana özgü direnci önemli ölçüde etkilediğini, dolayısıyla RAB'nin performansını değiştirdiğini bulmuşlardır. Bu davranış ve maliyet modeli, tamamen boş durumdayken yaklaşık 3 M hidrojen bromür konsantrasyonunda (tam şarjda yaklaşık 1 M Bromür/1 M Hidrojen Bromür) çalıştırılması gerektiğine dair sezgisel olmayan bir fikir vermiştir. Alana özgü direncin etkisinin anlaşılması, membran kalınlığının azaltılmasına yol açmış ve optimize edilmiş hücre tasarımıyla, 1,46 W/cm^2'lik bir tepe güç yoğunluğu veya %80 gidiş-dönüş verimliliğinde 0,64 W/cm^2'lik bir hücre gücü ile son derece geri dönüşümlü şarjla bir performans elde edilmiştir. Ortam koşullarında 3 A/cm^2 (şarj) ve 4 A/cm^2 (deşarj) üzerindeki limit akım yoğunlukları elde edilmiştir.

4. HİDROJEN/BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARININ TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

4.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarının Tersinir Termodinamiği

Redoks akış bataryasının verebildiği elektriksel enerji pildeki tepkimeler sonucunda ortaya çıkan toplam W işine eşittir. Olayın tersinir olduğu durumlarda ortaya çıkan en büyük W işi sistemin serbest enerji değişimi olan ΔG 'ye eşittir.

Reaksiyon kendiliğinden gerçekleştiği durumlarda serbest enerji değişiminin işareti eksi olur (Denklem 4.1));

$$W = -\Delta G \tag{4.1}$$

Redoks akış bataryalarındaki serbest enerji değişimi, elektrokimyasal bölgede oluşan değişikliklerin toplamı ile oluşur. Redoks akış bataryası çalışırken bütün olaylar elektrotlarda olmaktadır. Bu olayların sonucu olarak iş elde edilmektedir. Bu esnada, pil gerilimine (E) eşit bir değer elektronlara aktarılmaktadır.

Toplam iş değeri devreden n.F kadar elektriksel yük geçtiğinde ve bu değer pil gerilimi ile aynı miktarda olduğunda toplam elektrik işi, Denklem (4.2) de verilmiştir.;

$$W = n.F.E \tag{4.2}$$

kadar olacak ve dolayısıyla (Denklem 4.3));

$$\Delta G = -n.F.E \tag{4.3}$$

olarak yazılır. Bu denklemin önemi, pildeki reaksiyonların serbest enerji değişimi ile pil potansiyel farkını birbirine bağlamasıdır. Reaksiyonların serbest enerji değişimi bilindiği durumlarda hücrenin potansiyel farkının hesaplanması da mümkündür. Bunun dışında deneyle de serbest enerji değişimi belirlenebilir (Sarı, 2002).

Bir redoks akış bataryasının sıcaklık ve basınç değerleri sabitten tersinir yapıdaki ekzotermik tepkime sırasında açığa çıkan termal güç ΔH reaksiyon entalpisine eşittir. Bununla birlikte redoks akış bataryasında tersinir yapıdaki kimyasal olayı esnasında ΔH reaksiyon entalpisine eşit olan kimyasal enerjinin ancak ΔG serbest enerjisine eşit olan

miktarı elektrik işine çevrilebilmekte, kalanı sistemde q_{tnir} ısısı (kullanılmayan enerji) olarak kalmakta ve entropi artışına neden olmaktadır (Denklem (4.4));

$$\frac{q_{tnir}}{T} = \Delta S \tag{4.4}$$

q_{tnir} , redoks akış bataryası çalışırken açığa çıkan termal güçtür. Buna göre, iş denklemi, Denklem (4.5) şeklinde yazılır;

$$W = \Delta G = \Delta H - T.\Delta S = \Delta H - q_{tnir} \tag{4.5}$$

Ayrıca, serbest enerji değişimini sistemdeki entalpi değişimine bağlayan,

$$\Delta G = \Delta H + T.\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \tag{4.6}$$

Gibbs-Helmholtz denkliğinde (Denklem (4.6) ΔG yerine Denklem (4.5) bağıntısındaki değeri yerine koyulursa, entalpide ki değişim hücre potansiyel farkını verir;

$$\Delta H = -n.F.\left[E - T.\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\right] \tag{4.7}$$

Bu denklik kullanılarak, hücrede meydana gelen reaksiyondaki entalpideki değişim hesaplanabilir. Ayrıca gereken düzenlemeler yapılıp, kısaltmalar eklenince Denklem (4.8), entropi değişimi elde edilir (Çelik, 2006);

$$\Delta S = n.F.\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \tag{4.8}$$

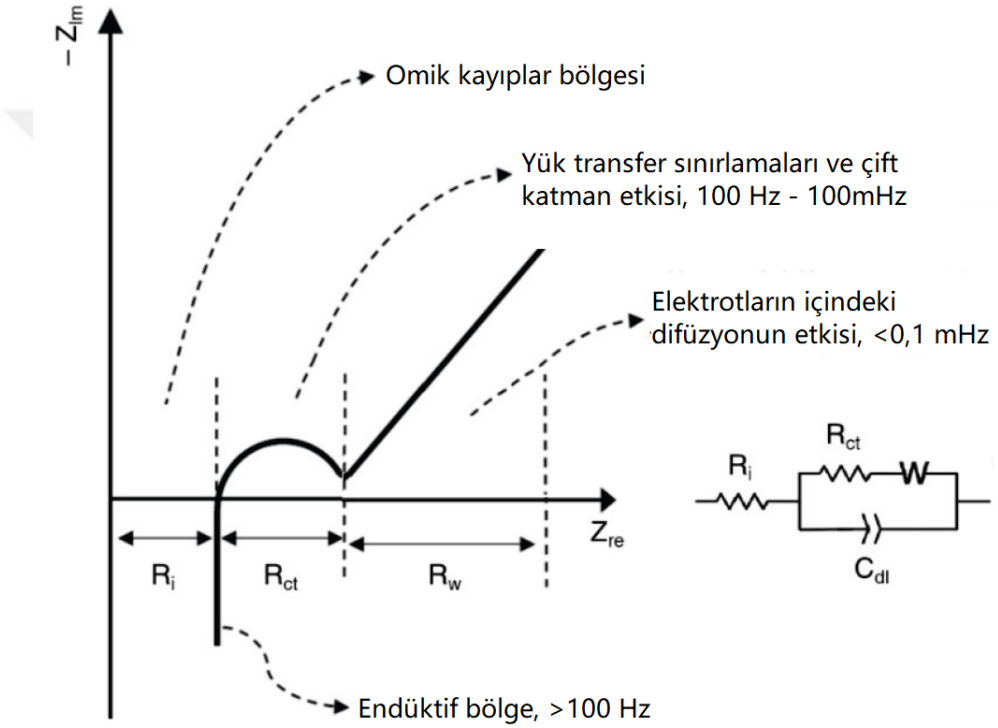
4.1.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarında Teorik Verim

Karakterizasyon teknikleri, HBAB malzemelerinin ve genel sistemin performansını değerlendirmede çok önemlidir. Bu veriler, HBAB'lerin tekno-ekonomik uygulanabilirliğini ve pazar potansiyelini belirlemede önemlidir. Polarizasyon davranışı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi, sırasıyla kısa vadeli ve uzun vadeli dayanıklılık değerlendirmeleri için kullanılan ana karakterizasyonlardır (Hugo Y. A., 2020).

Polarizasyon testi, HBAB potansiyelinin 0,05 V'lik bir adım boyutuyla iki operasyonel potansiyel arasında çevrilmesini ve polarizasyon davranışı stabilize olana kadar elde

edilen akımın kaydedilmesini içerir. Potansiyel/akım yoğunluğu (V-I) ve güç yoğunluğu/akım yoğunluğu (W-I) grafiklerini içeren polarizasyon eğrisi, sistem alanı direncini ($\Omega \cdot cm^2$) ve diğer ilgili verileri çıkarmak için kullanılır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Hidrojen/Bromür RAB'ların direnç ve kapasitans özelliklerini kantitatif olarak ölçmek için sinüzoidal bir AC uyarma sinyali kullanır (Şekil 4.1). Uzun vadeli dayanıklılık değerlendirmeleri için döngüsel testler ve hızlandırılmış ömür testleri de kullanılır.



Şekil 4.1. İdealize edilmiş bir Nyquist grafiğinin şekli ve Hidrojen/Bromür RAB için elektriksel eşdeğer devre modeli (Aksakal & Şişman, 2018))

Pilin genel performansını ölçmek için, Hidrojen/Bromür RAB güvenli bir potansiyel aralığında (örn. hücre başına 0,7 V ve hücre başına 1,15 V) veya seçilen şarj durumu (sabit bir nominal akımda %0 SoC ve %100 SoC). Döngüsel testten elde edilen voltaj profili, Faraday'ın elektroliz yasasını (Faraday, 1834) kullanarak Denklem (4.9) da voltaik verim, Denklem (4.10) da kolombik verim, Denklem (4.11) de enerji verimliliği ve Denklem (4.12) de enerji kullanımı gibi çeşitli parametreleri hesaplamak için kullanılır;

Voltaj verimliliği: $\eta_V = \frac{\text{ort.V}_{\text{Deşarj}}}{\text{ort.V}_{\text{Şarj}}}$ (4.9)

Kolombik verimlilik: $\eta_C = \frac{t_{deşarj} \cdot I_{deşarj}}{t_{şarj} \cdot I_{şarj}}$ (4.10)

Enerji verimliliği: $\eta_E = \frac{I_{deşarj} \cdot \int_{t_0}^{t_n} V_{deşarj} \cdot dt}{I_{şarj} \cdot \int_{t_0}^{t_n} V_{şarj} \cdot dt}$ (4.11)

Enerji Kullanımı: $EK = \frac{\left(\frac{I_{deşarj} \cdot 3600 \cdot t_{deşarj}}{n.F.V}\right)}{\text{Mevcut bromür konsantrasyonu}}$ (4.12)

n, kullanılan elektronların molleri (mol) olduğunda, F (C/mol) Faraday sabiti (96.485 C/mol) ve V (L) elektrolit hacmidir.

İlk performansa ek olarak, pilin uzun vadeli kararlılığı ve performansı da çok önemlidir. Normal çalışma koşulları altında uzun ve pratik olmayan yaşam döngüsü testlerinden kaçınmak için hızlandırılmış bir yaşam döngüsü testi (YDT) yöntemi geliştirilmiştir. YDT testi, pili yüksek sıcaklıklara (yüksek bromür buharı) ve elektro-katalizörün ve membranın dayanıklılığını test eden yüksek frekanslı akım kademeli tarama moduna tabi tutmayı içerir (Jeon ve diğ., 2014).

Hidrojen-bromür sisteminin performansının ayrıntılarına girmeden önce, voltaj-akım grafiğinin özelliklerini anlamak önemlidir. Şekil 4.2, bir yakıt hücresinin deşarj sırasındaki performansının tipik bir grafiğini göstermektedir; x ekseni, A/cm^2 cinsinden akım yoğunluğunu (elektrot alanına bölünerek normalize edilen akım) ve y ekseni voltajı temsil eder. V'deki hücre. "OCV" etiketli ok, hidrojen gazı ve Hidrojen Bromür/Bromür sulu çözeltisi hiçbir voltaj veya reaksiyon uygulanmadan sisteme pompalanırken akım toplayıcıları arasında ölçülen voltaj olan açık devre potansiyelini temsil eder. Pili deşarj etmek ve elektrik çıkışı oluşturmak için pil terminallerine uygulanan voltajın OCV'den düşük olması gerekir. Tersine, pili şarj etmek veya yenilemek için pil terminallerine uygulanan voltajın OCV'den yüksek olması gerekir. X ekseni üzerinden yansıyan deşarj eğrisinin ayna görüntüsü olan şarj eğrisi, Şekil 4.2'de gösterilmemiştir.

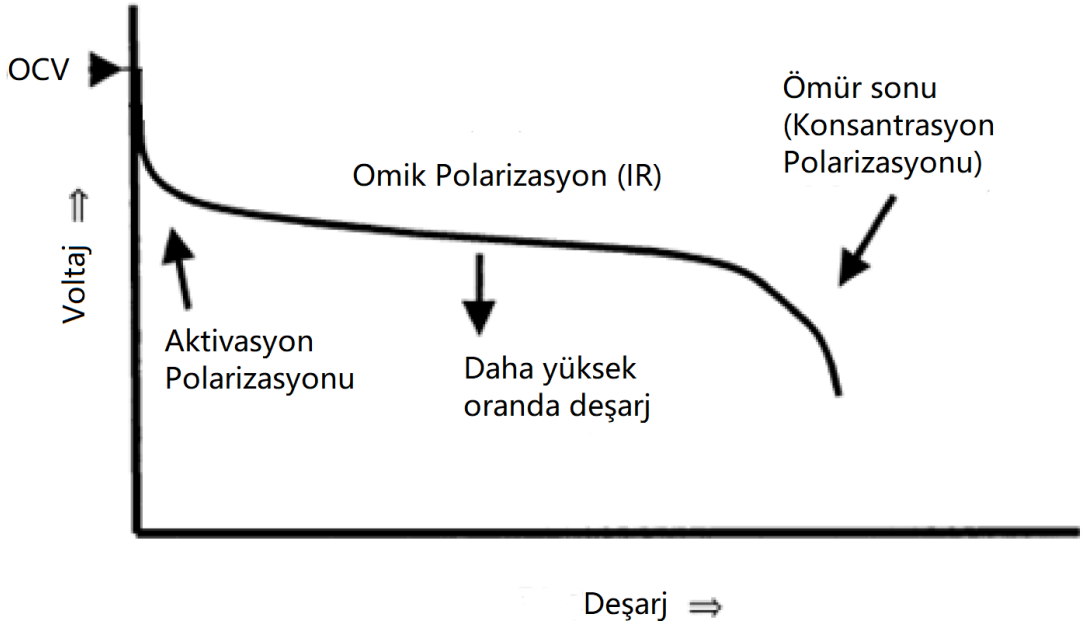
OCV, sistemin maksimum enerjisini temsil eder, ancak akım üretmek için aşılması gereken sınırlamalar nedeniyle akım akarken elde edilemez. Bu nedenle, akım üretmek için bir enerji (veya voltaj) cezası verilir. Bu sınırlamalar, çizimdeki bölgeler incelenerek

analiz edilebilir. Polarizasyon, ilgili mekanizmasıyla ilişkili voltaj düşüşüdür ($\Delta V=I.R$, burada I akımdır ve R dirençtir).

Düşük akımlarda, açık devre potansiyelinden doğrusal olmayan düşüş, Şekil 4.2'deki eğrinin en sol kısmı olan aktivasyon polarizasyonunu gösterir. Bu bölgedeki düşüş ne kadar dik olursa, reaksiyonların biri veya her ikisi için düşük aktiviteli malzemeler nedeniyle kinetik o kadar yavaş olur. Hidrojen/Oksijen yakıt hücresindeki oksijen indirgenmesi gibi yavaş kinetiği olan yakıt hücreleri için, bu bölgede o kadar dik bir düşüş olabilir ki, uygulanan voltaj OCV'den yaklaşık 100 mV daha az olana kadar önemli bir akım üretilmez (Kreutzer H. M., 2012).

Şekil 4.2'deki eğrinin doğrusal olduğu orta bölge, omik direnci temsil eder. Bu direnç, akış alanı blokları, akım toplayıcılar, membran ve elektrotlar (katalizör tabakası dahil) dahil olmak üzere tüm dahili bileşenlerin dirençlerini ve arayüzler arasındaki temas dirençlerini içerir. Bu bölgedeki voltaj düşüşü omik polarizasyon olarak adlandırılır ve malzemelerin akan akıma karşı dirençlerinin üstesinden gelmeyle ilişkili enerji cezasını temsil eder. Daha fazla omik dirence sahip bir hücrenin bu bölgede daha dik bir eğimi olacaktır, bu da belirli bir akımın üretilmesi için daha yüksek bir voltaj düşüşünün gerekli olduğunu gösterir. Sonuç olarak, (akım ve gerilimin çarpılmasıyla elde edilen) güç yoğunluğu bu akımda daha düşük olacaktır. Sistemin kinetiği ne kadar hızlı olursa, aktivasyon polarizasyon direncinden kaynaklanan dikey voltaj düşüşü o kadar küçük olur ve voltaj-akım eğrisi o kadar çabuk (OCV'nin altındaki voltaj açısından) doğrusal hale gelir ve bu bölgeye ulaşır.

Daha yüksek akımlarda, Şekil 4.2'deki eğrinin en sağ kısmında, eğim tekrar doğrusal olmayan hale gelir. Bu bölgede, voltaj düştükçe, voltajdaki değişim başına akımdaki değişim, sonunda voltajda daha fazla düşüş akımda herhangi bir artışa neden olmayacak kadar küçülür. Bu noktada, reaktanların reaksiyon bölgesine (elektrot yüzeyinde) transferi reaksiyon hızına ayak uyduramaz ve sistem kütle taşıması sınırlıdır. Bu bölgedeki voltaj düşüşü, konsantrasyon polarizasyonudur. Şarj sırasında performans, x ekseni üzerinden yansıyan aynı aktivasyon, omik ve konsantrasyon polarizasyon bölgeleri ile deşarj eğrisinin ayna görüntüsü olacaktır.



Şekil 4.2. Deşarj sırasında bir yakıt hücresi veya akış pili için genel voltaj-akım grafiği (Winter & Brodd, 2004)

4.2. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarının Tersinmez Termodinamiği

Redoks akış bataryalarında tersinir durumda hesaplanan potansiyel fark, verim ve akım değerleri ideal koşullarda ancak gerçekleşebilecek olan tepe limiti işaret etmektedir. Redoks akış bataryaları çalıştırıldığında ve devreden akım akar ve pilde oluşan tersinmezlikler sebebiyle, idealden çok daha düşük verim, akım ve potansiyel fark ortaya çıkar (Sarı, 2002).

4.2.1. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarında Meydana Gelen Gerilim Kayıpları

4.2.1.1. Polarizasyon Kavramı

Hücre voltajı ile ilgili değerde oluşan akımın tersinmez durumdaki hali ve bu esnada oluşan olaylara polarizasyon, hücreye ise polarize olmuş pil denir (Çorbacıoğlu, 2001). Bir genelleme olarak polarizasyon Denklem (4.13) deki gibi ifade edilir;

$$\varepsilon_{pil} = E_{pil,tnir} - E_{pil,tmez} \tag{4.13}$$

Bu polarizasyonların etkisiyle oluşan potansiyel farkta oluşan düşme performansı azaltır. Bu sebeple, akım oluştuğu esnasındaki potansiyel fark, $E_{pil,tnir}$'dan ziyade bu değerin daha altında olan $E_{pil,tmez}$, değerine iner (Sarı, 2002).

Polarizasyon, ohmik polarizasyon (ε_{ohm}), konsantrasyon polarizasyonu (ε_{kon}), aktivasyon polarizasyonu (ε_{akt}) seklinde üç kısımda incelenebilir. Sekil 4.1 ve 4.2'deki polarizasyon eğrilerinden genel durum görülebilir.

4.2.1.1.1. Omik Polarizasyon

Redoks akış bataryalarında gerçekleşen tüm omik kayıpların tamamını ifade eder. Elektrot üzerinde oluşan temas sebepli dirençler, elektronik öz dirençler, elektrolit boyunca ilerleyen iyonlara karşı elektrolitin gösterdiği mukavemet gibi kayıplar omik kayıplara örnek olarak verilebilir. Elektrolit ve elektrotlardaki bu tarz kayıplar ohm kanunu göre Denklem (4.14) de;

$$\varepsilon_{ohm} = i.R \tag{4.14}$$

şeklinde verilir (Sarı, 2002). Verilen denklemde i = Akım yoğunluğu (A/cm^2), R= Toplam batarya direnci (Ω), ε_{ohm} = Omik polarizasyon (V)'nu gösterir. Bir genelleme olarak; elektrotlar, elektrolite göre daha iletkendir. Elektrolit miktarının düşmesi katot ve anot arasındaki omik voltajı azaltabilir. Buna ek olarak, katodik ve anodik reaktanların bir araya gelmesi pilin potansiyel farkını azaltıcı etkinliktedir. Omik kayıpların azaltmanın yollarından biri elektrotlar arasındaki direnç tabakasının kalınlığını kimyasal veya fiziksel yönden düşürmektir (Çorbacıoğlu, 2001).

4.2.1.1.2. Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu kütle transferi etkilerinden sebepli enerji kayıplarını gösterir. Pratikteki akım yoğunluklarında girdilerin elektrokimyasal reaksiyon kısmına ve ürünlerin elektrokimyasal tepkime kısmından dışarıya transferlerindeki hızların azalması, konsantrasyon polarizasyonunun önde gelen sebepleridir (Sarı, 2002). Bu sebepler elektrolitin difüzyon katsayıları veya yüksek çözünürlük ile bir miktar azaltılabilir. Düşük sıcaklıklarda redoks akış bataryalarında konsantrasyon kayıpları verim kaybının temel sebeplerindendir. Karışımın sıcaklığını arttırmak ya da karıştırmak, konsantrasyon

değişikliklerini azaltmada etin bir yoldur (Çorbacıoğlu, 2001). Elektrotta konsantrasyon değişikliği sebepli oluşan kayıplara konsantrasyon polarizasyonu denir. Konsantrasyon polarizasyonu Denklem (4.15) deki gibi hesaplanır;

$$\varepsilon_{kon} = \frac{R.T}{n.F}.\ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (4.15)$$

Bu eşitlikte; i, akım yoğunluğu (A/cm^2), R, gaz sabiti (8,314 J/mol.K), i_L, limit akım yoğunluğu (A/cm^2) T, sıcaklık (K), n, elektron sayısı, F, Faraday sabiti (96500 C/mol) ile ifade edilirler (Sarı, 2002).

Bir redoks akış bataryasında konsantrasyon polarizasyonu her bir elektrotta diğerine bağlı olmaksızın oluşur. Bu sebeple hücrenin tamamında oluşan konsantrasyon polarizasyonu her iki elektrodunda oluşan polarizasyonların toplamı Denklem (4.16) da ki gibi elde edilir (Sarı, 2002);

$$\varepsilon_{pil,kon} = \varepsilon_{anot,kon} + \varepsilon_{katot,kon} \quad (4.16)$$

4.2.1.1.3. Aktivasyon Polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu elektrotta reaksiyonlardan dolayı oluşan enerji kayıplarını işaret eder. Çoğu kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için geçilmesi gerekli olan enerji eşiği değeri bulunmaktadır. Sadece yeterli enerjisi olan moleküller bu enerji limitinin üstüne çıkabilirler (Sarı, 2002).

Matematiksel olarak basit elektron transferi işlemi ile aktivasyon polarizasyonu Tafel eşitliğinden (Denklem (4.17) ve Denklem (4.18) deki gibi bulunabilir (Çorbacıoğlu, 2001);

$$A + n.e \rightarrow B \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_{akt} = a + b.\log(i) \quad (4.18)$$

Tafel eşitliği, diğer nicelikler sabitken bir elektrottaki polarizasyonun akım yoğunluğu ile olan ilişkisi deneysel olarak ele edilmiştir (ε_{akt} değerinin 50 −100 mV aralığında olan elektrokimyasal denklikler için ε_{akt}, Tafel eşitliği ile elde edilebilir). Bir hücredeki aktivasyon polarizasyonun toplamı Denklem (4.19) da ki gibi gösterilir (Sarı, 2002);

$$\varepsilon_{pil,akt} = \varepsilon_{anot,akt} + \varepsilon_{katot,akt} \quad (4.19)$$

Aktivasyon polarizasyonunu yok etmek mümkün olmamaktadır. Yüksek sıcaklık altındaki değerlerde çalışan redoks akış bataryalarında aktivasyon polarizasyonu oldukça önemli olmakla beraber sıcaklık ve basınç artışıyla birlikte önemli olmaktan çıkar (Çorbacıoğlu, 2001).

Toplam hücre polarizasyonu Denklem (4.20) de verilmiştir;

$$\varepsilon_{pil} = \varepsilon_{pil,ohm} + \varepsilon_{pil,kon} + \varepsilon_{pil,akt} \quad (4.20)$$

Denklem (4.20) ile Denklem (4.13) denklemi bir arada değerlendirilirse;

$$E_{pil,tmez} = E_{pil,tnir} - \varepsilon_{pil,ohm} - \varepsilon_{pil,kon} - \varepsilon_{pil,akt} \quad (4.21)$$

bulunur.

Denklem (4.21)'den net olarak görülmektedir ki, hücrenin ölçülen potansiyel farkı polarizasyonların artması ile azalır. Polarizasyon kayıplarını düşürmek için yapılabilecek çeşitli aksiyonlar mevcuttur. Bunlar, yüksek sıcaklıkta çalışmak, katalizör etkinliğini arttırmak, elektrodun yüzeyindeki pürüzlülüğünü artırmak (bu koşul, temas alanının yükselmesini sağlar ve i_o yükselir), daha konsantre çözelti kullanmak, yüksek basınçta çalışmak, iyonik iletkenliği yüksek elektrolit kullanmak vb. gibi işletme ve malzeme parametrelerini değiştirmektir (Çorbacıoğlu, 2001).

4.2.1.2. Hidrojen/Bromür Redoks Akış Bataryalarının Elektrokimyası

Elektrokimyasal model, hücrenin nasıl performans gösterdiğini açıklar. Bu bölümün temel amacı, Denklem (4.22)'da görüldüğü gibi hücrenin akımı ve gerilimi ile hesaplanabilen hücre gücünü bulmaktır;

$$p = i.E(i) \quad (4.22)$$

Modelde hücre akımı seçilebilen bir parametredir ve diğer parametrelerden etkilenmez, bu nedenle sadece hücre voltajının daha fazla analize ihtiyacı vardır. Hücre voltajı veya hücre potansiyeli, Denklem (4.23)'de gösterildiği gibi denge potansiyeli ve voltaj

kayıpları ile hesaplanabilir. ηR direnç aşırı potansiyelini, ηH Hidrojen elektrotu aşırı potansiyelini ve ηBr Bromür elektrotu aşırı potansiyelini gösterir.

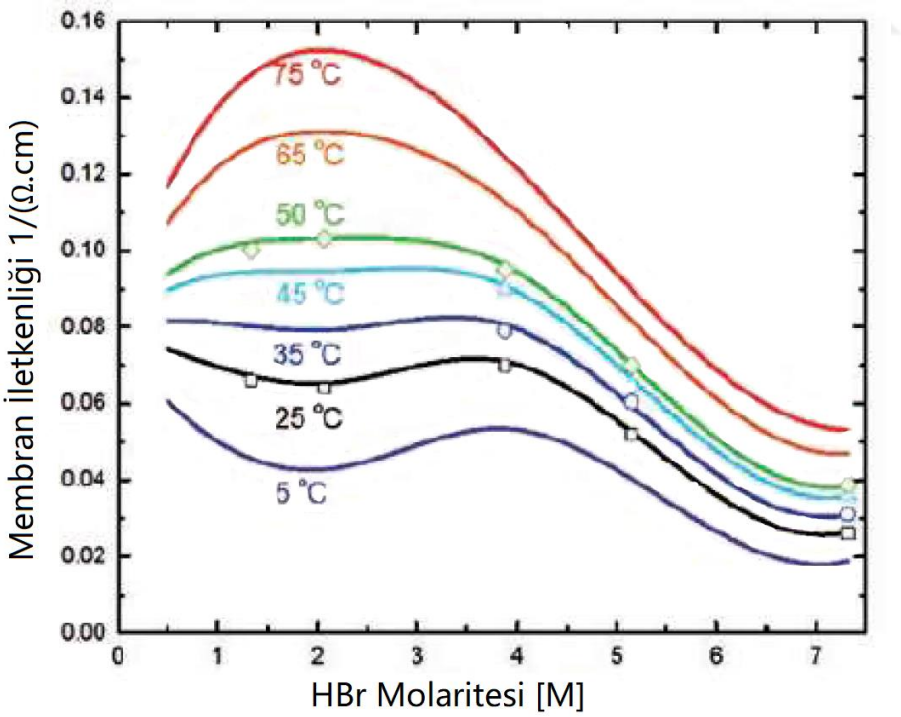
Bataryanın şarj modunda çalışması durumunda hücre potansiyeli denge potansiyelinden yüksek, deşarj modundaysa hücre potansiyeli düşüktür;

$$E(i) = E_{eq} - \eta_R(i) - \eta_H(i) - \eta_{Br}(i) \tag{4.23}$$

Denge potansiyeli, Denklem (4.24)'de görülebileceği gibi, sıcaklık ve aktif türlerin konsantrasyonu gibi birçok farklı parametreye bağlıdır;

$$E_{eq,ideal} = 1{,}2793 - 0{,}0006104.(T + 273{,}15) + \frac{R.T}{2.F}.\ln\left(\frac{[Br_2][H_2]}{[HBr_{(aq)}]^2}\right) \tag{4.24}$$

Bu durumda elektrot ve elektrolit direnci ihmal edilebilir, dolayısıyla direnç kaybı çoğunlukla membran direncinden kaynaklanabilir. Membran direnci, Denklem (4.25)'da görülebileceği gibi membran kalınlığı (l), akım yoğunluğu (i) ve membran iletkenliği (σ) ile hesaplanabilir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda membran iletkenliği ve asit molaritesi

Baldwin ve Sone, membran iletkenliği, denklem (4.26) ve Şekil 4.3'de görülebileceği gibi, hidrojen bromür molaritesinin ve sıcaklığın bir ilişkisidir;

$$\eta_R = \frac{l}{\sigma} . \frac{i}{1000} \tag{4.25}$$

$$\sigma(M, T) = A. (M). e^{\frac{-E_A(M)}{R.T}} \tag{4.26}$$

Hidrojen elektrot aşırı potansiyeli yalnızca aktivasyon aşırı potansiyelini içerir ve Hidrojen gazının varsayılan hızlı taşınması nedeniyle konsantrasyon aşırı potansiyeli ihmal edilir. Aktivasyon aşırı potansiyeli, Denklem (4.27)'de gösterildiği gibi, Butler-Volmer denkleminin konsantrasyondan bağımsız bir formu kullanılarak tanımlanabilir. Hedef değer, denklemde kırmızı daire içinde η_H olarak gömülü olan aktivasyon aşırı potansiyelidir. Parametreler, yapılandırılmış Hidrojen elektrodunun değişim akımı yoğunluğu (i_0^H), transfer katsayısı (α), Faraday sayısı (F), ideal gaz sabiti (R) ve sıcaklıktır (T). Transfer katsayısı 0,5'tir ve değişim akımı yoğunluğu 250 mA/cm^2 (Temel Durum) ila 600 mA/cm^2 (Optimal Durum) arasındadır. Değişim akımı yoğunluğu ölçülen bir değerdir ve Denklem (4.27) kullanılarak hesaplanır;

$$i = i_0^H . \left[e^{\left(\frac{-\alpha.F.\eta_H}{R.T}\right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha).F.\eta_H}{R.T}\right)} \right] \tag{4.27}$$

Bromür elektrot aşırı potansiyeli hem aktivasyon hem de konsantrasyon aşırı potansiyellerini içerir ve Denklemde (4.28) η_{Br} olarak gösterilir. i_0^{Br}, Bromür elektrot değişim akımı yoğunluğunu gösterir ve 40 mA/cm^2 (Temel Durum) ila 400 mA/cm^2 (Daha Optimal Durum) arasında değişken bir değeri bulunmaktadır. $C_0^{kütle}$ ve $C_R^{kütle}$, bromür'ün oksitlenmiş ve indirgenmiş formlarının yığın konsantrasyonlarını temsil eder ve $C_0^s(i)$ ve $C_R^s(i)$, elektrot yüzeyi yakınındaki ilgili konsantrasyonlarını temsil eder;

$$i = i_0^{Br} \left[\frac{C_0^s(i)}{C_0^{kütle}} . e^{\left(\frac{-\alpha.F.\eta_{Br}}{R.T}\right)} - \frac{C_R^s(i)}{C_R^{kütle}} . e^{\left(\frac{(1-\alpha).F.\eta_{Br}}{R.T}\right)} \right] \tag{4.28}$$

Türlerin konsantrasyonunu belirlemek için birkaç ek hesaplama yapılmalıdır. $C_0^{kütle}$ - $C_0^s(i)$ değeri, ince film boyunca oksitlenmiş türler için konsantrasyon farkıdır, δ (veya ε) difüzyon tabakası kalınlığıdır, D_{Br_2} veya D_{Br^-} difüzyon katsayısı ve i akım yoğunluğudur.

Yüzeydeki hem oksitlenmiş hem de indirgenmiş türler için Denklemler (4.29) ve (4.30) denklemlerinde görülebilir;

$$C_0^s(i) = C_0^{kütle} - \frac{\varepsilon}{2.F.D_{Br_2}} . \frac{i}{1000} \quad (4.29)$$

$$C_R^s(i) = C_R^{kütle} - \frac{\varepsilon}{F.D_{Br^-}} . \frac{i}{1000} \quad (4.30)$$

Difüzyon katsayısını hesaplamak için, bromür ve hidrojen bromür hakkında veri eksikliği nedeniyle, suyun moleküler ağırlığını (MW_{H_2O}), sıcaklığı (T), dinamik viskoziteyi (μ), saf çözünen maddenin moleküler hacmini (V_1) ve çözücünün moleküler hacmi (V_2), Denklem (4.31)'te görülebileceği gibi kullanılabilir;

$$D_{Br_2} = 10^{-7} . \frac{(MW_{H_2O})^{\frac{1}{2}}}{\mu.(V_1)^{\frac{1}{3}}.(V_2)^{\frac{1}{3}}} \quad (4.31)$$

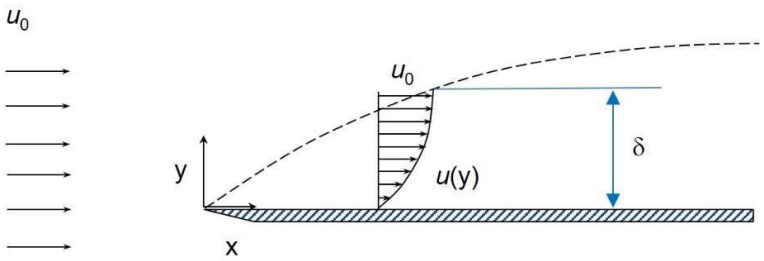
Viskozite sıcaklığa bağlıdır ve denklem (4.32) kullanılarak su için hesaplanabilir;

$$\mu = \frac{T+246}{(0{,}05594.T+5{,}2842).T+137{,}37} \quad (4.32)$$

Difüzyon tabakası kalınlığını, yaklaşık 10 μm fiber çaplarına sahip gözenekli, elyaflı bir elektrot boyunca bir sınır tabakasının oluşturulmasıyla ayarlandığı varsayılabilir. Difüzyon tabakasının kalınlığı, düz plakalar üzerinde laminer akış için Blasius çözeltisi (Denklem (4.33)) ile belirlenebilir. Parametreler, sınır tabakasının başlangıcından aşağı akış mesafesi (x) ve sıvının serbest hızı (u_0) ile elektrolit yoğunluğu başına dinamik viskozite olan kinematik viskozitedir (v). Serbest hız u_0 bu durumda elektrottan δ (veya ε) mesafe ile elektrolitin hızı. Sınır tabakasının oluşumu Şekil 4.4'de görülebilir;

$$\varepsilon \approx 4{,}91 . \left(\frac{v.x}{u_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.33)$$

Ana borudaki akış hızı ile hücre içindeki (elektrodun yanındaki küçük kanallardaki) akış hızı arasındaki ilişki, bir kanalın kesit yüzey alanı ile hücrenin kesitinin oranı ile belirlenmelidir. Bu sayede akış hızı ile hücre gücü arasındaki bağlantı bulunabilir ve akış hızına dayalı elektrokimyasal model oluşturulabilir (Kerekes, 2019).



Şekil 4.4. Düz bir levhanın yanında sınır tabakasının oluşumu (Weyburne, 2016)

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Deneylerde Esnasında Kullanılan Cihazlar, Kimyasallar ve Elektrot Malzemeleri

Sistemde kullanılan kimyasallar, elektrot malzemeleri ve aygıtlar şu şekilde sıralanabilir:

Yüksek saflıkta hidrojen (Habaş, CAS: 12385-13-6, %99,999), Bromür (ABCR, CAS:7726-95-6, %99,8), hidrojen bromür (Scharlau, CAS:10035-10-6 %48 analiz için), 1-propanol (Superco, CAS: 71-23-8, %99,5), Sülfürik asit (Sigma-Aldrich, CAS: 7664-93-9, %98), Hidrojen Peroksit (CAS: 7722-84-1, %35), Nafyon® 115 membran (DuPont), Karbon kumaş (E-TEK LT1200-N), Karbon fiber kâğıt (SGL 29BC, AvCarb P50, AvCarb P50T, Freudenberg H24C5, Freudenberg H23C8, Toray TGP-H-60), Nafyon iyonomerinin (D2020, 920 EW), Katalizör (Tanaka, TEC10E60TPM), Elektronik yük (Amrel, PEL600-120-120), Güç kaynağı (Aim TTI QPX1200S), Bromür konsantrasyon sensörü (ACT Scientific, Br2+), manyetik karıştırıcı (IKA, Big Squid), Hidrojen kütle akış kontrolcüsü (Aalborg MC), Hidrojen kütle akış ölçeri (Bronkhorst EL-FLOW Select), Sıcaklık kontrolörü (ENDA 4420 Sıcaklık kontrolcüsü), Peristaltik pompa (Masterflex L/S), Dijital multimetre (Fluke 107).

5.2. Performans Testleri Yapılan Membran Elektrot Üniteleri

Membran Elektrot Ünitesi (MEÜ), elektrokimyasal reaksiyonların ve iyon geçişinin gerçekleştiği ve anot ve katot elektrotlarının bir elektroliti sandviç olarak iki tarafında bulunması ile oluşan bütün bir sistemdir. Bu çalışma kapsamında 6 farklı kombinasyonda MEÜ oluşturuldu. Testlerde membran olarak Dupont firmasının ürettiği Nafyon 115 kullanıldı. Anot gaz difüzyon tabakası olarak ise Sigraget firmasının ürettiği SGL 29BC kullanıldı. Elektrot üretimi için anot gaz difüzyon tabakasına 0,5 $mgPt/cm^2$ katalizör yüklemesi fırça yardımı ile yapıldı. Katalizör mürekkebinin ve membranın testlere hazırlanması ilerleyen bölümlerde detaylandırıldı. Testlerde anot elektrodu ve membran sabit tutuldu, yalnızca katot elektro değiştirildi. MEÜ üretimi için sıcak pres kullanılmadı.

5.3. MEÜ Hazırlanması

Laboratuvarda hazırlanan bu deneyler için yapılan MEÜ'lerin tamamı eş metot ile hazırlandı. Pt/C anot, N115 membran aşağıda örnek olarak anlatılmış olup, katot elektrodu hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanıldı. MEÜ hazırlanmasında sıcak pres kullanılmamış olup, hücre montajı esnasında üst üste koyularak oluşturuldu.

5.3.1. Anot Elektrodun Hazırlanması

Deneylerde kullanılan anot elektrodunun yüksek yüzey alanlı karbon katalizörün platini (ağırlıkça %60 Pt/C için) Tanaka'dan (Pt/HSC, TEC10E60TPM) satın alındı. Pt/C tozu Teflon şişede tartıldı. Deiyonize su eklendi ve karışım 5 dakika karıştırıldı. Deiyonize su içindeki Pt/C dispersiyonuna, Nafyon iyonomerinin (D2020, 920 EW) su ve 1-propanol içindeki bir dispersiyonu eklendi ve karışım 5 dakika daha karıştırıldı. İlave 1-propanol eklendi ve 5 dakika daha karıştırıldı. İyonomer-karbon ağırlık oranı 0,97 ve deiyonize su-1-propanol ağırlık oranı 3,4 idi. Katalizör mürekkep 1,5 saat boyunca 6000 rpm'de karıştırıldı. Hazırlanan mürekkep, ısıtmalı vakum tabla üzerine konulan SGL 29BC gaz difüzyon tabakası üzerine el spreyi kullanılarak istenen yükleme miktarına ulaşılana kadar çok katmanlı olarak uygulandı. Her bir katman uygulanmadan önce gaz difüzyon tabakası 90° döndürüldü. Hazırlanan elektrodun 88 °C de kurutuldu. Elektrot üzerinde Pt yüklemesi 0,5 mg/cm^2 olarak sağlandı. Kullanılan elektrot bir defada hazırlanmış olup, kesilerek kullanıldı.

5.3.2. Membranın Hazırlanması

Deneyler kullanılan Nafyon 115 membran, satın alındıktan sonra test öncesi belirli işlemlere tabi tutuldu. Öncelikle organik kirlerin giderilmesi amacıyla ağırlıkça %5'lik hidrojen peroksit çözeltisinde 80 °C sıcaklıkta, 1 saat süreyle bekletildi. Belirtilen sürenin sonunda deiyonize su ile durulandı. Ardından katyon kirleticilerin uzaklaştırılması ve membranın H^+ formuna dönüştürülmesi amacıyla, 1M sülfürik asit çözeltisinde 80 °C sıcaklıkta 1 saat bekletildi. Bu sürenin sonunda pH nötr olana kadar bol deiyonize su ile durulandı. Ardından asit kalıntılarının tamamının giderilebilmesi için 3 kez deiyonize su içinde 1'er saat bekletildi. Hazırlanan membran bütün testler için tek parçada hazırlandı

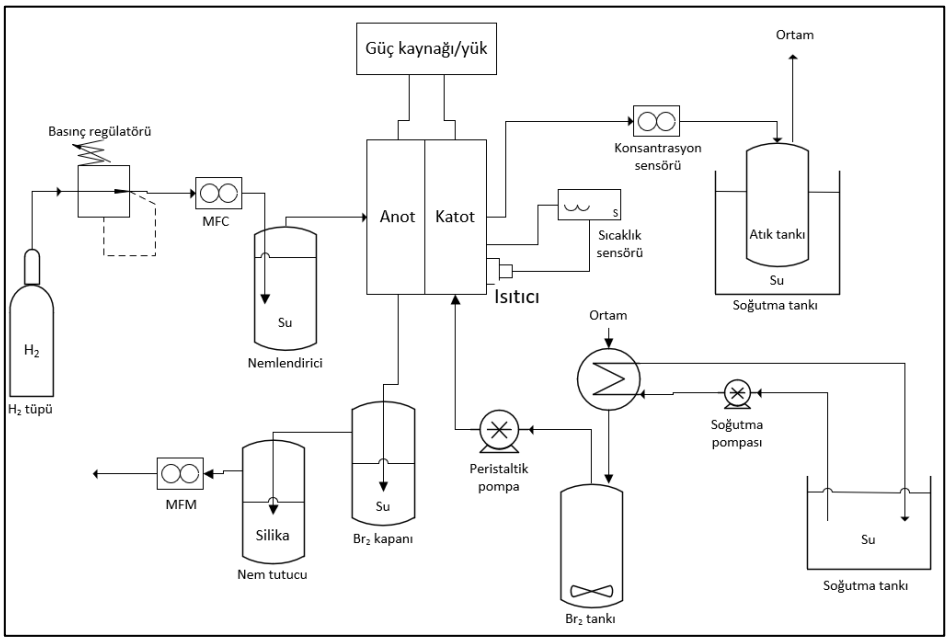
ve kullanılana kadar saf su içinde saklandı. Kullanım için her test öncesi kesilerek istenen boyutlara getirildi.

5.4. Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı

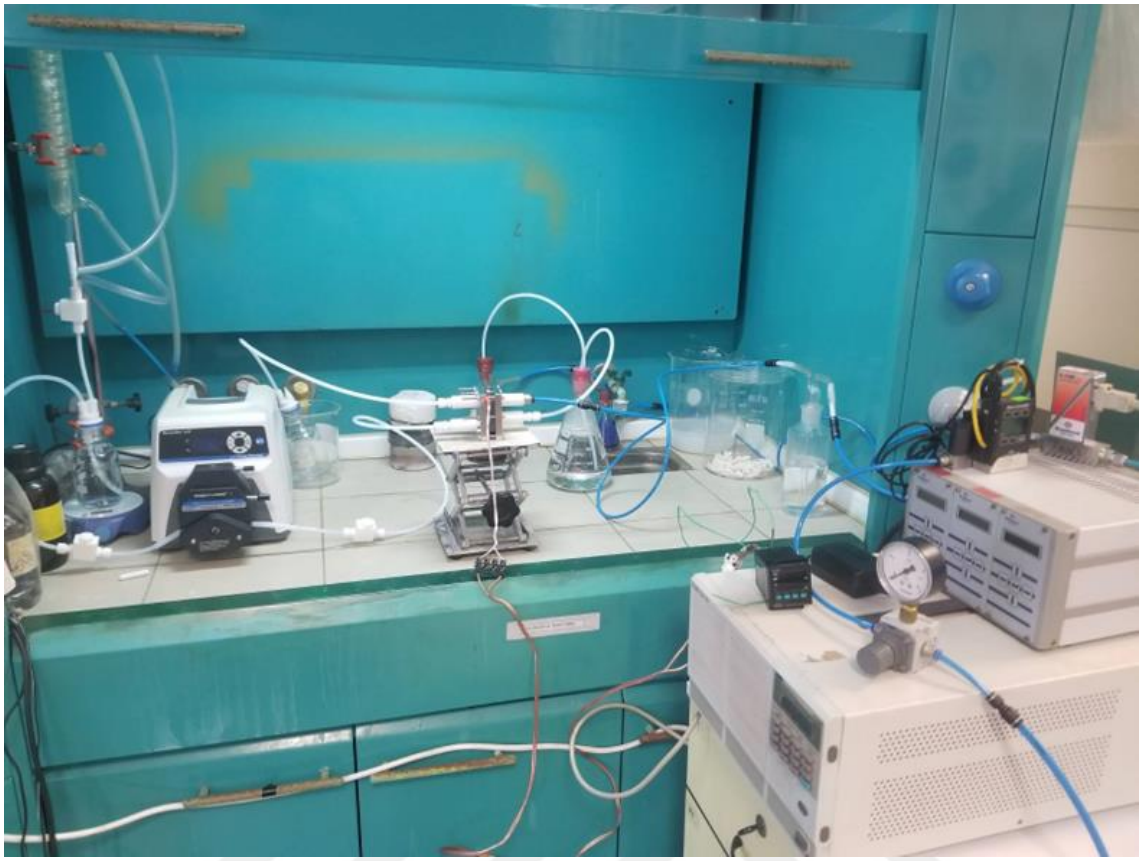
5.4.1. Deney Düzeneği

Deneylerin yapılacağı hazır veya ticari bir test sistemi olmadığı için, bir test düzeneği tasarlandı. Sistem, hücre performansının eldesinde kullanılırken, sabit besleme konsantrasyonuna izin vermesi amacıyla, oksidan ile ürünün ayrı ayrı depolanmasını sağlanabilecek şekilde dizayn edildi (Şekil 5.1).

Şekil 5.1'den görüleceği üzere sistemde, laboratuvar şartlarında hazırlanan membran elektrot ünitesinin içerisine yerleştirildiği redoks akış bataryası, oksitleyici beslenmesini sağlayan peristaltik pompa, hidrojen tüpü, kütlesel debi ölçer/kontrolcü, hücre sıcaklığını kontrol etmek için sıcaklık kontrolcüsü, nemlendirici, yakıt, elektronik yük ve güç kaynağı yer almaktadır. HBAB'ın yakıt ihtiyacı, istenen debi değerinde kütle akış kontrolcüsü ile kontrol edilmek suretiyle sisteme bağlanan hidrojen tüpünden karşılanmaktadır. Gerekli olan oksitleyici miktarı ise başlangıç kompozisyonu ayarlanmış Bromür/Hidrojenbromür/Su tankından peristaltik pompa kullanılarak ayarlanmaktadır. Deney sistemi kurulmuş hali Şekil 5.2 de verilmiştir.



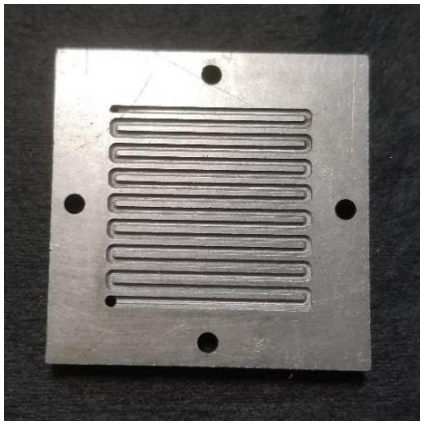
Şekil 5.1. Test düzeneği şeması



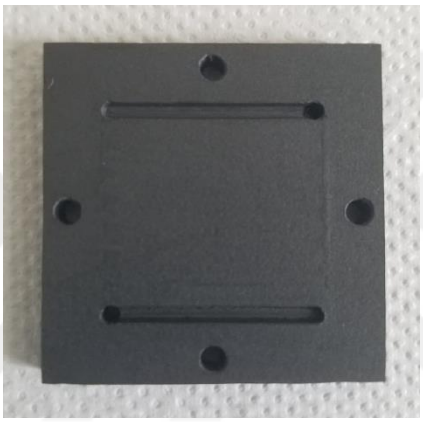
Şekil 5.2. Deney sisteminin kurulmuş hali

5.4.2. Deneyin Yapılışı

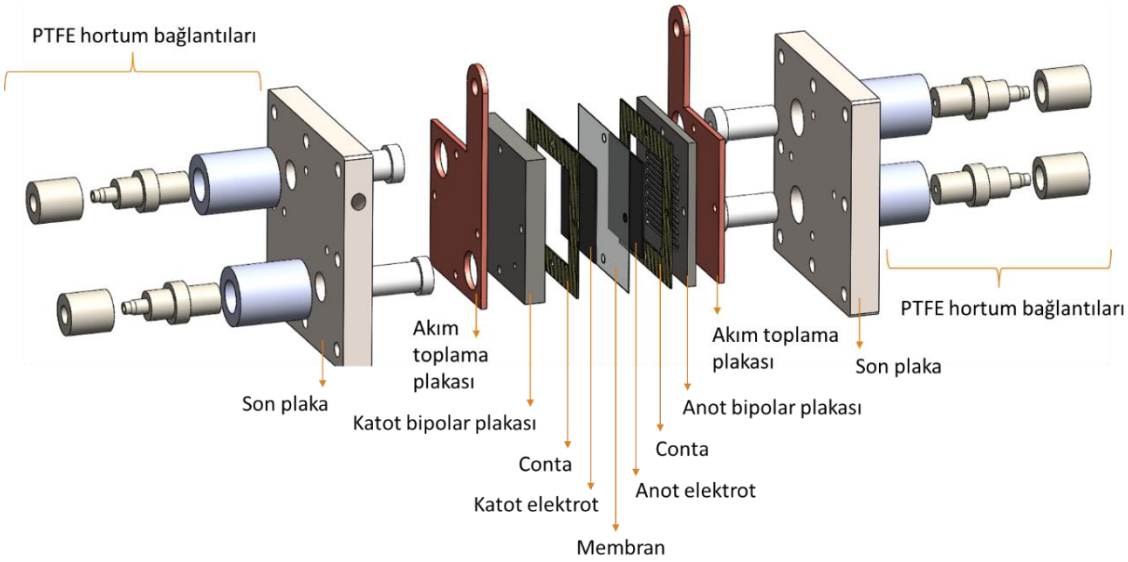
Performans testlerine geçmeden önce hücre bütün komponentleri ile monte edildi. Deneyler kapsamında kullanılan hücre ve bütün bağlantı elemanları bu çalışma kapsamında tasarlandı ve üretildi. Aktif alan 10 cm^2 olarak kullanıldı. Son plakalar 304 paslanmaz çelik, anot bipolar plakası (Şekil 5.3) grafit, katot bipolar plakası (Şekil 5.4) ise PTFE/C olarak seçildi. Hücrenin anot kısmında 1 mm kanal genişliği, 0,7 mm kanal derinliğine sahip tek yollu serpantin kanal olacak şekilde grafit plaka işlendi. Katot kısmında ise akış kanalı bulunmamakta olup, hücre içine verilen akış doğrudan difüzyon tabakasına verilecek bir dizayn yapıldı. Hazırlanan elektrotlar, membran, bipolar plakalar ve contalar hücre içine yerleştirildi (Şekil 5.5). Conta olarak cam elyaf takviyeli teflon kullanıldı. Hücre montajı tamamlandıktan sonra son plakada bulunan delikten fişek ısıtıcı aktif alanı köşegen boyunca ısıtacak şekilde monte edildi. Fişek ısıtıcı da bu test düzeneğine özel olarak tasarlandı ve üretildi. Montajlanmış hücre Şekil 5.6 de verilmiştir.



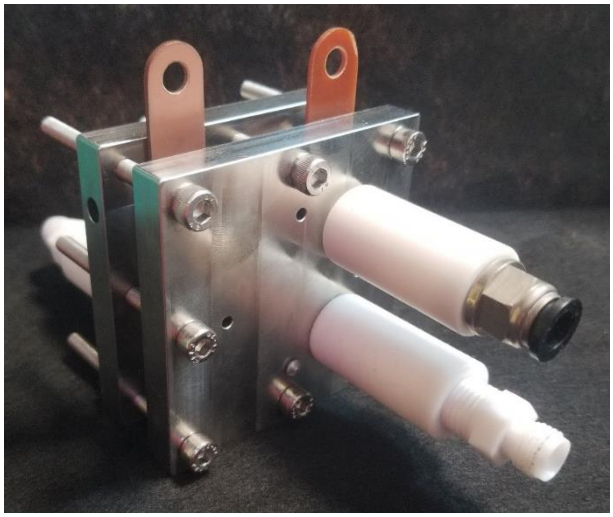
Şekil 5.3. Anot bipolar plakası



Şekil 5.4. Katot bipolar plakası



Şekil 5.5. Hücre montajı



Şekil 5.6. Montajlanmış hücre

Sistemi koşullandırmak için deşarj modunda öncelikle içeriye hidrojen beslenerek voltajın 150mV'a ulaşması beklendi. Bu değere ulaştıktan sonra bromür çözeltisi beslemesine başlandı. Hücrenin katot elektroduna önceden hazır edilen molaritesi sabit çözelti, belirlenen debi değerlerinde peristaltik pompa yardımıyla beslendi.

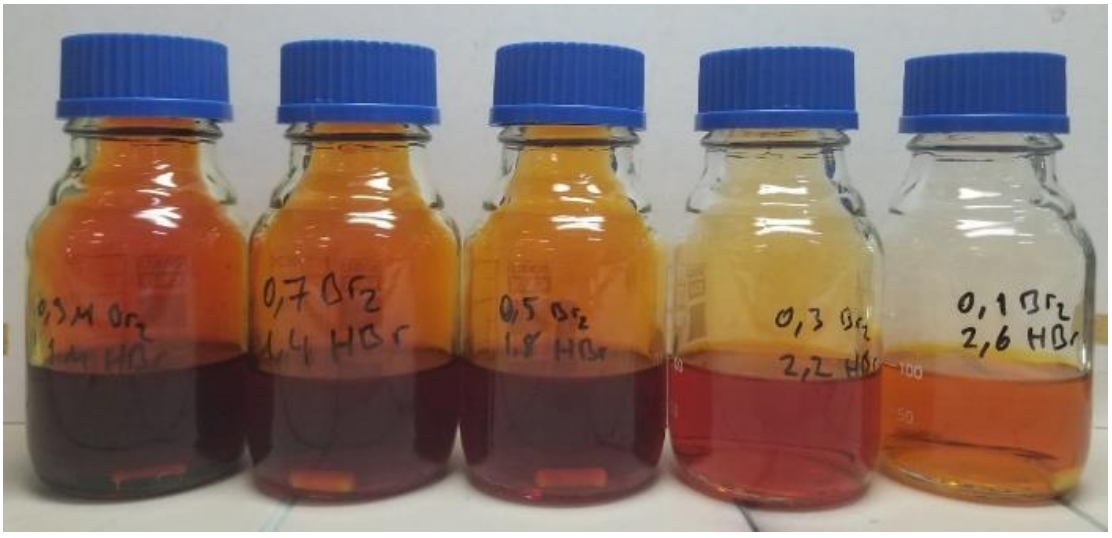
Sistem hızlı bir şekilde açık devre voltajına ulaştığı gözlemlendi. Teorik hücre voltajı 1,098 V olmasına rağmen deneyler esnasında hücre 1,07 V değerine ulaştığında sistemin çalışmaya hazır olduğu anlaşıldı. Koşullandırma kısmının tamamı oda sıcaklığında ısıtma gerçekleştirilmeden yapıldı. Sıcaklık ölçümleri katot plakası üzerinden termokupl sayesinde gerçekleştirildi.

Kurulumu tamamlanan sistemde 60 saniye aralıklarla sabit gerilim değerinde tutularak (açık devreden 0,3 V değerine kadar, 0,1 V aralıklarla) akım yoğunluğu değerleri kaydedildi. Deneyler, farklı çalışma koşullarında (oksidan debisi ve sıcaklık) için değişik membran elektrot üniteler ile tekrarlandı. Güç yoğunluğu değeri, sabit tutulan potansiyel fark ve elde edilen kararlı haldeki akım yoğunlukları kullanılarak hesap edildi. Yukarıda anlatılan kısım deşarj modunda çalıştırılan bir pil için geçerli olup; şarj modunda ise, yalnızca katot kısmına istenen debide hidrojen bromür çözeltisi peristaltik pompa vasıtasıyla beslendi. Ancak bu sefer elektronik yük yerine güç kaynağı kullanıldı. Polarizasyon eğrisi, açık devre voltajından başlanarak, 1,2-2 V aralığında, 0,1 V aralıklar ile ölçüldü.

Deşarj testleri için, hücre beslemesi anot tarafında bütün testler için sabit 60 ml/dk hidrojen beslenerek gerçekleştirildi. Hidrojen besleme basıncı, bromürün membran üzerinden anot kısmına difüzyonunun, hidrolik sürüklenme kısmını engelleyebilmek amacıyla 2 bar değerinde tutuldu. Sıcaklık olarak 30 ve 40 °C değerleri alındı. İklimlendirme kabini olmaması sebebiyle oda sıcaklığı testleri gerçekleştirilmedi. Bununla birlikte, bromürün düşük kaynama sıcaklığı (58,8 °C) sebebiyle, çözeltinin sıvı fazda kalması amacıyla 40 °C üzerinde test yapılmadı. Katot besleme debileri her test için 10 ve 20 ml/dk olarak kullanıldı.

Şarj testleri için ise, anot tarafı çıkışlarından biri kapatıldı. Diğer ucuna ise anot kısmının sürekli basınç halinde tutulabilmesi için 2 bar değere ayarlanan bir ters basınç regülatörü bağlandı. Hidrojen üretimi termal kütlesel debi ölçer ile ölçüldü ve hacimsel debiye cihaz üzerinde dönüştürüldü. Katot beslemesi sabit 2,8 M hidrojen bromür çözeltisi kullanılarak peristaltik pompa ile sağlandı. Katot debisi 10 ve 20 ml/dk olarak sağlandı. Hücre sıcaklığı 30 ve 40 °C olarak ayarlandı.

Şarj ve deşarj testlerinde bromürün hücre çıkışındaki konsantrasyonu ACT Scientific firması tarafından üretilen bromürün için kalibre edilmiş konsantrasyon sensörü ile ölçüldü. Kalibrasyon için testlerde kullanılan besleme konsantrasyonundan başlanıp, 0,2 M bromür adımlarla 5 adet çözelti hazırlandı. Çözeltiler testler devam ederken karşılaşılabilecek kompozisyonlara göre hazırlandı ve sensör kalibre edildi. Kalibrasyon çözeltileri Şekil 5.7 de verilmiştir.



Şekil 5.7. Kalibrasyon çözeltileri

Deneylerde kullanılan komponentler deney numaraları ile eşleştirilmiş olarak Tablo 5.1 de, ortak işletme parametreleri Tablo 5.2 de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneyler kullanılan komponentler

	Deney no					
Komponentler	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Katot bipolar plaka	PTFE/C					
Katot akış alanı	Kanalsız					
Anot bipolar plaka	Grafit					
Anot akış alanı	Serpantin					
Katot DT	LT1200N	P50	P50T	H24C5	H23C8	TGP-H-60
Katot conta kalınlığı (um)	220	150	160	250	210	170
Katot katalizör	Yok					
Membran	N115					
Anot GDT	29 BC					
Anot Katalizör	0,5 mgPt/cm^2					
Anot conta kalınlığı (um)	250					

Tablo 5.2. Ortak işletme parametreleri

İşletme koşulları	**Değer**
Sıkma Torku (Nm)	3
Hidrojen basıncı (bar)	2
Hidrojen debisi (ml/dk)	60
Bromür molaritesi (deşarj modu)	0,9
Hidrojen Bromür molaritesi (deşarj modu)	1
Hidrojen Bromür molaritesi (şarj modu)	2,8
Hidrojen nemlendirme	Yok
Aktif alan (cm^2)	10

5.4.3. Hata Analizi

Bu çalışmada elektriksel güç hesaplamaları, hücre gerilimi (V) ve akım (I) ölçümlerine dayalı olarak gerçekleştirildi. 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 saptığı gözlendi. Bu belirsizlikler göz önünde bulundurularak, güç verileri ortalama alınarak değerlendirildi ve grafiklerde bu şekilde

sunuldu. Bu yaklaşım, elektriksel performans değerlendirmelerinde daha güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesini sağladı.

Deneylerde elde edilen ölçümler kullanılarak örnek bir hata analizi aşağıda verilmiştir.

Güç hesaplaması için Denklem (5.1) de verilen formül kullanılmıştır;

$$P = V \,.\, I \tag{5.1}$$

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

Hücre voltajının 0,521 V ±0,002 V, hücre akımının 5,04 A ±0,02 A olduğu durumda nominal güç (Denklem (5.2)),

$$P = 0{,}521 \,.\, 5{,}04 = 2{,}63\ W \tag{5.2}$$

olarak bulunur.

Ölçüm hatası hesaba katıldığında maksimum güç değeri hesabı Denklem (5.3) de verilmiştir;

$$P_{maks} = (V + w_V) \,.\, (I + w_I) = (0{,}521 + 0{,}002) \,.\, (5{,}04 + 0{,}02) = 2{,}65\ W \tag{5.3}$$

Minimum güç değeri ise (Denklem (5.4);

$$P_{min} = (V - w_V) \,.\, (I - w_I) = (0{,}521 - 0{,}002) \,.\, (5{,}04 - 0{,}02) = 2{,}61\ W \tag{5.4}$$

şeklinde verilmiştir. Denklem (5.3) ve Denklem (5.4) de verilen w_V, voltaj ölçümü hatası (V), w_I ise, akım ölçümü hatası (A)'dır.

Buna göre maksimum ölçüm hatası, $\%w_{P_{maks}}$, Denklem (5.5) de, minimum ölçüm hatası $\%w_{P_{min}}$ ise Denklem (5.6) da ki gibi hesaplanır;

$$\%w_{P_{maks}} = \frac{P_{maks} - P}{P} . 100 = \frac{2{,}65 - 2{,}63}{2{,}63} . 100 = \%0{,}76 \tag{5.5}$$

$$\%w_{P_{maks}} = \frac{P_{min} - P}{P} . 100 = \frac{2{,}61 - 2{,}63}{2{,}63} . 100 = \% - 0{,}76 \tag{5.6}$$

Bu durumda ölçülen güç değeri, 2,63 V ±%0,76 olarak verilir.

5.4.4. Verimin hesaplanması

Bu çalışmada sistemin şarj verimi, kimyasal gücün elektriksel güce oranı esas alınarak hesaplandı. Kimyasal güç, üretilen hidrojen miktarına karşılık gelen enerji miktarı olarak değerlendirildi ve hidrojenin alt ısıl değeri (LHV) ile hacimsel debi ve molar debiye dönüşüm katsayısı çarpılarak elde edildi. Bu kapsamda hidrojenin LHV değeri olarak 241,8 kJ/mol alındı, debi ölçümleri standart sıcaklık ve basınç koşullarına göre mol/s birimine dönüştürüldü. Elde edilen kimyasal güç değeri, aynı anda sisteme uygulanan elektriksel güce bölünerek verim hesaplandı, sonuç yüzde cinsinden ifade edilmek üzere 100 ile çarpıldı. Bu yöntem, şarj durumunda sisteminin enerji dönüşüm performansını değerlendirmek amacıyla kullanıldı. Kullanılan formül Denklem (5.7) de verilmiştir;

$$\eta = \frac{LHV.Q_{H_2}.k}{V.I}.100 \tag{5.7}$$

Burada, η, verim (%), LVH, hidrojenin alt ısıl değeri (241,8 kj/mol), Q_{H_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 (V), I ise, hücre akımı (A)'dır.

5.5. Deneysel Sonuçlar

Yapılan deneyler odak noktası katot elektrodunda bulunan difüzyon tabakasının ve bazı işletme parametrelerinin performansa etkisini görmek olarak belirlendi. Bu amaçla, test edilen komponentler birbirine yakın özellik gösteren ve kıyaslanabilir nitelikte olacak şekilde seçildi. Bu nitelikler porozite, malzeme cinsi, PTFE varlığı ve mikro poroz tabaka varlığıdır. Kullanılan difüzyon tabakalarına ait özellikleri Tablo 5.3 de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Katot difüzyon tabakası özellikleri

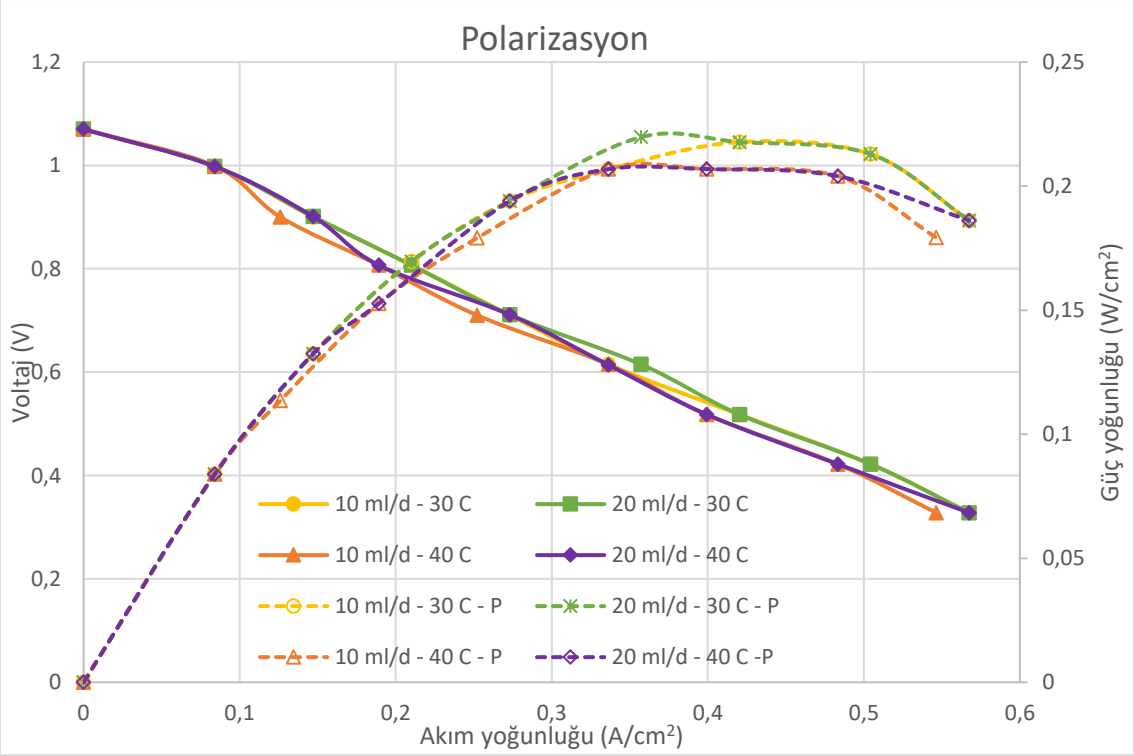
Difüzyon tabakası	Cins	Kalınlık (µm)	Porozite(%)	PTFE	Mikro poroz tabakası
H23C8	Karbon kâğıt	230	47	%5	Var
H24C5	Karbon kâğıt	270	47	%0	Var
P50	Karbon kâğıt	170	49	%0	Yok
P50T	Karbon kâğıt	180	45	%13	Yok
TGP-H-60	Karbon kâğıt	190	78	%5	Yok
LT1200 N	Karbon kumaş	185	65	%0	Yok

5.5.1. Deşarj Testleri

Deşarj testleri difüzyon tabakalarına göre kategorize edildi. İlerleyen bölümlerde sırasıyla farklı işletme koşullarında belirli difüzyon tabakalarından alınan performanslar, işletme parametreleri sabit tutularak farklı difüzyon tabakalarının performans üzerine etkileri irdelendi.

5.5.1.1 İşletme Parametrelerinin Deşarj Performansı Üzerine Etkileri

1 no'lu deneyen elde edilen performans eğrileri iki farklı katot debisi ve 2 farklı sıcaklıkta Şekil 5.8 de verilmiştir. Buna göre karbon kumaşın kullanılmasının sıcaklık ve debi değerinin hücre performansına belirin bir fark yaratmadığı görülmüştür.

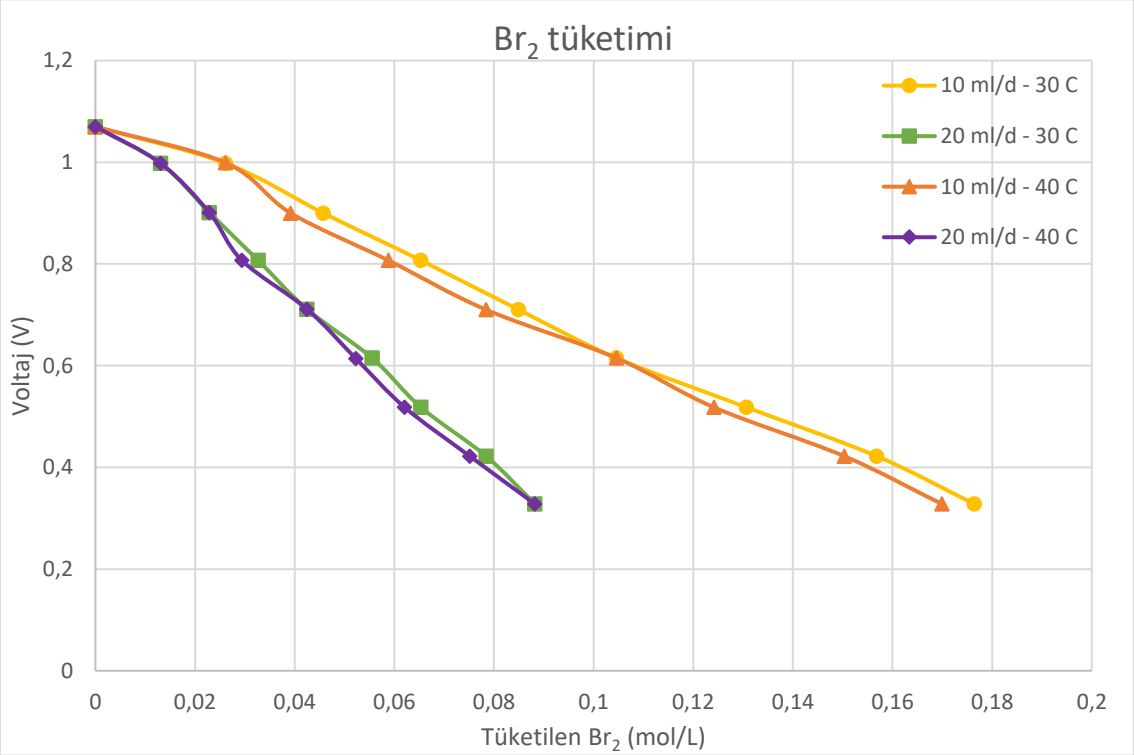


Şekil 5.8. Deney no. 1 deşarj performansı (Katot elektrodu: LT1200, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

1 no'lu deneye ait bromür tüketimi Şekil 5.9 da verilmiştir. Sıcaklık arttıkça bromür tüketiminin değişmediği ancak debi artışı ile bu değerin düştüğü görülmüştür. Bu durum polarizasyon eğirişindeki görülen çok düşük değişimi açıklamaktadır. Performansın çok

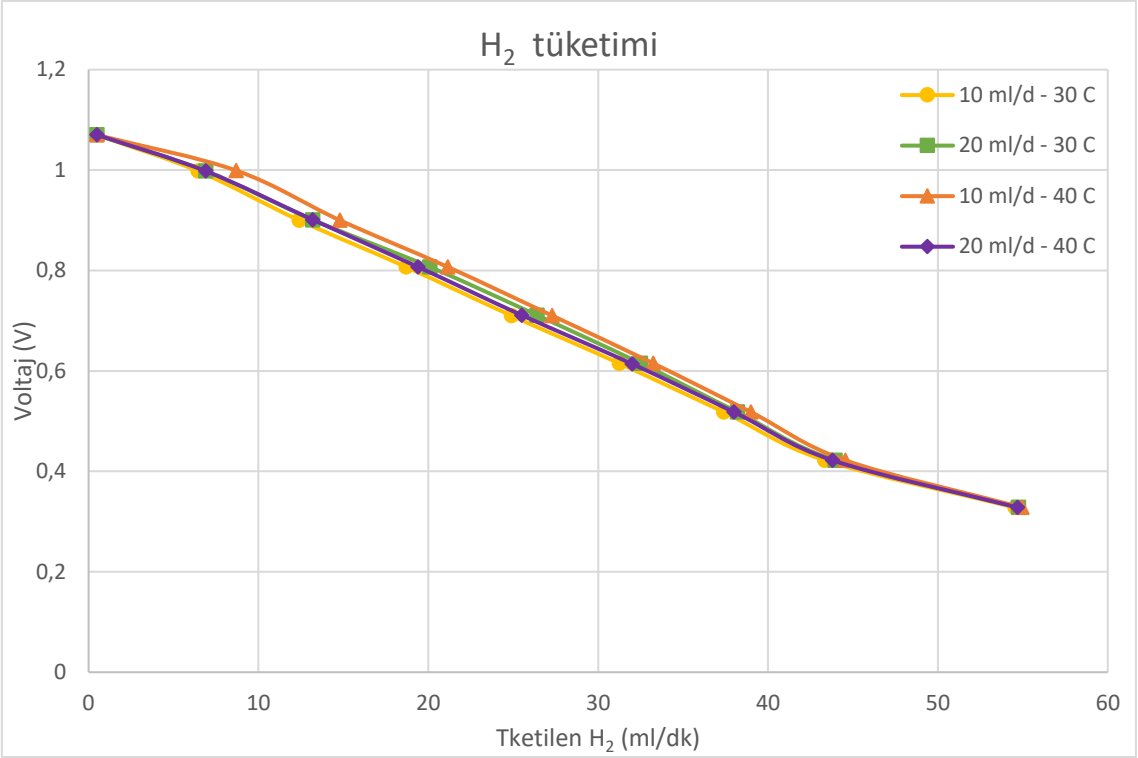
yakın çıkmasına rağmen sıcaklık artışında bromür tüketiminin azalması hücre verimini arttırdığını göstermektedir.

1 no'lu deneye ait hidrojen tüketimi grafiği Şekil 5.10 da verilmiştir. Hidrojen tüketiminin, hücre sıcaklığının değişmesine sabit debide hassas olduğu görülmektedir. Düşük debi değerlerinde sıcaklık değişiminin tüketim üzerinde etkisi yüksek olmakta, hücre sıcaklığı arttığında debi değişiminin hidrojen tüketimine etkisinin azaldığı görülmektedir.

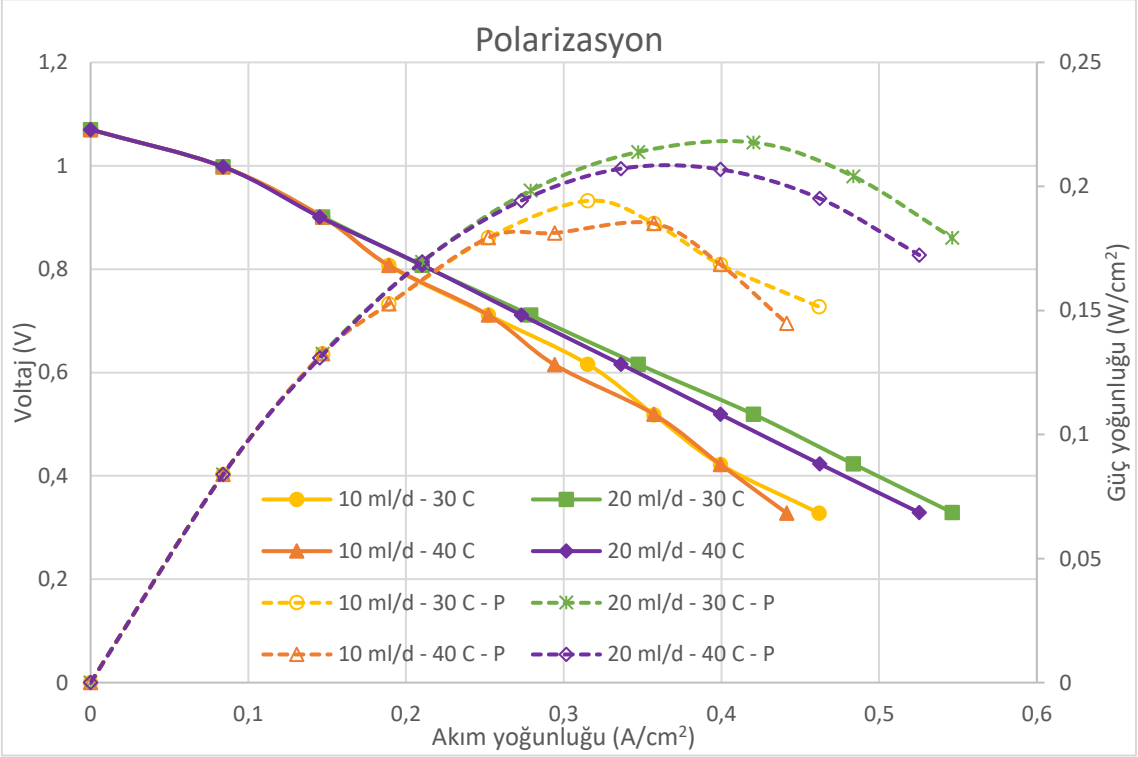


Şekil 5.9. Deney no. 1 bromür tüketimi (Katot elektrodu: LT1200, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

2 no'lu deneyde kullanılan karbon kâğıdın sıcaklık ve debi değişimine duyarlı bir performans gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.11). Debi artışının performansa etkisi olumlu yönde olmakla birlikte, sıcaklık artışının olumsuz etkisi olması bromürün kaynama sıcaklığının (58,8°C) hücre sıcaklığına yakın olması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.



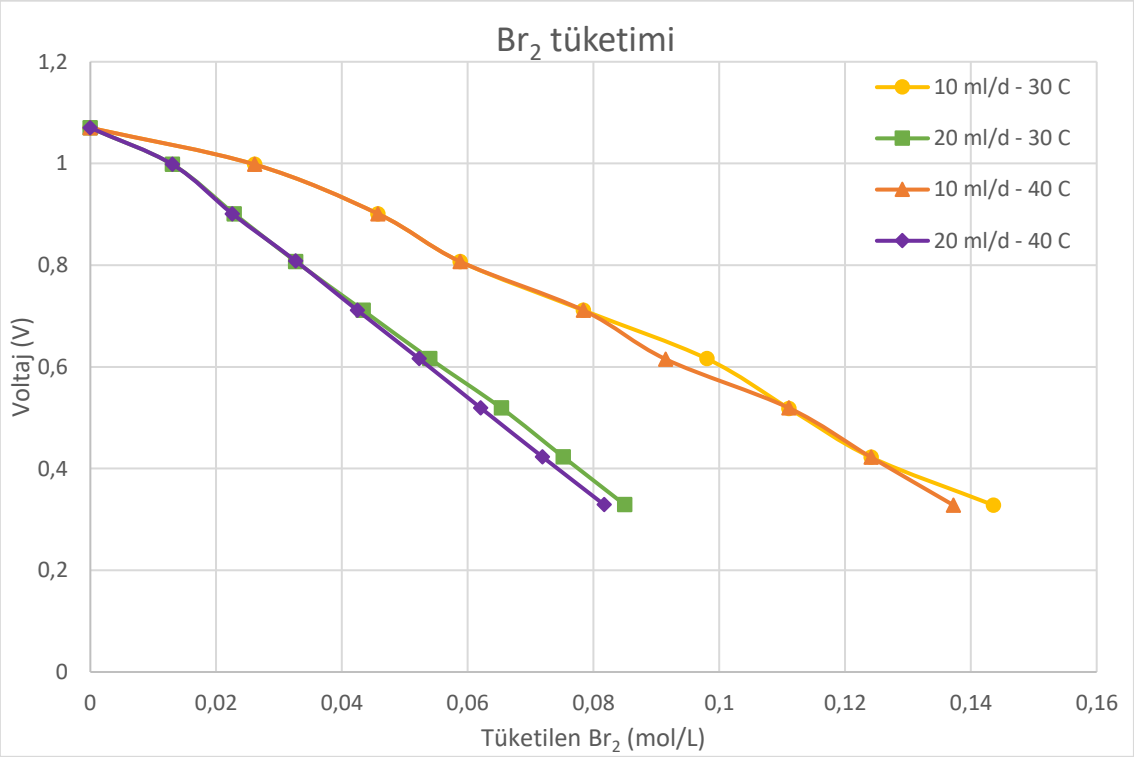
Şekil 5.10. Deney no. 1 hidrojen tüketimi (Katot elektrodu: LT1200, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.11. Deney no. 2 deşarj performansı (Katot elektrodu: P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm2)

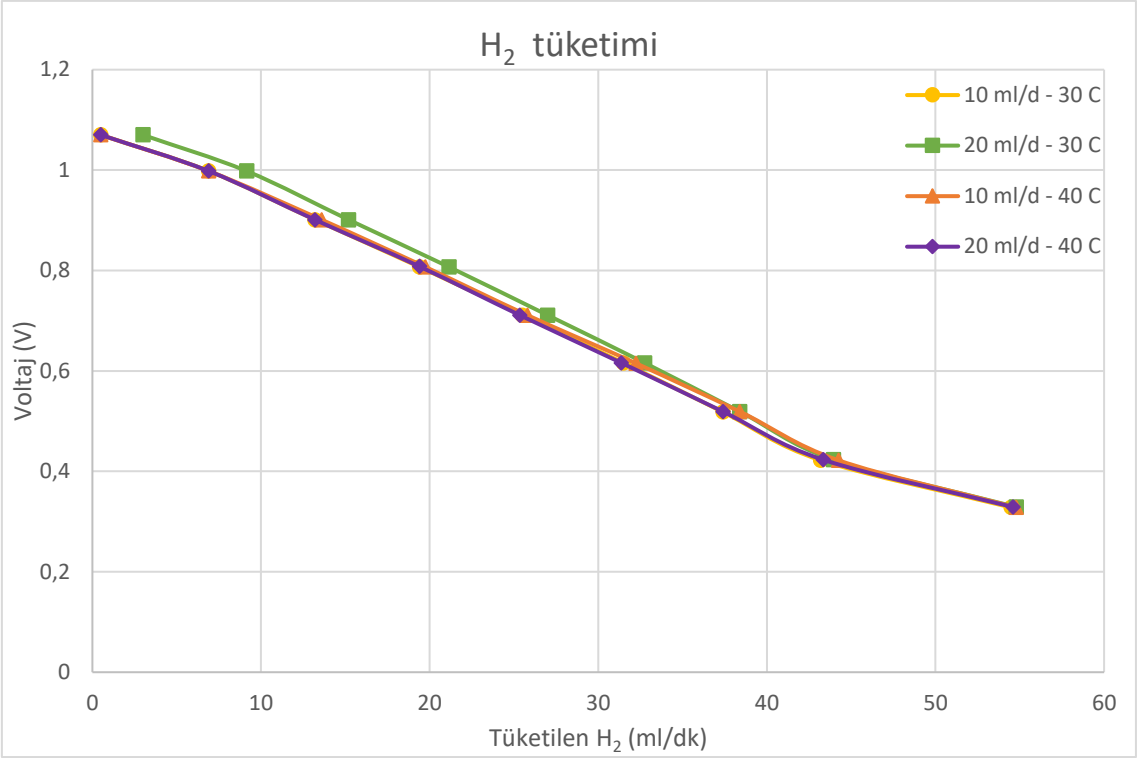
Şekil 5.12 de 2 no'lu deneye ait bromür tüketimi verilmiştir. Sıcaklık artışının performansı arttırmasına paralel olarak bromür tüketimi de azalmıştır. Beslenen debinin bu tüketime etkisi bulunmamaktadır. 1 no'lu deney göre daha stabil bir tüketim görülmesinin sebebi makro düzeyde karbon kâğıdın, karbon kumaşa göre çok daha homojen yapıda olmasıdır.

Şekil 5.13 de ise hidrojen tüketimi aynı sistem için verilmiştir. Düşük sıcaklıkta debi artışının hidrojen tüketimini de arttırdığı ancak sıcaklık yükseldikçe bu etki tam ters olarak gerçekleşmiştir.

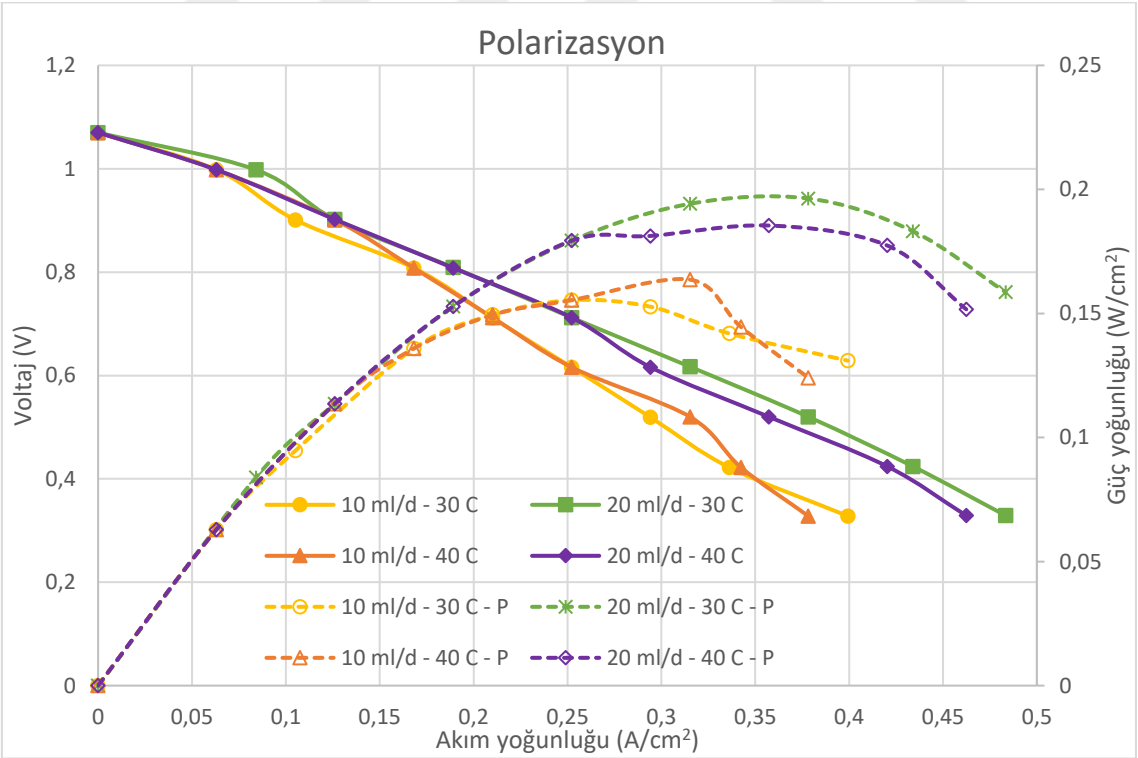


Şekil 5.12. Deney no. 2 bromür tüketimi (Katot elektrodu: P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

3 no'lu deneyde kullanılan difüzyon tabakası da tıpkı 2 no'lu numune gibi sıcaklık ve debi değişimine duyarlı bir performans gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.14). Debi artışının performansa etkisi olumlu yönde olmakla birlikte, sıcaklık artışının olumsuz etkisi olması bromürün kaynama sıcaklığının (58,8°C) hücre sıcaklığına yakın olması sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Ancak düşük debide elde edilen güç yoğunluğunun maksimum değeri düşük, yüksek sıcaklıkta daha yüksek çıkmıştır.



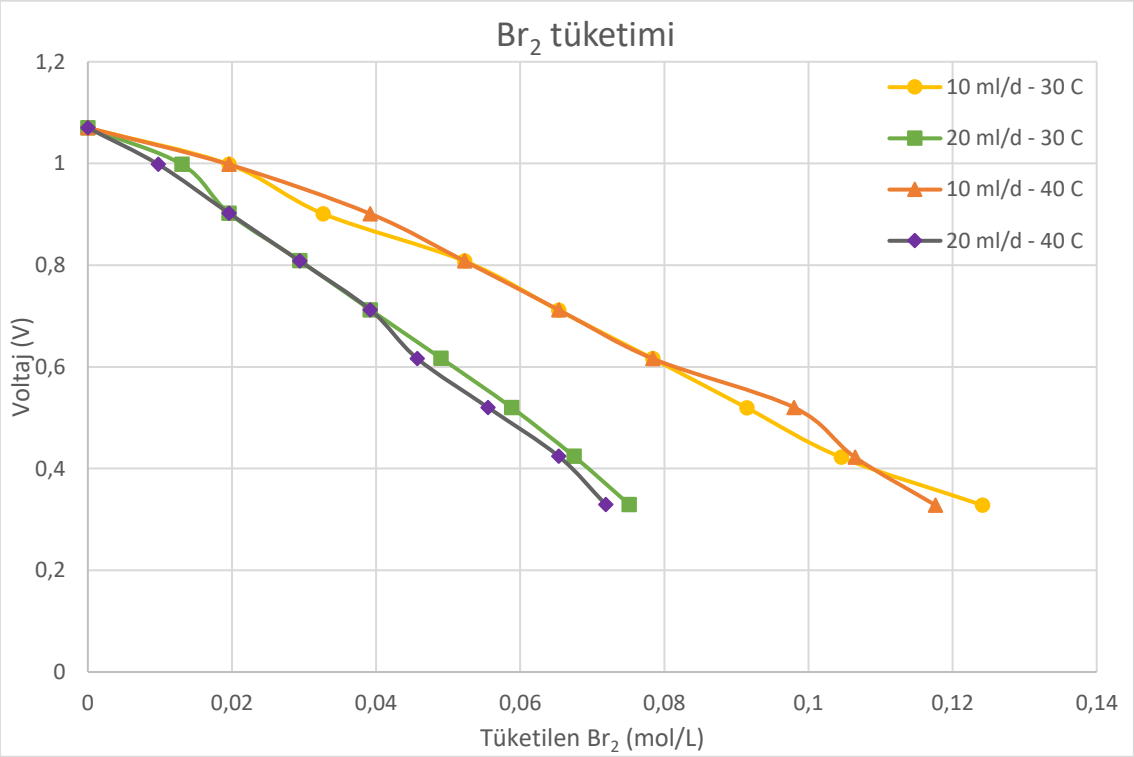
Şekil 5.13. Deney no. 2 hidrojen tüketimi (Katot elektrodu: P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.14. Deney no. 3 deşarj performansı (Katot elektrodu: P50T, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

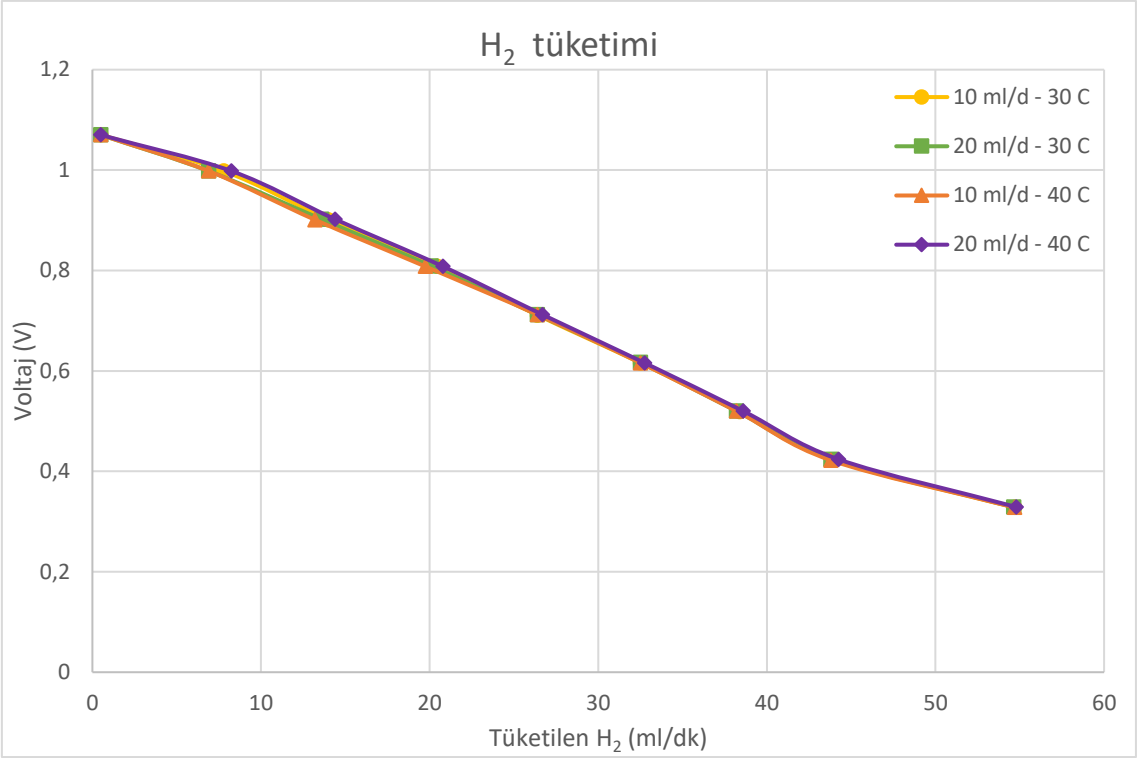
Şekil 5.15 de 3 no'lu deneye ait bromür tüketimi verilmiştir. Sıcaklık artışının performansı arttırmasına paralel olarak bromür tüketimi de azalmıştır. Beslenen debinin bu tüketime etkisi neredeyse bulunmamaktadır.

Hidrojen tüketimi 3 no'lu numune için bütün sıcaklık ve debi değerleri için çok yakın çıkmıştır (Şekil 5.16). Burada dikkat çeken nokta 20 ml/dk besleme durumlarında her iki sıcaklık değerinde de oldukça stabil olarak elde edilmiş ve performansa bağlı olarak değişim göstermiştir. 10 ml/dk beslemeler karşılaştırıldığı zaman ise yüksek voltajlarda bir ayrım gözükmektedir. Bu durumun sebebinin PTFE varlığı olduğu düşünülmektedir.

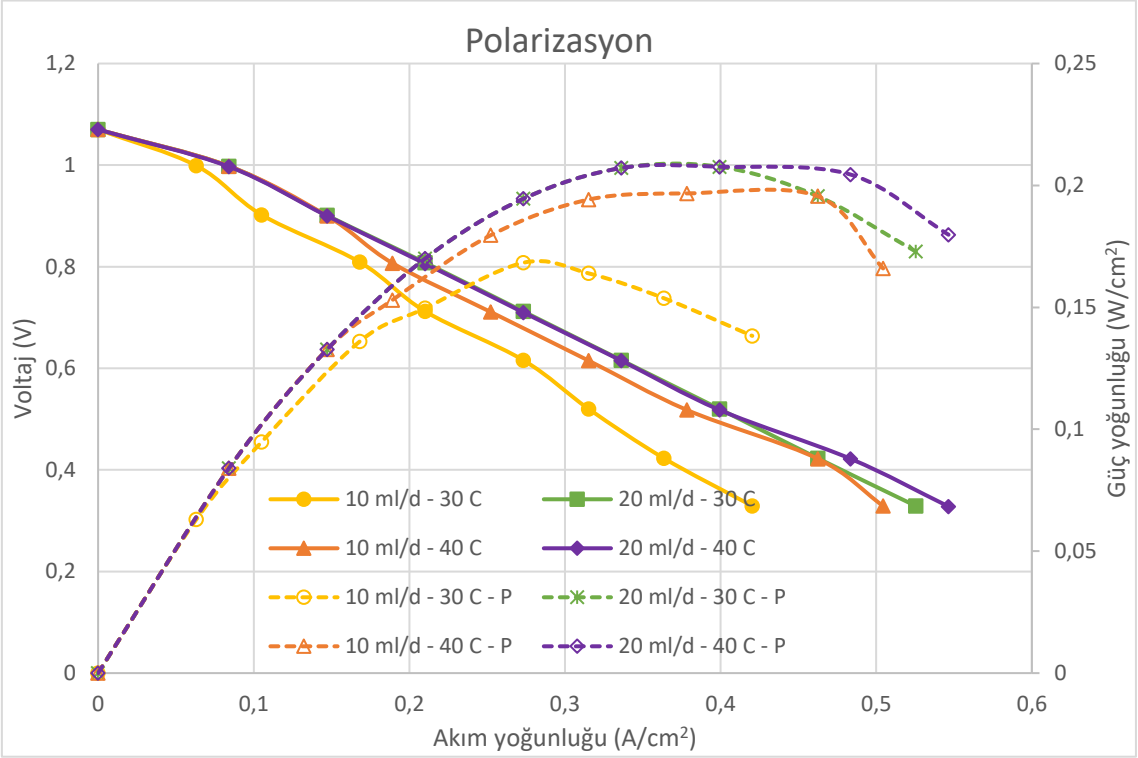


Şekil 5.15. Deney no. 3 bromür tüketimi (Katot elektrodu: P50T, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.17 de 4 no'lu deney için performans eğrileri verilmiştir. Debinin yükselmesi performansı olumlu yönde etkilemekle birlikte, sıcaklık artışında düşük debide beslemenin de performansı arttırdığı görülmektedir. Yüksek debide sıcaklık artışının performansa etkisi düşük olmakla birlikte bunun sebebi düşük porozite ve mikro poroz tabaka varlığının daha homojen bir akış dağılımı sağlamış olmasıdır.



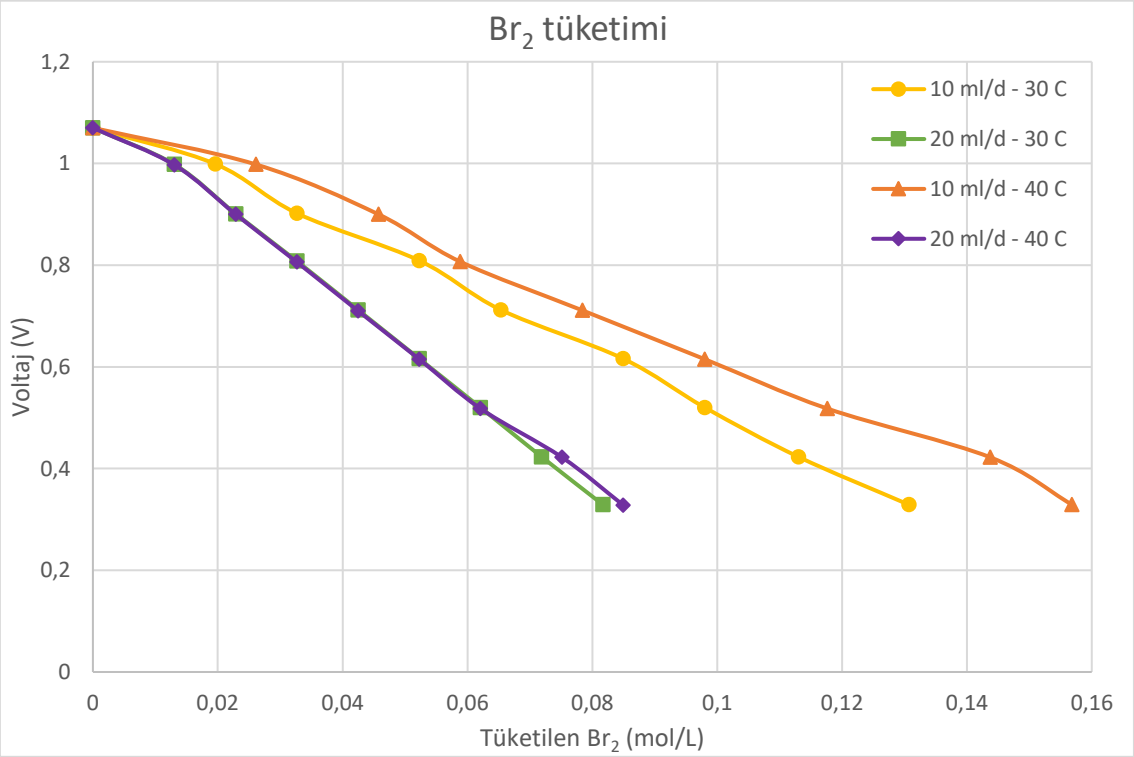
Şekil 5.16. Deney no. 3 hidrojen tüketimi (Katot elektrodu: P50T, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.17. Deney no. 4 deşarj performansı (Katot elektrodu: H24C5, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

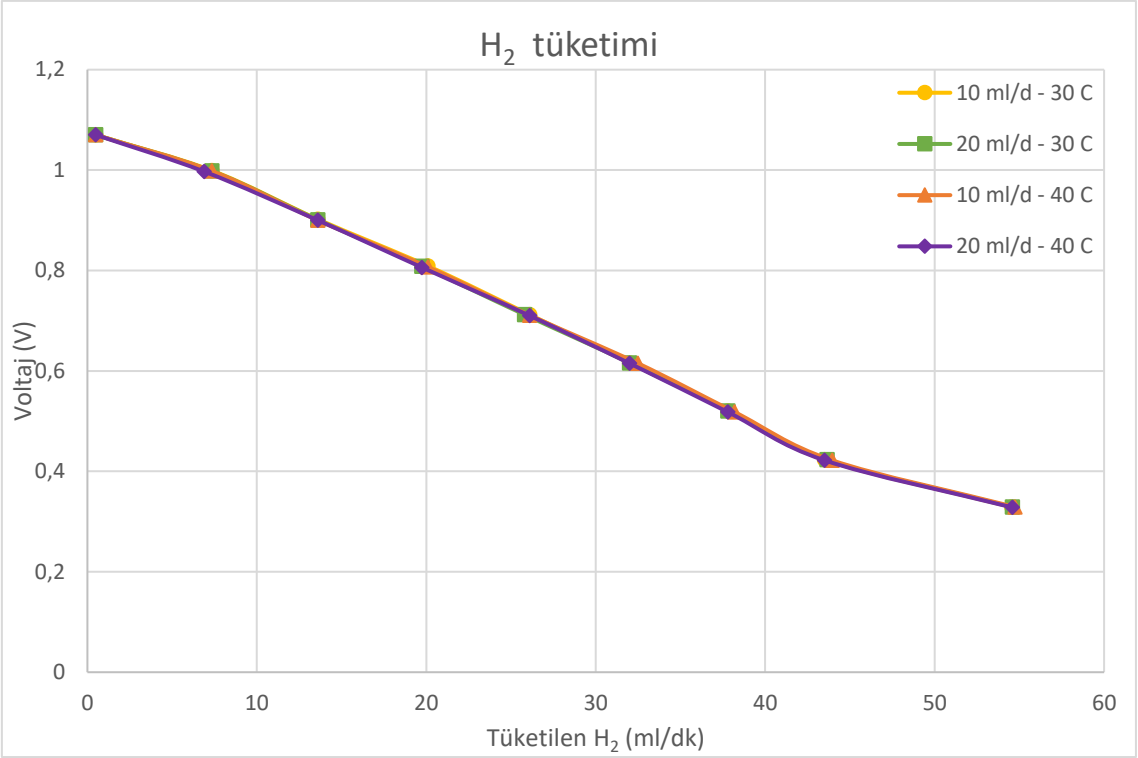
Şekil 5.18 de 4 no'lu deneye ait bromür tüketimi verilmiştir. Yüksek debide bromür tüketimi sıcaklık bağımsız olarak düşük debili beslemelere göre daha düşük olmuştur. Ancak düşük debide sıcaklık artışı performansında artışına bağlı olarak bromür tüketimini arttırmıştır.

Şekil 5.19 da 4 no'lu deneye ait hidrojen tüketimi verilmiştir. Bu deney setinde hidrojen tüketiminin debi ve sıcaklıktaki değişimlerden etkilenmediği görülmektedir. Yalnızca düşük debi yüksek sıcaklık koşullarında hidrojen kullanımı performans artışına bağlı olarak bir miktar fazladır.

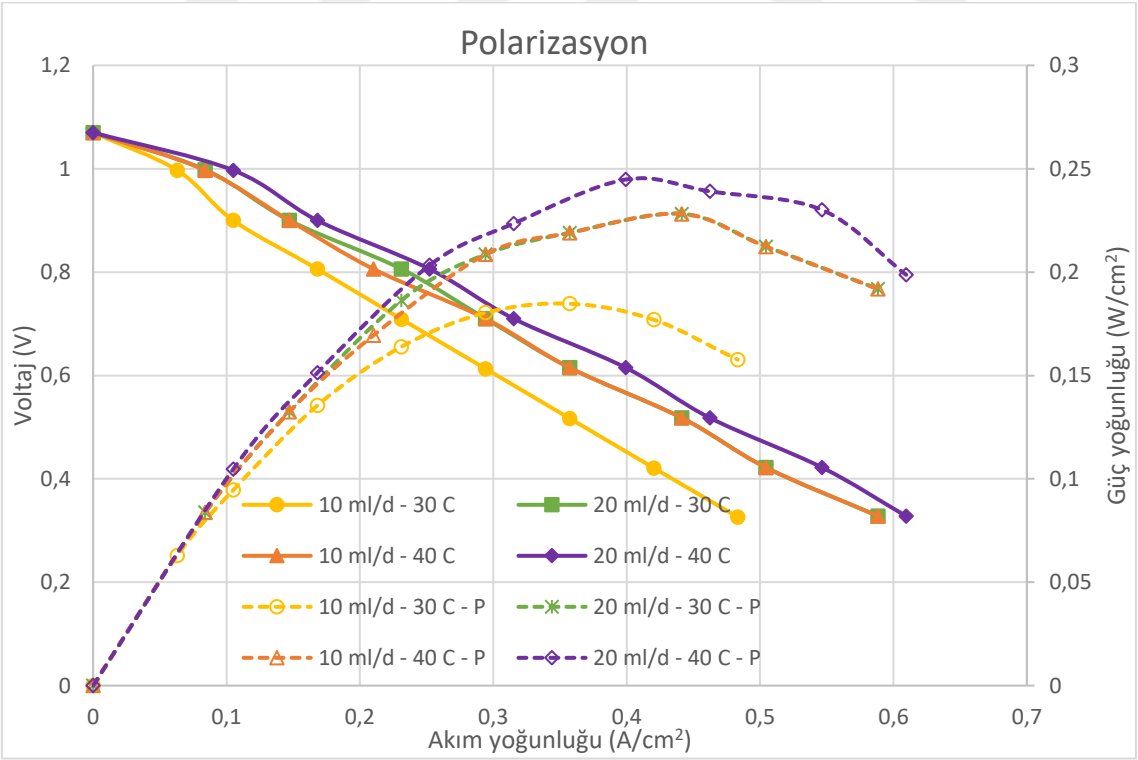


Şekil 5.18. Deney no. 4 bromür tüketimi (Katot elektrodu: H24C5, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

5 no'lu deneyden elde edilen performans Şekil 5.20 de verilmiştir. Bu sette yüksek sıcaklık ve yüksek debi kullanımının en yüksek performansı sağladığı görülmektedir. Bununla birlikte yüksek sıcaklık-düşük debi ve düşük sıcaklık-yüksek debi koşullarından elde edilen performans çakışmaktadır. Debi artışının özellikle performansı arttırdığı ancak sıcaklık arttıkça bu etkinin daha az olduğu görülmektedir. Bu durum her iki parametrenin artışının da performansa etkisinin olumlu yönde olduğunu göstermektedir.

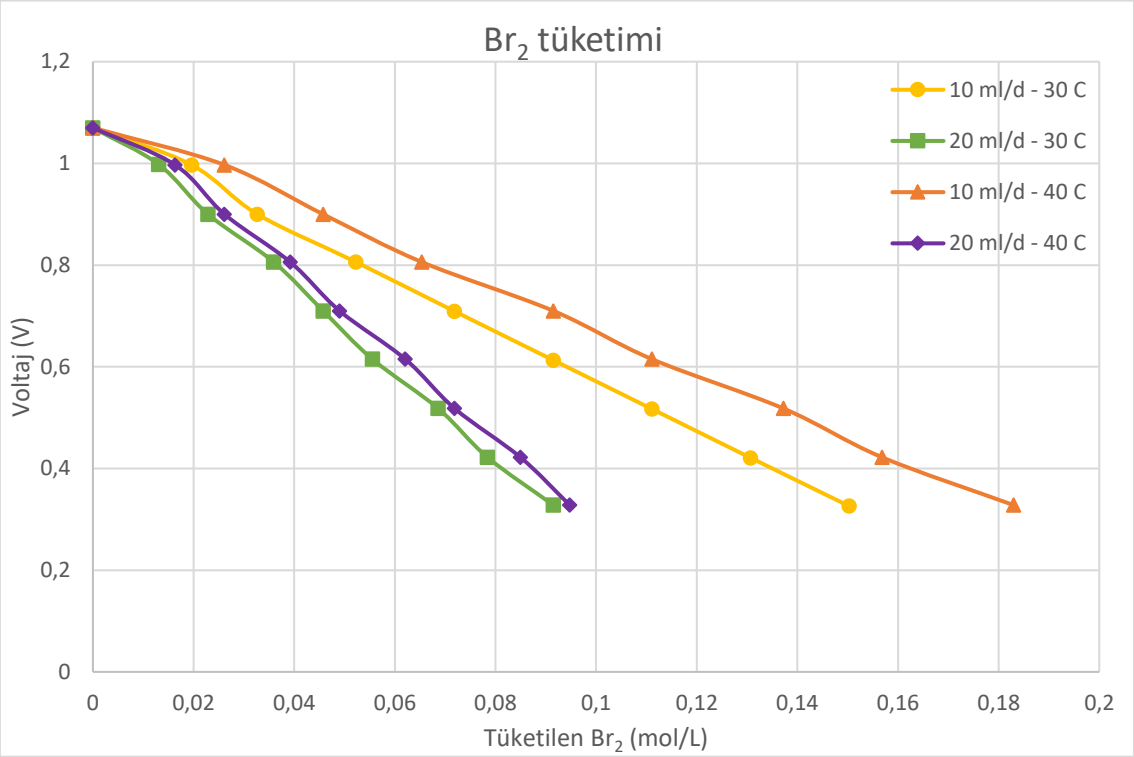


Şekil 5.19. Deney no. 4 hidrojen tüketimi (Katot elektrodu: H24C5, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.20. Deney no. 5 deşarj performansı (Katot elektrodu: H23C8, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

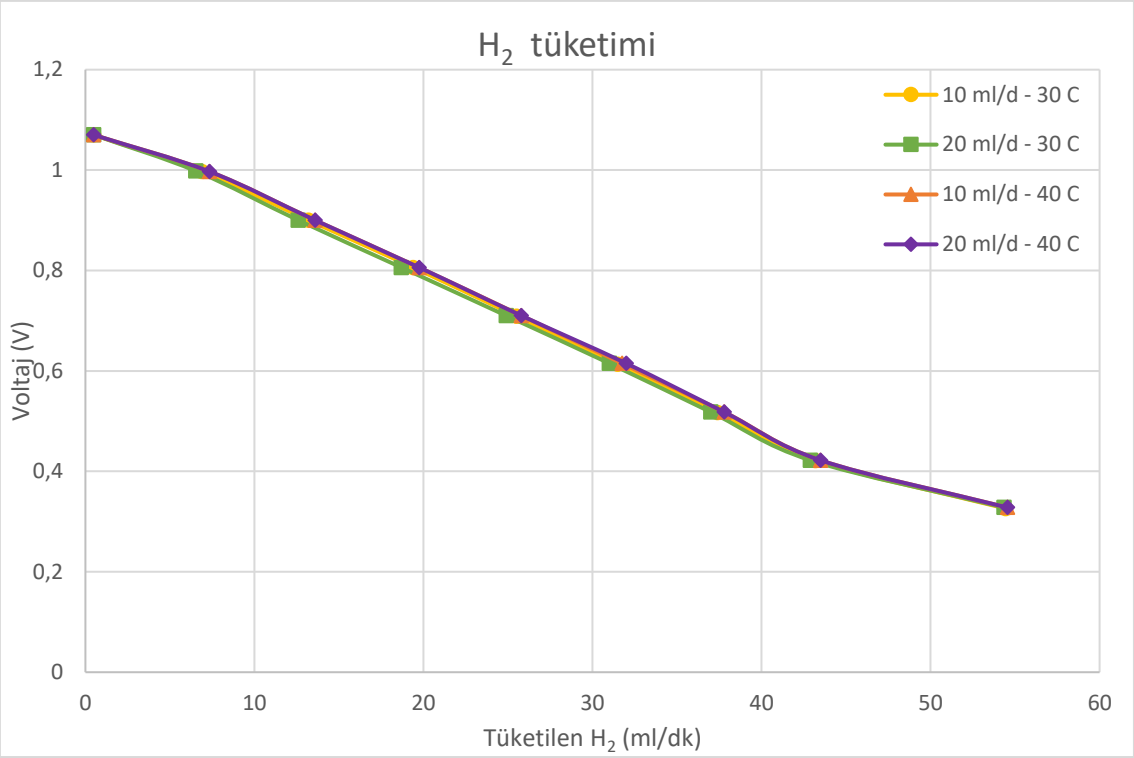
Şekil 5.21 de 5 no'lu deneye ait bromür tüketimi gösterilmektedir. Sıcaklığın artışı performansın artmasına paralel olarak bromür tüketimini de arttırmıştır. Bununla birlikte, debi de artış tam ters etki göstererek bromür tüketimini azaltmaktadır.



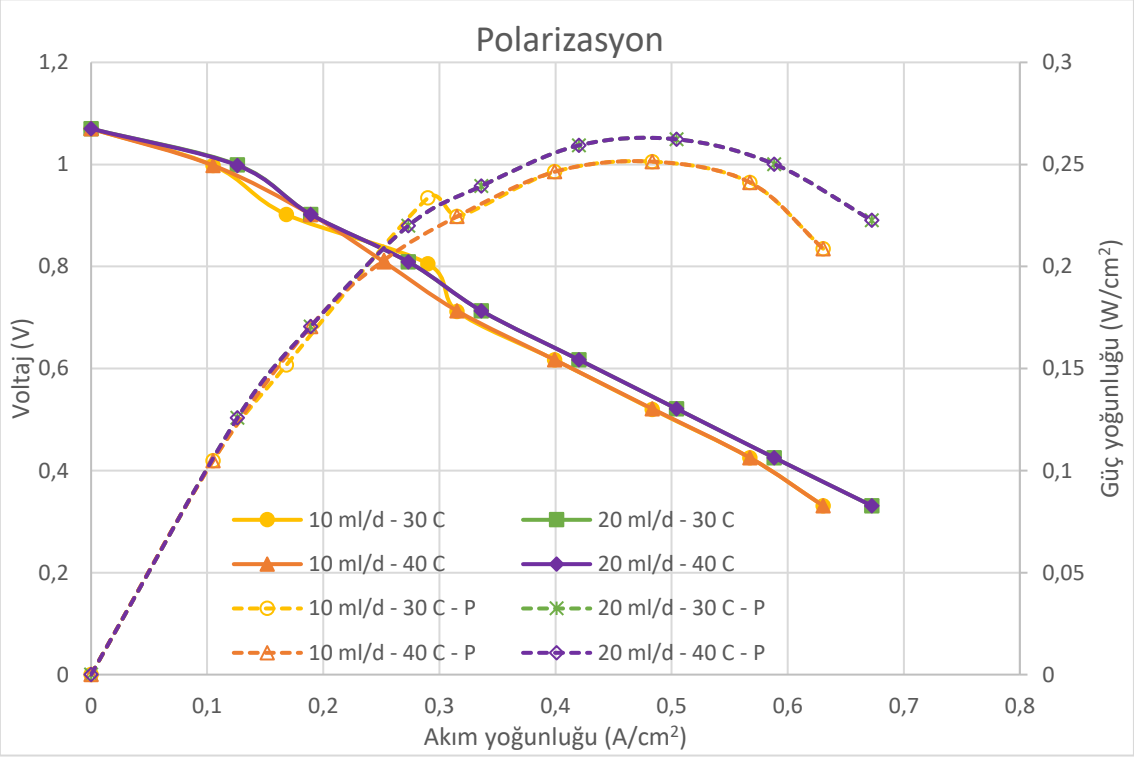
Şekil 5.21. Deney no. 5 bromür tüketimi (Katot elektrodu: H23C8, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.22 de 5 no'lu deneydeki hidrojen tüketimi gösterilmiştir. Buna göre, bromür tüketimine bağlı olarak hidrojen tüketimi de düşük sıcaklık yüksek debi durumunda azalma göstermiştir. Bununla birlikte, sıcaklık artışının düşük debilerde hidrojen tüketimini etkilememektedir. Sıcaklık arttığında ise bu durum tersine dönmektedir.

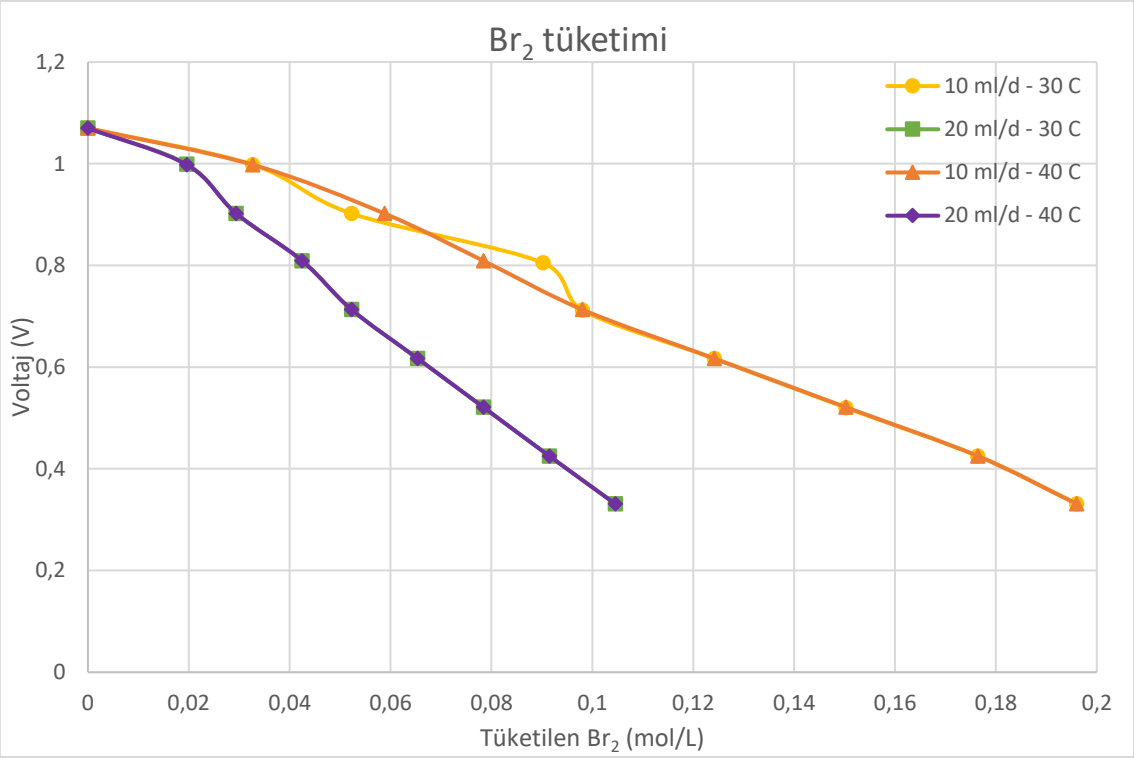
6 no'lu deneye ait polarizasyon eğrisi Şekil 5.23 de verilmiştir. Bu deney setinde yalnızca debi değişiminin performansı arttırdığı görülmektedir. Sıcaklık artışının performansa bir etkisi bulunmamaktadır. Bununla birlikte, en yüksek hücre performansı bu sette elde edilmiştir. Bu durum kullanılan elektrodun yüksek porozitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, kullanılan setler arasında fiberleri arasında ekstra karbon ile toplam temas yüzeyinin arttırılması sayesinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması da performanstaki yüksekliği açıklamaktadır.



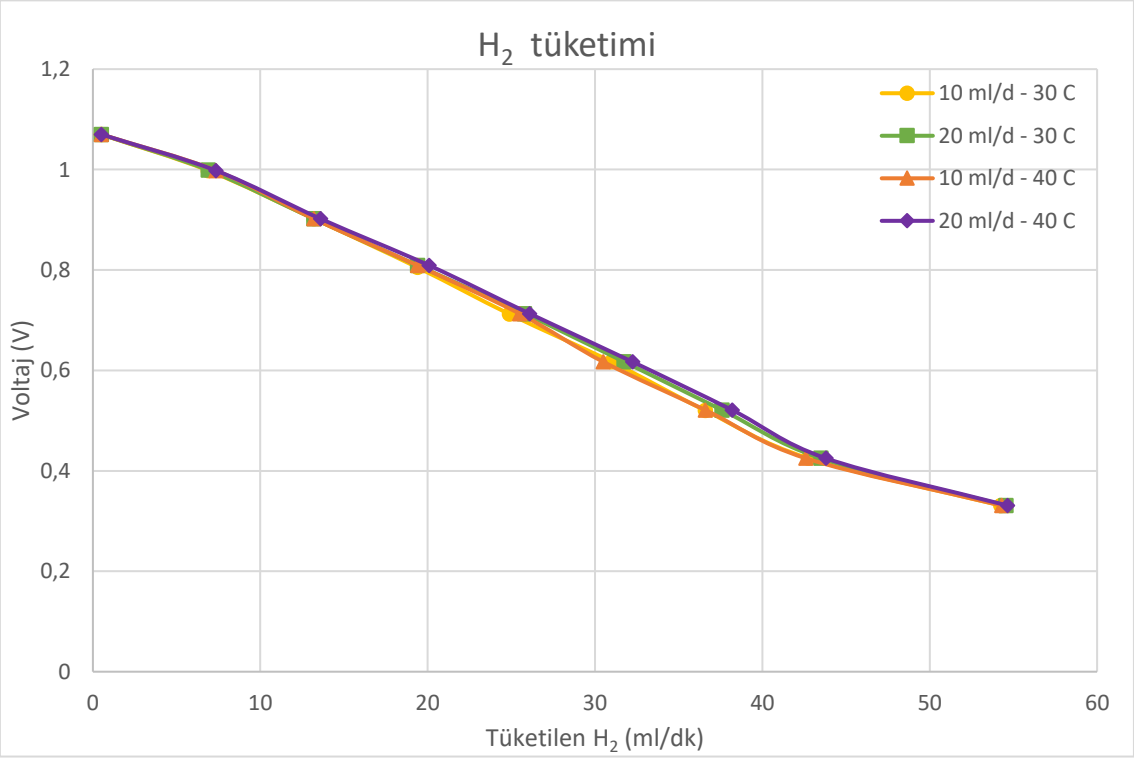
Şekil 5.22. Deney no. 5 hidrojen tüketimi (Katot elektrodu: H23C8, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.23. Deney no. 6 deşarj performansı (Katot elektrodu: TGP-H-60, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.24. Deney no. 6 bromür tüketimi (Katot elektrodu: TGP-H-60, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.25. Deney no. 6 hidrojen tüketimi (Katot elektrodu: TGP-H-60, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

6 no'lu deneye ait bromür tüketimi Şekil 5.24 de verilmiştir. Polarizasyon eğrilerine paralel olarak debi artışı bromür tüketimini azaltmıştır. Bununla birlikte sıcaklık değişiminin bromür tüketimine etkisi olmadığı görülmektedir.

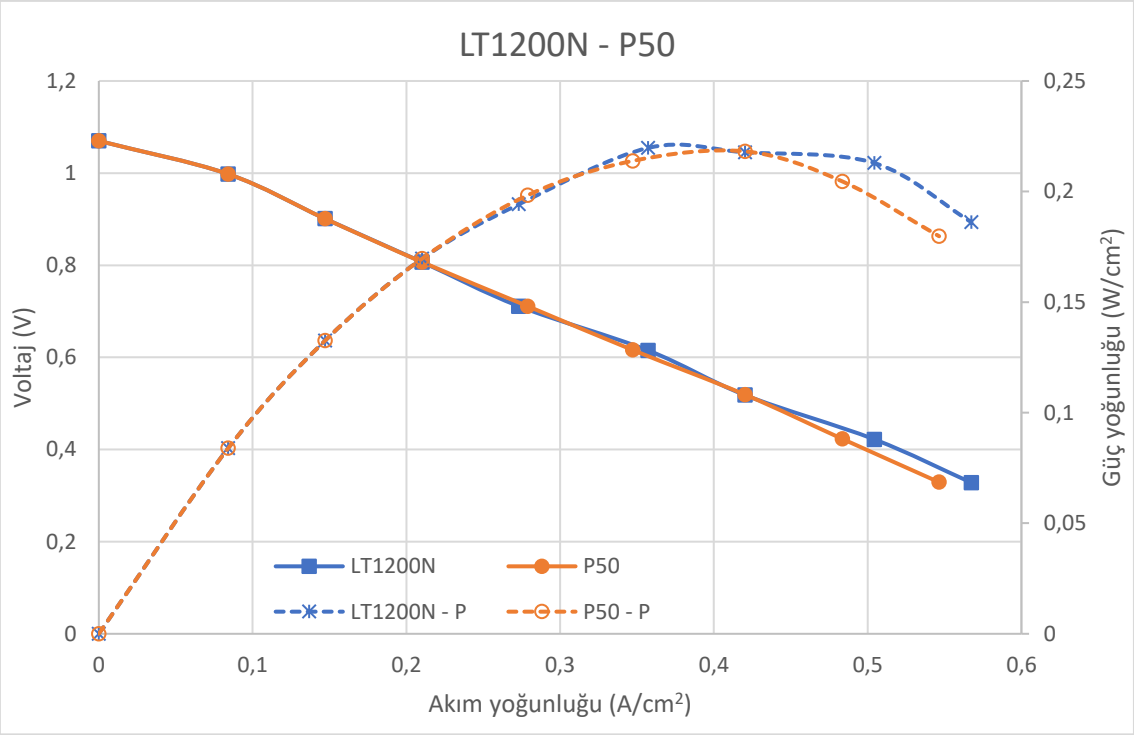
Şekil 5.25 de 6 no'lu deneydeki hidrojen tüketimi verilmiştir. Debinin artmasıyla performansın artmasına paralele olarak hidrojen tüketimi de artmıştır, ancak bu artış oldukça düşük seviyelerdedir.

5.5.1.2 Difüzyon Tabakası Özelliklerinin Deşarj Performansı Üzerine Etkileri

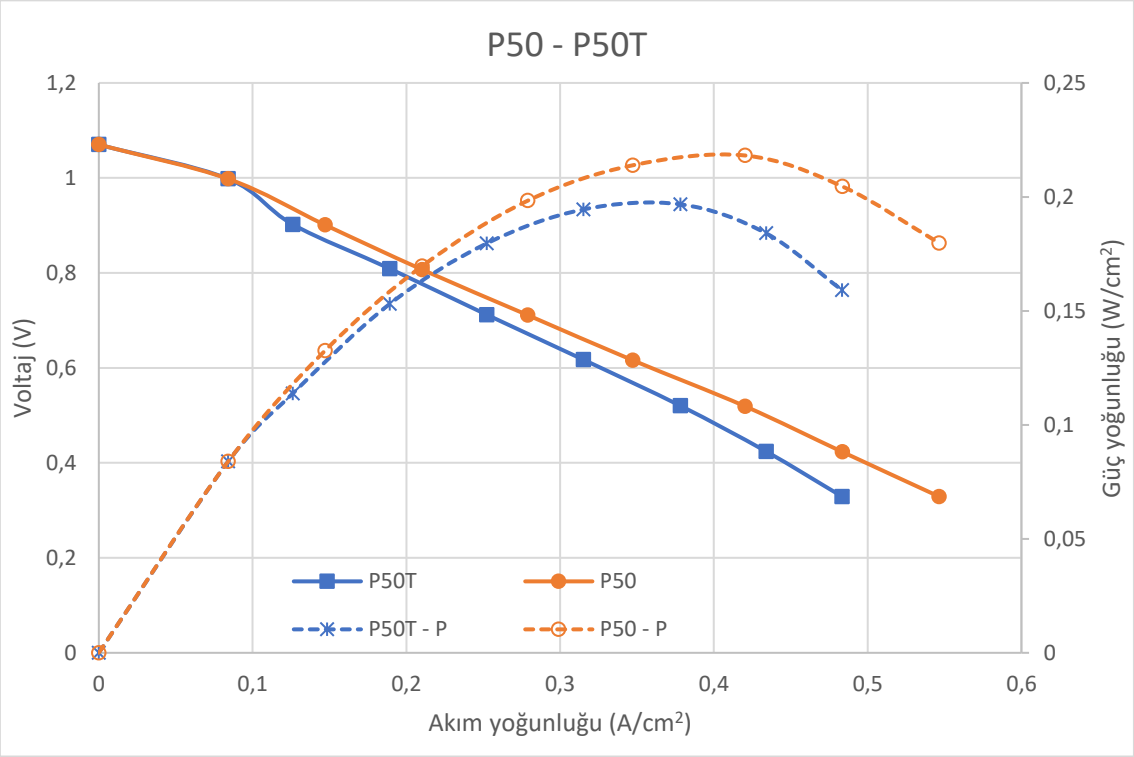
Bu bölümde yapılan deşarj testlerinde kullanılan difüzyon tabakalarının özelliklerinin hücre performansına etkisi irdelenmiştir. Bu irdeleme yapılırken Tablo 5.3 de verilen malzeme özelliklerinden yararlanılarak yapılmıştır. İşletme koşulları sabit tutulmuş olup, 30°C sıcaklık ve 20 ml/dk katot besleme debisi kullanılmıştır.

1 ve 2 no'lu deneyler kullanılan difüzyon tabakaları arasında kalınlık farkı 5 µm'dir. Her iki malzemede de PTFE e mikro poroz tabaka bulunmamaktadır. Temel farklılık porozitelerin ve malzeme cinsinin farklı olmasıdır. Porozitede deki farklılık (%65=No.1, %49=No.2) ve karbon kumaş ya da karbon kâğıt olması beraber düşünüldüğünde performansı etkilemediği görülmüştür. Yakıt pillerinden edinilen önceki tecrübelere binaen, karbon kâğıdın, karbon kumaşa göre daha yüksek performans göstermesi beklentisi ise porozitenin düşmesi sebebiyle gerçekleşmemiştir. Bu karşılaştırmaya ait polarizasyon eğrileri Şekil 5.26 de verilmiştir.

Şekil 5.27 de verilen polarizasyon eğrileri 2 ve 3 no'lu deneylere aittir. Kullanılan 2 difüzyon tabakası arasındaki farklılık P50T de %13 oranında PTFE bulunmasıdır. Bu etki sıvı besleme yapılan katot elektrodunda PTFE'nin hidrofobik etkisinin performansı düşürmesi şeklinde görülmektedir. Bu hidrofobik etki PTFE bulunan bölgede çözeltinin yüzeyle reaksiyona girmesini engellemiştir.

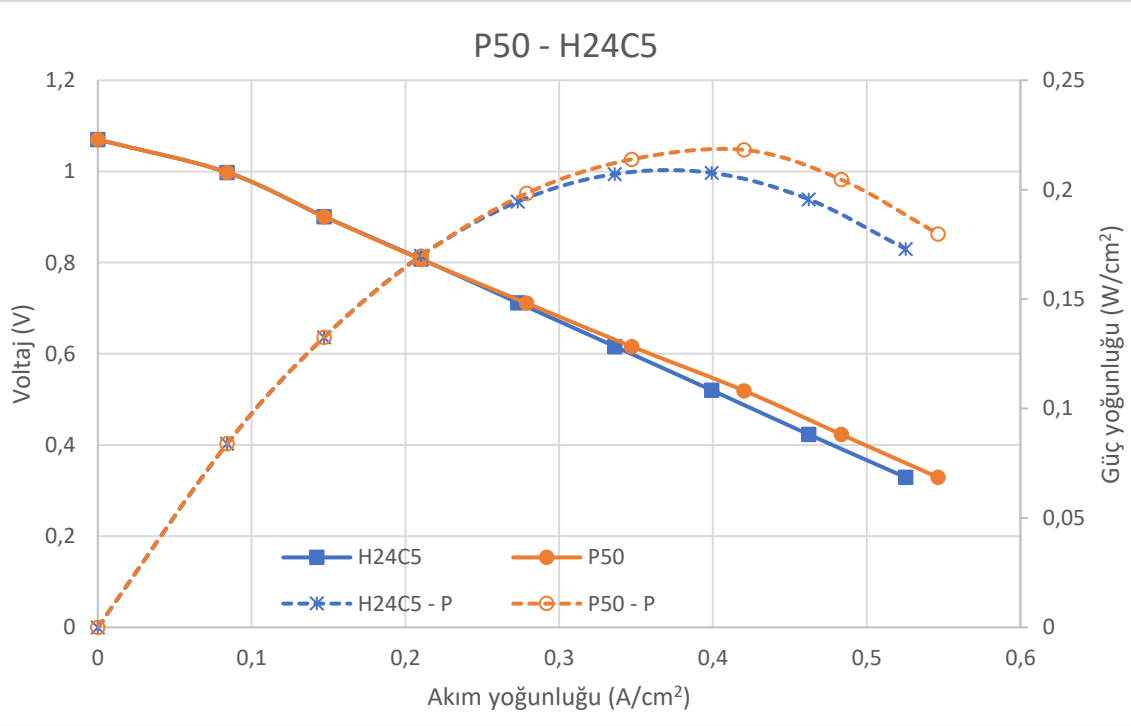


Şekil 5.26. Deney no. 1 ve 2'nin deşarj performanslarının karşılaştırılması (Katot elektrodu: LT1200 ve P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



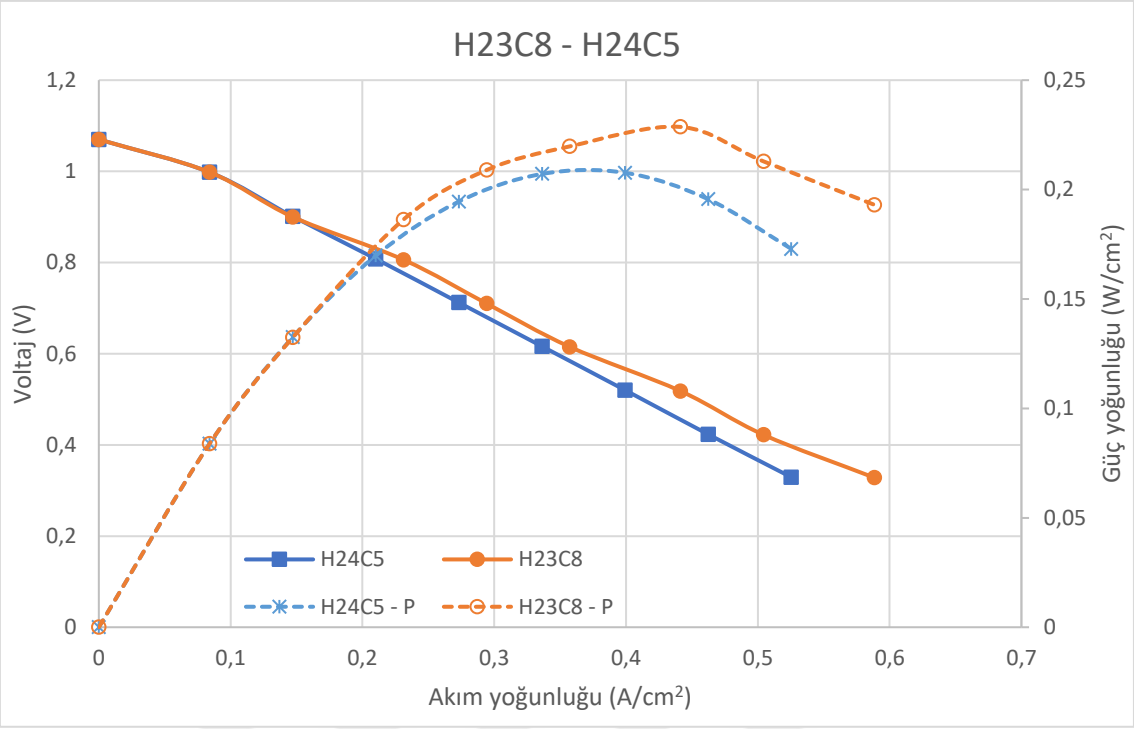
Şekil 5.27. Deney no. 2 ve 3'ün deşarj performanslarının karşılaştırılması (Katot elektrodu: P50T ve P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.28 de 2 ve 4 no'lu deneylerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Kullanılan iki difüzyon tabakası arasındaki fark 4 no'lu deneydeki difüzyon tabakasının tek tarafında mikro poroz tabaka olmasıdır. H24C5 kalınlığı 100 µm daha fazla olmasına rağmen mikro poroz tabakanın varlığı performansı düşürmüştür. Mikro poroz tabakaya oksidanın difüziyetinin daha düşük olması sebebiyle bu sonuç gerçekleşmiştir.

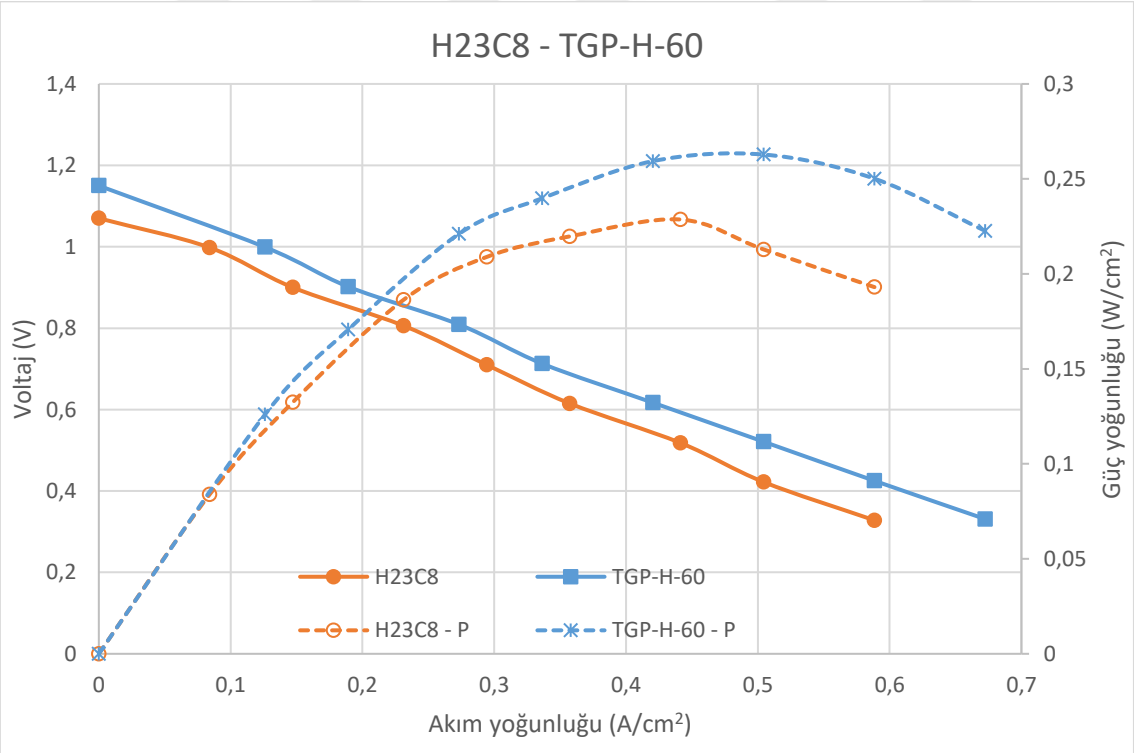


Şekil 5.28. Deney no. 2 ve 4'ün deşarj performanslarının karşılaştırılması (Katot elektrodu: H24C5 ve P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.29 da 4 ve 5 no'lu deney setlerinin karşılaştırılması verilmiştir. 5 no'lu deney seti 40 µm daha ince olup, %5 teflon barındırmaktadır. Ancak iki difüzyon tabakasının da poroziteleri aynıdır ve tek taraflı mikro poroz tabakaları bulunmaktadır. Teflonun varlığı daha önceki yüksek teflon varlığına zıt olarak performansı olumlu yönde etkilemiştir. Bununla birlikte kalınlıktaki düşüşün iletkenlikte artış oluşturduğu ve performansı arttırdığı görülmektedir. Bu durum, teflon miktarının performans üzerindeki artışının belirli bir noktaya kadar olumlu etki gösterdiğini işaret etmektedir.



Şekil 5.29. Deney no. 4 ve 5'in deşarj performanslarının karşılaştırılması (Katot elektrodu: H23C8 ve H24C5, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.30. Deney no. 5 ve 6'nin deşarj performanslarının karşılaştırılması (Katot elektrodu: H23C8 ve TGP-H-60, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

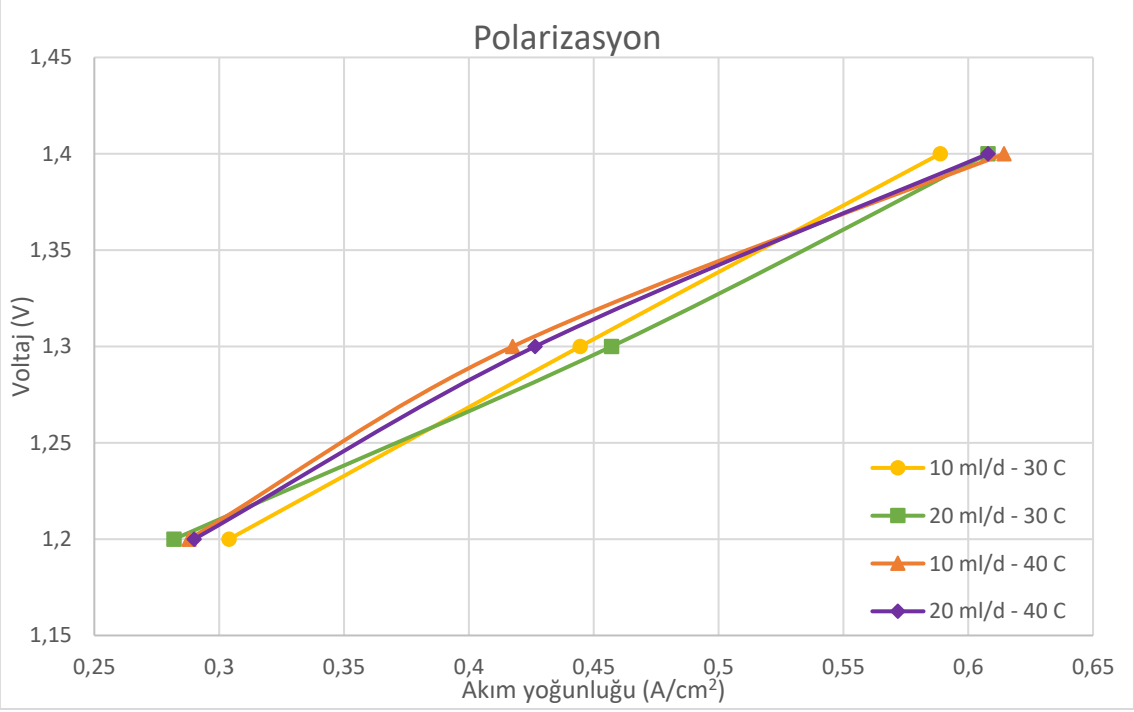
Şekil 5.30 da 5 ve 6 no'lu deneylerin performans karşılaştırılması verilmiştir. Bu iki difüzyon tabakasındaki farklar; 6 no'lu numunenin kalınlığının 40 µm olması, mikro poroz tabaka içermemesi ve porozitesinin daha yüksek olmasıdır. Kalınlıktaki azalma iletkenliğe pozitif etki etmiş, diğer setlerde olduğu gibi mikro poroz tabakanın olmaması performansı arttırmış, porozitenin yüksek olması ise reaktantların yüzeylere daha rahat temasını sağlamıştır.

5.5.2. Şarj Testleri

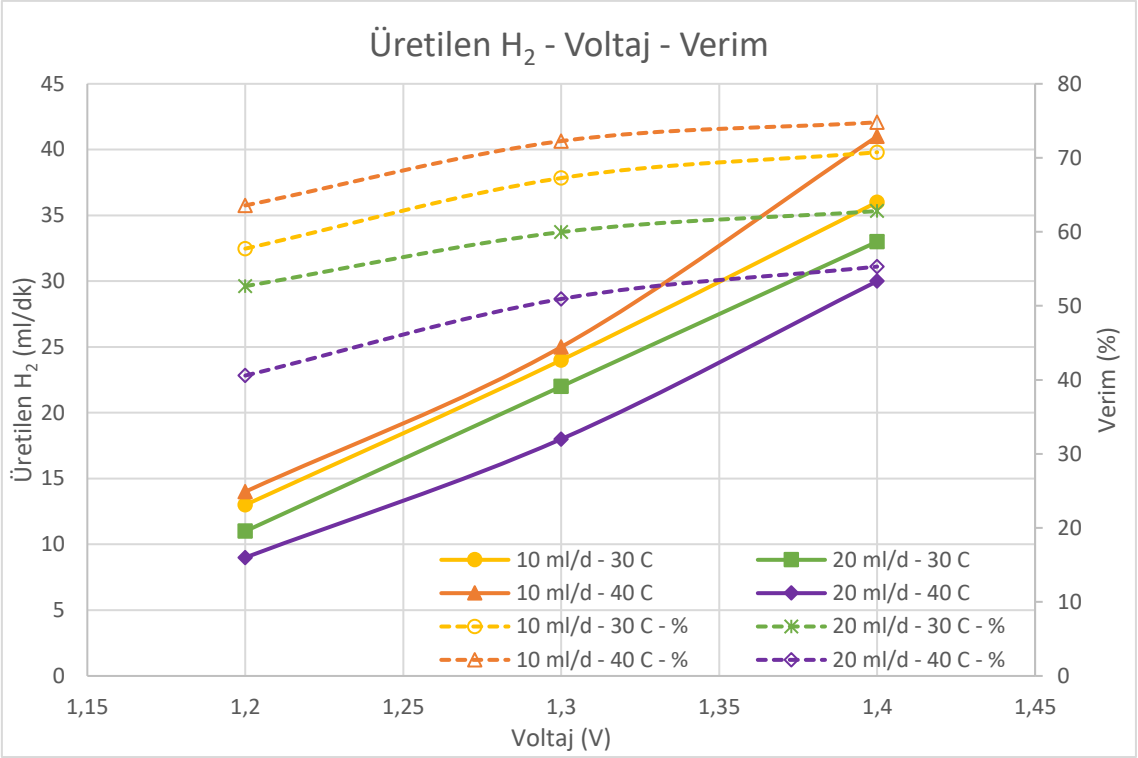
Şarj testleri difüzyon tabakalarına göre kategorize edilmiştir. İlerleyen bölümlerde sırasıyla farklı işletme koşullarında belirli difüzyon tabakalarından alınan performanslar, işletme parametreleri sabit tutularak farklı difüzyon tabakalarının performans üzerine etkileri irdelenmiştir.

5.5.2.1 İşletme Parametrelerinin Şarj Performansı Üzerine Etkileri

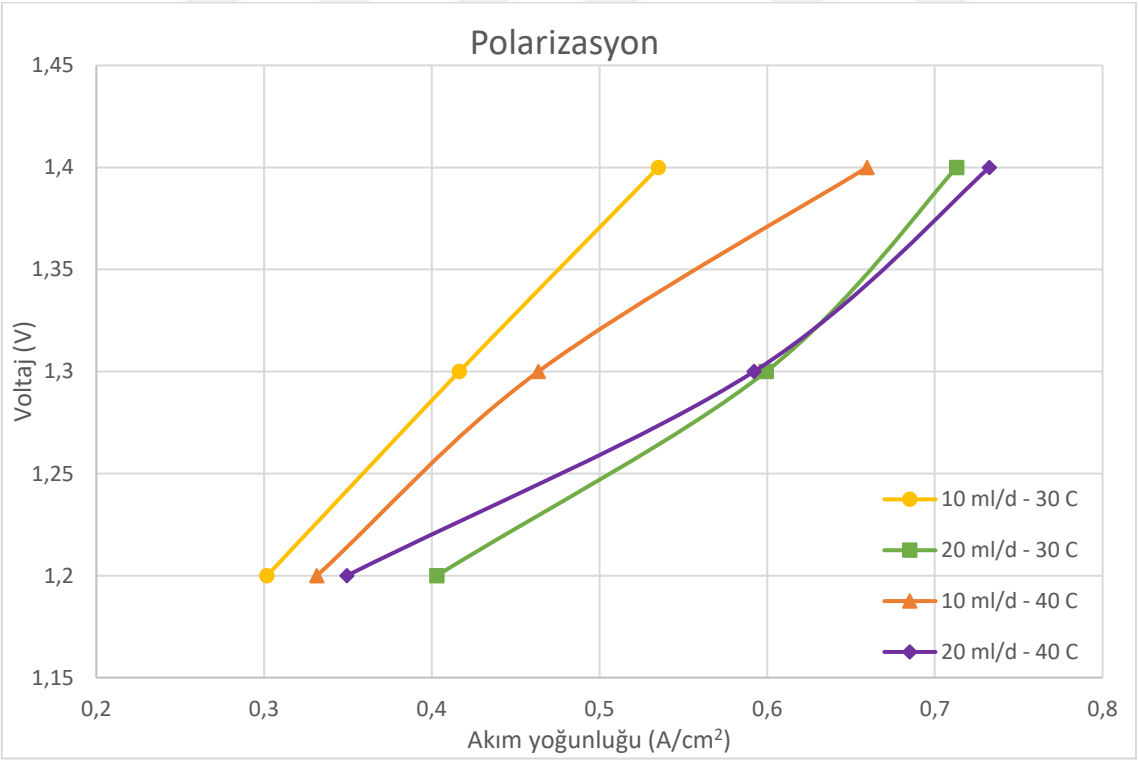
Şarj testlerinde öncelikle LT1200N karbon kumaşın kullanıldığı 1 no'lu deneyin sonuçları verilmiştir (Şekil 5.31). Sıcaklık artışına bağlı olarak elde edilen akım yoğunlukları düşmüş, debi artışında ise artmıştır.



Şekil 5.31. Deney no. 1 şarj performansı (Katot elektrodu: LT1200, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.32. Deney no. 1 hidrojen üretimi (Katot elektrodu: LT1200, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



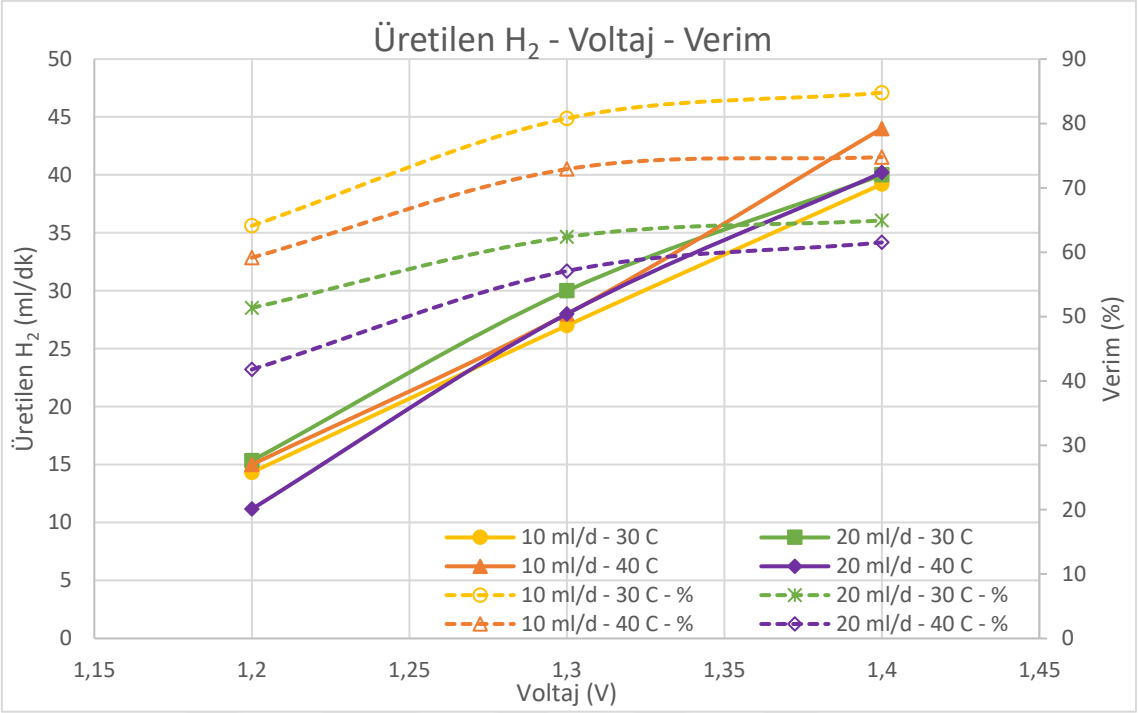
Şekil 5.33. Deney no. 2 şarj performansı (Katot elektrodu: P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.32 de 1 no'lu deneye ait şarj durumunda hidrojen üretimi ve verim değerleri verilmiştir. Düşük debilerde üretilen hidrojen miktarı artmıştır. Bu artışın sebebi olarak, debinin düşük olmasının reaksiyonun gerçekleşmesi için daha uzun süre tanıdığından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Sıcaklık artışı bu üretimi yüksek debide olumsuz etkilemiştir. Bu durumlara bağlı olarak, düşük debi ve yüksek sıcaklık kombinasyonu en yüksek verimin elde edilmesini sağlamıştır. En yüksek verim değeri %74,8, en yüksek hidrojen üretimi 41 ml/dk olarak ölçülmüştür.

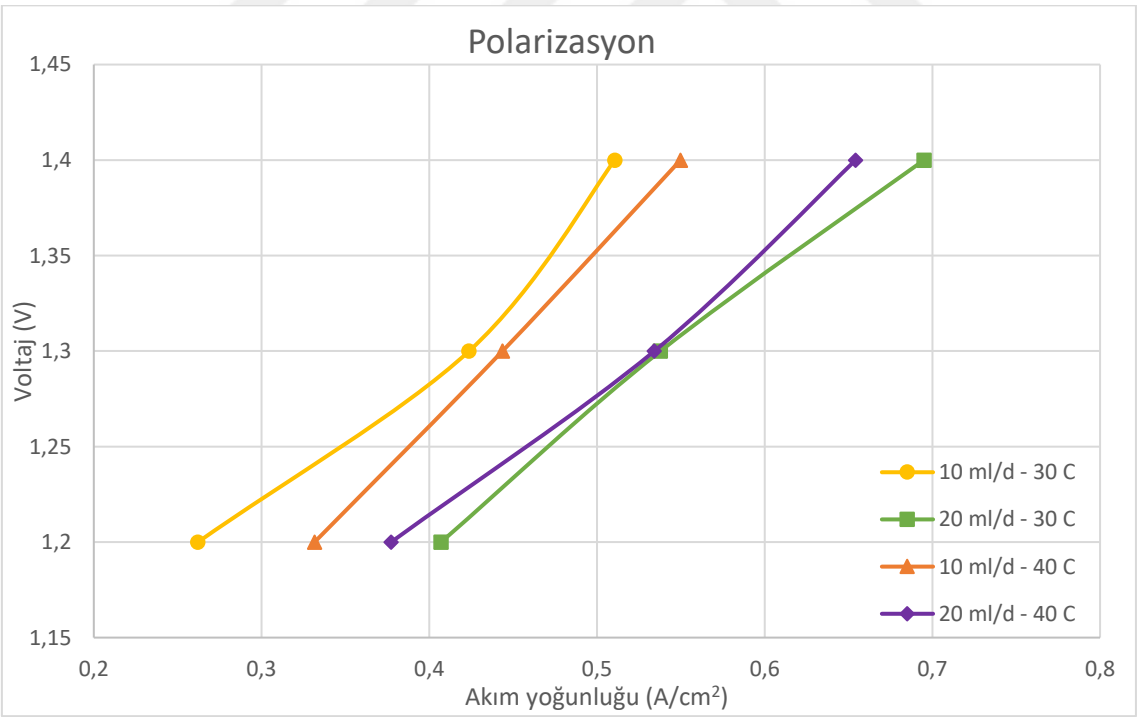
Şekil 5.33 de 2 no'lu deneye ait şarj durumu polaritesi verilmiştir. Sıcaklık ve debi artışının çekilen akımın artmasına sebep olmuştur. Debi artışı düşük sıcaklıklarda performansı daha çok etkilemiştir.

Şekil 5.34 de 2 no'lu deneye ait şarj durumunda hidrojen üretimi ve verim değerleri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerine bağlı olarak, yüksek debide beslemenin yüksek akım yoğunluğu değerlerine bağlı olarak verim düşmüştür. En yüksek verim düşük debi – düşük sıcaklık kombinasyonunda elde edilmiştir. Bunun temel sebebi, bu kombinasyonda çekilen akımın düşük olmasıdır. Ancak yine de en yüksek hidrojen üretimi düşük debi – yüksek sıcaklık kombinasyonunda sağlanmıştır. En yüksek verim değeri %84,8 olarak düşük sıcaklık düşük besleme koşulunda, en yüksek hidrojen üretimi ise, yüksek sıcaklık, düşük debi koşulunda 44 ml/dk olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.35 de 3 no'lu deneye ait polarizasyon eğrileri verilmiştir. Burada yüksek debi – düşük sıcaklık şartlarının en yüksek akım değerleri verecek şekilde çalıştığı görülmektedir. Ancak Şekil 5.36 da verilen hidrojen üretimi, verim grafiğine bakıldığında çekilen akımın karşılığı olarak yüksek hidrojen üretimi elde edilmiş, dolayısıyla en yüksek verim sağlanmıştır. Elde edilen bir başka bulgu ise sıcaklık ve debi aynı anda yükseldiğinde hem hidrojen üretimi hem verim oldukça düşmüştür. Bunun sebebi, zaten yüksek debide reaksiyon zamanı kısa olmasına ek olarak difüzyon tabakasında bulunan %13 Teflon kaplamanın yüksek sıcaklıkta gaz fazına geçen bromürün, reaksiyon hızını iyice düşürmesidir. En yüksek verim değeri %66,6 düşük sıcaklık düşük besleme koşulunda, en yüksek hidrojen üretimi ise yüksek debi düşük sıcaklık koşulunda, 39,2 ml/dk olarak ölçülmüştür.



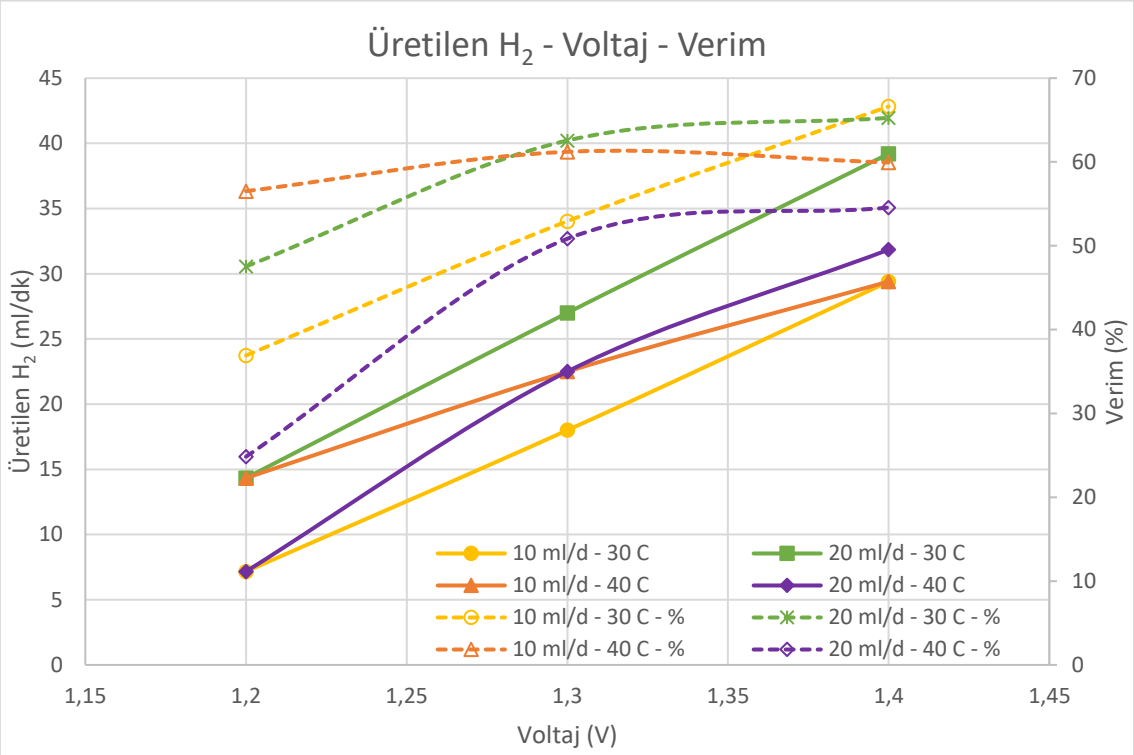
Şekil 5.34. Deney no. 2 hidrojen üretimi (Katot elektrodu: P50, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.35. Deney no. 3 şarj performansı (Katot elektrodu: P50T, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

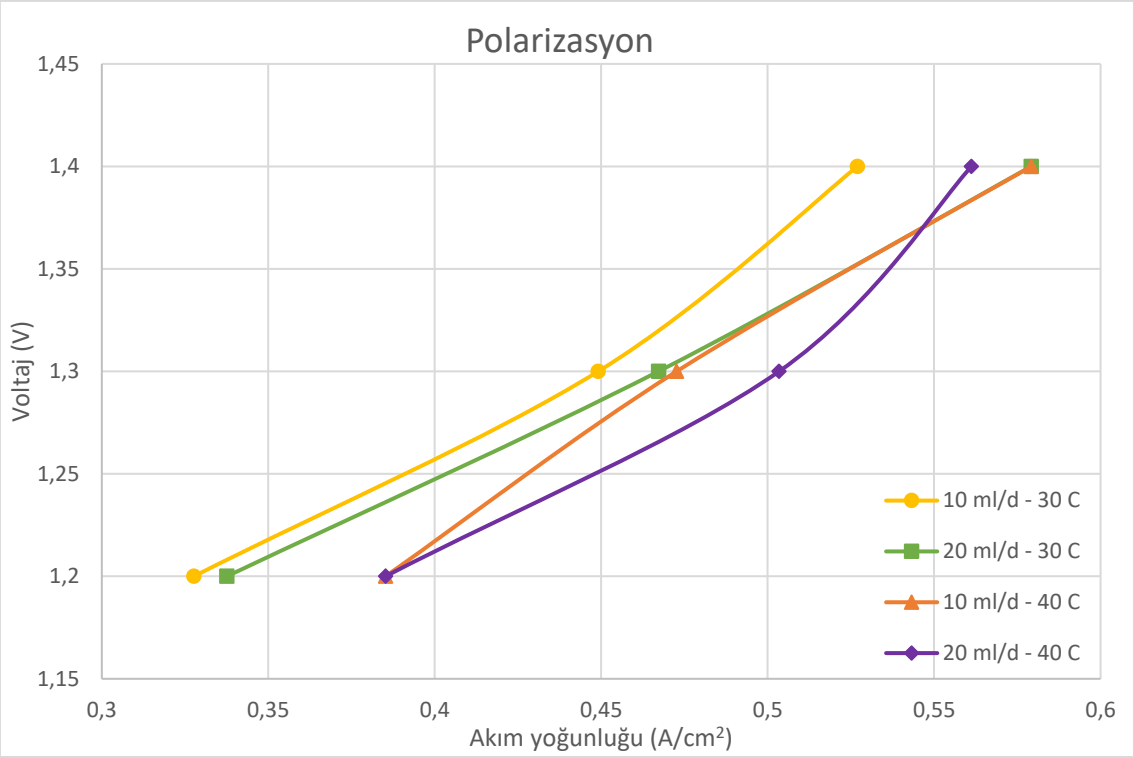
Şekil 5.37 de 4 no'lu deneye ait polarizasyon eğrileri verilmiştir. En düşük akım yoğunluğu, düşük sıcaklık – düşük debi şartlarında sağlanmış. Önceki deney setlerinden

farklı olarak, debi artışı, sıcaklık artışına göre çekilen akımı daha fazla etkilemiştir. Ancak yüksek voltaj uygulanması durumunda yüksek sıcaklık – yüksek debi şartlarında elde edilen akım yoğunluğu diğer şartlara göre daha az artmıştır.

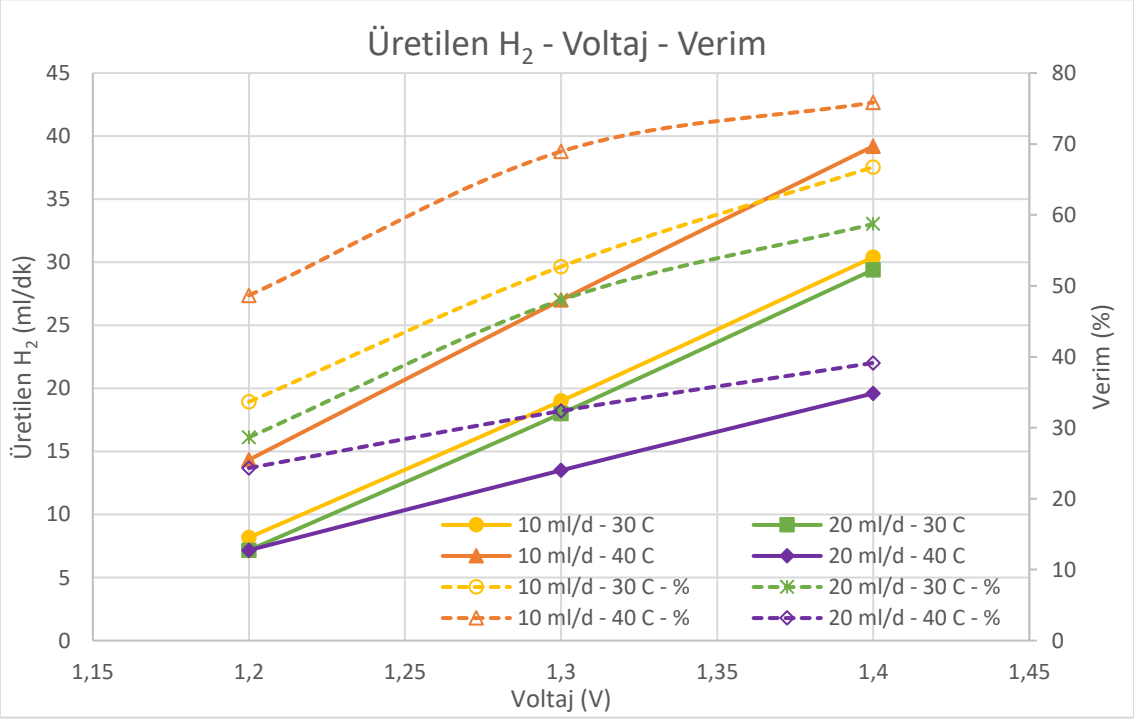


Şekil 5.36. Deney no. 3 hidrojen üretimi (Katot elektrodu: P50T, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.38 de 4 no'lu deneye ait şarj durumunda hidrojen üretimi ve verim değerleri verilmiştir. Düşük debi de besleme yapılması üretilen hidrojen miktarını ve verimi olumlu yönde etkilemiştir. Kullanılan difüzyon tabakasında öncekilerden farklı olarak tek taraflı mikro poroz tabaka bulunmaktadır. Düşük debili beslemenin, bu mikro poroz tabakanın içine çözeltinin sızabilmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık ile yükselen buharlaşma hızı, çözeltinin viskozitesinin düşmesini sağlayarak karbondan oluşan mikro poroz tabakanın daha efektif kullanımını sağlamıştır. Bu koşullar altında en yüksek hidrojen üretimi düşük debi, yüksek sıcaklık şartlarında sağlanmıştır. Debinin artışının performans üzerinde olumsuz etkisi de verim değerlerine bakıldığında net olarak görülmektedir. En yüksek verim değeri %75,9 yüksek sıcaklık düşük besleme koşulunda, en yüksek hidrojen üretimi de aynı koşulda, 39,2 ml/dk olarak ölçülmüştür.

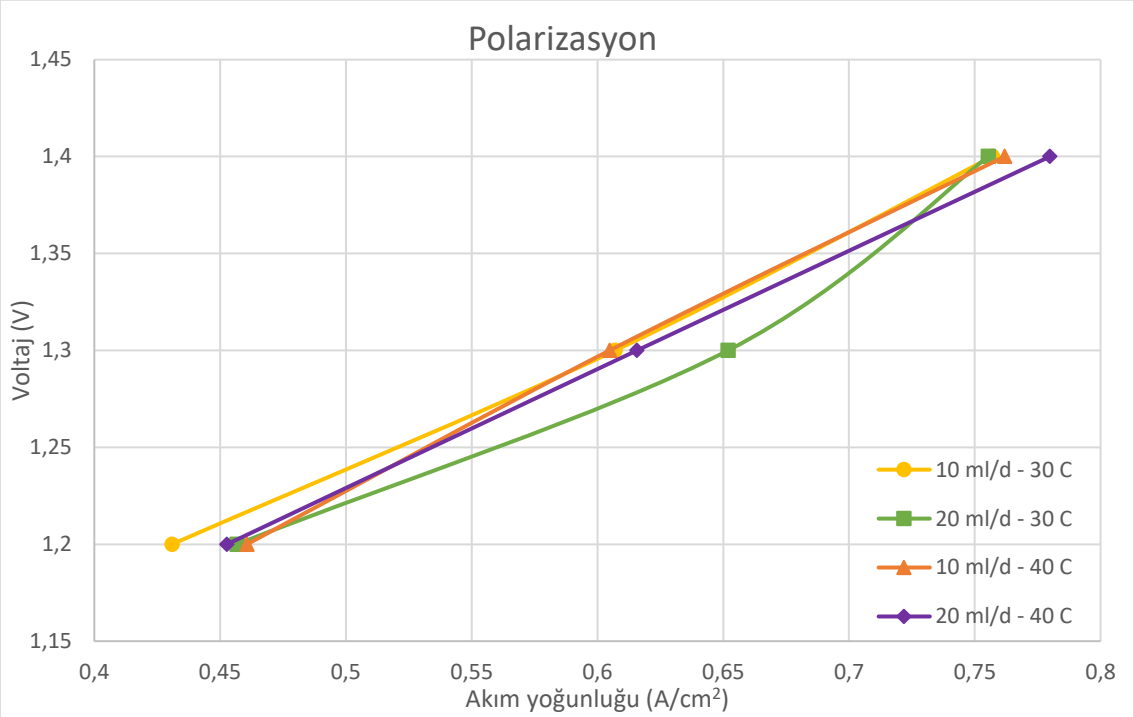


Şekil 5.37. Deney no. 4 şarj performansı (Katot elektrodu: H24C5, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.38. Deney no. 4 hidrojen üretimi (Katot elektrodu: H24C5, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

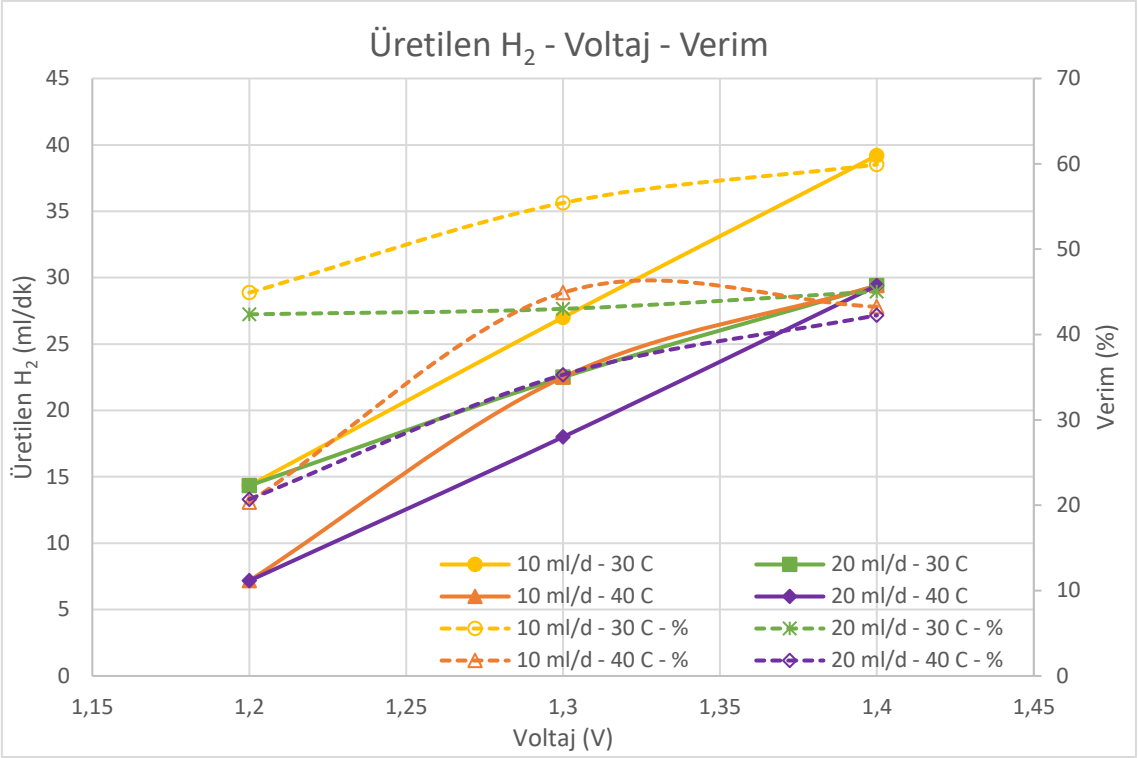
Şekil 5.39 de 5 no'lu deneye ait polarizasyon eğrileri verilmiştir. Yüksek debi , düşük sıcaklık şartları dışında diğer koşullarda yapılan deneyler benzer eğriler göstermiştir. Ancak bu koşul dışındaki diğer eğriler neredeyse lineer bir artış gösterirken, bu koşulda voltaj artışı akım yoğunluğunu düşürmüştür.



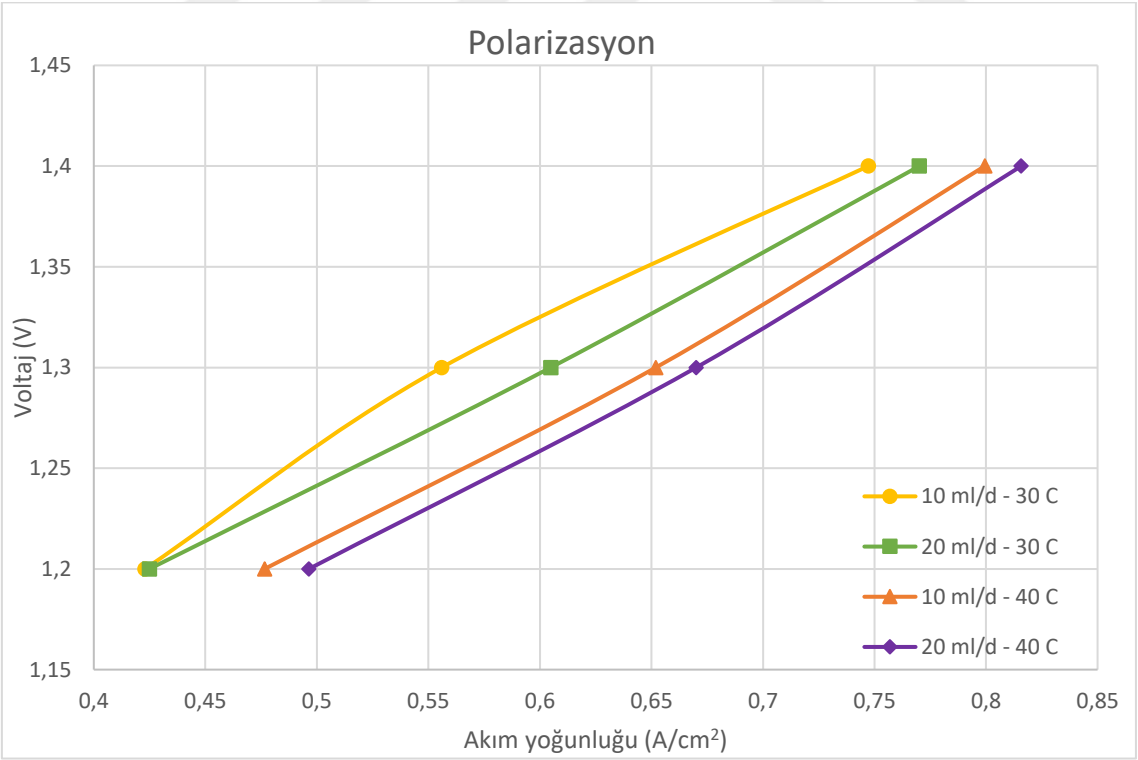
Şekil 5.39. Deney no. 5 şarj performansı (Katot elektrodu: H23C8, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.40 de 5 no'lu deneye ait şarj durumunda hidrojen üretimi ve verim değerleri verilmiştir. Düşük sıcaklık ve düşük debi de besleme yapılma durumunun diğerleri ile yaklaşık aynı akım yoğunluklarını sağlaması ve bu koşullara rağmen yüksek hidrojen üretimi sayesinde, bu kombinasyonda en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek verim değeri %59,9 düşük sıcaklık düşük besleme koşulunda, en yüksek hidrojen üretimi de aynı koşulda, 39,2 ml/dk olarak ölçülmüştür.

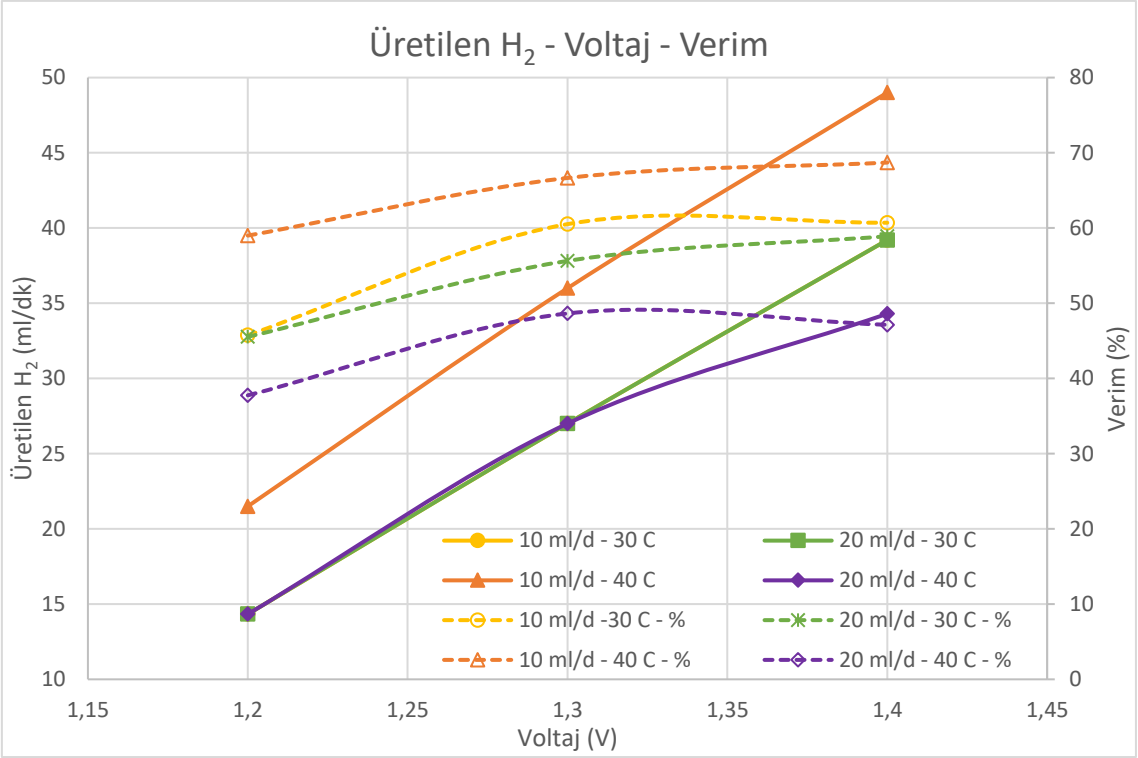
Şekil 5.41 de 6 no'lu deneye ait polarizasyon eğrileri verilmiştir. Düşük debili beslemeler aynı sıcaklıklardaki yüksek debi de ki beslemelere göre daha düşük akım yoğunluklarına sahiptir. Sıcaklık artışının ise akım yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir.



Şekil 5.40. Deney no. 5 hidrojen üretimi (Katot elektrodu: H23C8, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.41. Deney no. 6 şarj performansı (Katot elektrodu: TGP-H-60, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 5.42. Deney no. 6 hidrojen üretimi (Katot elektrodu: TGP-H-60, Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 5.42 de 6 no'lu deneye ait şarj durumunda hidrojen üretimi ve verim değerleri verilmiştir. Grafikte aynı değerlere sahip olması sebebiyle düşük sıcaklıktaki farklı debide ki beslemeler birbiri üstüne denk gelmiştir. Her voltaj değeri için yüksek sıcaklık, düşük debi koşulunun hidrojen üretim performansı, dolayısıyla verim, diğer koşullara göre oldukça yüksektir. Hem polarizasyon eğrilerinde hem de verimlerde görülen koşullara bağlı homojen değişimin sebebi, %5 teflon katkılı bu difüzyon tabakasında, teflonun diğer difüzyon tabakalarından farklı olarak homojen olarak malzemede dağılmasıdır. Bununla birlikte diğer difüzyon tabakalarına göre yüksek porozite de bu durumun oluşmasını açıklamaktadır.

5.6. Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

Hem deşarj hem şarj testlerinden elde edilen sonuçlar bu bölümde kıyaslanmıştır. Tablo 5.4 de deney numaralarına göre elde edilen değerler verilmiştir.

Tablo 5.4. Deneysel sonuçların karşılaştırılması

Parametre	Deney numarası					
	1	2	3	4	5	6
Maks. Güç yoğunluğu (W/cm^2)	0,22 • 0,52 V • 20 ml/dk • 30°C	0,22 • 0,52 V • 20 ml/dk • 30°C	0,20 • 0,52 V • 20 ml/dk • 30°C	0,21 • 0,52 V • 20 ml/dk • 40°C	0,25 • 0,62 V • 20 ml/dk • 40°C	0,26 • 0,52 V • 20 ml/dk • 40°C
Maks. Hidrojen üretimi (ml/dk) (@1,4 V)	41 • 10 ml/dk • 40°C	44 • 10 ml/dk • 40°C	66,6 • 10 ml/dk • 30°C	39,2 • 10 ml/dk • 40°C	39,2 • 10 ml/dk • 30°C	49 • 10 ml/dk • 40°C
Maks. Verim (%) (@1,4 V)	74,8 • 10 ml/dk • 40°C	84,8 • 10 ml/dk • 30°C	65,3 • 20 ml/dk • 30°C	75,9 • 10 ml/dk • 40°C	60 • 10 ml/dk • 30°C	68,7 • 10 ml/dk • 30°C

Tablo 5.4'e bakıldığında en iyi deşarj performansı 0,521 V da 0,26 W/cm^2 değerinde 6 no'lu deney setinde elde edilmiştir. Bu değer (20 ml/dk - 40 °C) koşulunda sağlanmıştır. En iyi şarj performansına bakıldığında ise 3 no'lu deney seti (10 ml/dk - 30 °C) en yüksek hidrojen üretim kabiliyetine sahiptir. Bununla birlikte, en yüksek şarj verimi 2 no'lu deney setinde (10 ml/dk - 30 °C) koşulunda elde edilmiştir. Bu durumda altında, şarj-deşarj durumu göz önünde bulundurulduğunda en optimum koşullar 2 no'lu deney seti kullanılarak 10 ml/dk besleme debisi ile 30 °C sıcaklıkta sağlanmıştır. Bununla birlikte, deşarj durumunda yüksek güç yoğunluğu ve şarj durumunda kabul edilebilir hidrojen üretimi hedeflendiğinde 10 ml/dk debi ve 40 °C sıcaklık koşullarında 6 no'lu set de kullanılabilirdir.

6. HİDROJEN/BROMÜR REDOKS AKIŞ BATARYALARININ DEŞARJ MODUNDA MODELLENMESİ

Çalışmanın bu kısmında, 5. Bölümde detaylı olarak verilmiş deneylerin sonuçlarından yararlanılarak, bir matematiksel model kurulmuş ve deneyler esnasında test edilmeyen bazı durumların bilgisayar ortamında sonlu elemanlar yöntemi yardımıyla, hücre performansına etkileri incelenmiştir. Kurulan modelin doğruluğu deneysel veriler ile kıyaslanarak belirlenmiştir. Oluşturulan modellerde çok katlı katot difüzyon tabakası kullanımı ve farklı kalınlıklardaki membranların performans üzerinde etkileri incelenmiştir. Model multifizik bir yaklaşım ile kurulmuş olup, elektrokimyasal reaksiyonlar, difüzyon ve taşınım olaylarını, poroz ve poroz olmayan ortamlardaki akışları içermektedir. Model Comsol Multiphysics 6.2 ticari yazılımı kullanılarak oluşturulmuştur.

Kullanılan geometri deneylerde kullanılan tek hücrenin tamamen aynısı olup, modellemede bilgisayar performansı düşünülerek bipolar plakalar, son plakalar, hortum bağlantıları ve akım toplama plakaları olmaksızın kurulmuştur.

6.1. Geçerli Denklemler ve Denge Bağıntıları

Bir sistemde oluşan olaylar ne olursa olsun belirli koşullar mutlaka muhafaza edilir. Bu koşullardan oluşan sistemleri korunum denklemleri ifade eder. Kurulan model, korunum denklemleri kullanılarak oluşturulmuştur.

6.1.1. Kütlenin Korunumu

Kütle korunum denklemi en genel haliyle (Berning T., 2002; Li P. W., 2003; Lum K. W., 2005; Matamoros L., 2006; Siegel N. P., 2003; Um S., 2000; Pasricha S., 2006) tarafından tanımlanmıştır (Denklem (6.1));

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho.\vec{u}) = 0 \qquad (6.1)$$

Burada, ∇, Nabla operatörü, $\vec{u}$ hız vektörü (m/s) ve ρ yoğunluk (kg/m^3)'dur. Hazırlanan model kararlı durumda olduğundan zamana bağlı kısmi türev kullanılmayabilir.

6.1.2. Momentumun Korunması

Momentum koruma denklemi, Denklem (6.2) de verilmiş olup, redoks akış pillerinde basınç alanının ve sıvı hızı alanının modellenmesine olanak tanır (Berning T., 2002; Lum K. W., 2005; Siegel N. P., 2003; Um S., 2000; Pasricha S., 2006);

$$\frac{\partial(\rho.\vec{u})}{\partial t} + \vec{u}.\nabla(\rho.\vec{u}) = -\nabla P + \nabla(\mu.\nabla\vec{u}) + S_M \quad (6.2)$$

Burada, S_M, birim hacimdeki dış kuvvetler (N/m^3), μ, akışkan viskozitesi (Pa.s) ve P, basınçtır (Pa). Belirtilen dış kuvvet, her redoks akış pili tabakası için değişim gösterir.

Gaz kanalı kısmında (Denklem (6.3)),

$$S_M = 0 \quad (6.3)$$

Difüzyon katmanı ve katalizör alan elektrot fazında (Denklem (6.4)),

$$S_M = -\frac{\mu}{K}.\varphi.\vec{u} \quad (6.4)$$

Burada, φ katmanın gözenekliliği ve K katman geçirgenliğidir (m^2).

Katalizördeki membran ve membran kısmında (Denklem (6.5)),

$$S_M = -\frac{\mu}{K_{hydro}}.\varphi.\vec{u} + \frac{K_{ec}}{K_{hydro}}.c_f.z_f.F.\nabla V \quad (6.5)$$

Burada, K_{hydro}, membranın hidrolik geçirgenliği (m^2), K_{ec}, membranın elektrokinetik geçirgenliği (m^2), c_f, membran yük yoğunluğu (mol/m^3), z_f = -1 sabit bir membran bölgesindeki yük katsayısı, V, membran elektrik potansiyeli (V) F, Faraday sabitidir (C/mol).

6.1.3. Maddenin Korunumu

Madde koruma denklemi, Denklem (6.6), redoks akış bataryasındaki her bir tür i için geçerlidir (Berning T., 2002; Li P. W., 2003; Lum K. W., 2005; Matamoros L., 2006; Siegel N. P., 2003; Um S., 2000; Pasricha S., 2006);

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \nabla\left(\underset{u}{\rightarrow}.\rho_i\right) = \nabla(D_i.\nabla\rho_i) + S_{s,i} \quad (6.6)$$

Burada, $S_{s,i}$, türün hacim kaynağı (kg/m^3), D_i, i türünün difüzyon katsayısı (m^2/s), ρ_i, i türünün yoğunluğudur (kg/m^3). Türlerin hacim kaynağı, katalitik bölgelerdeki elektrokimyasal tepkimeler esnasında türlerin üretimi ve tüketimi sebebiyle meydana gelir (Denklem (6.7), Denklem (6.8));

$$S_{s,H_2} = -\frac{M_{H_2}}{V}.\frac{i}{2F} \tag{6.7}$$

$$S_{s,Br_2} = -\frac{M_{Br_2}}{V}.\frac{i}{2F} \tag{6.8}$$

Burada, i, yakıt hücresi akımı (A), M, molar kütle (kg/mol), V, katmanın hacmidir (m^3). Su fazı tabakasındaki değiş göz önüne alındığında, gerekli denklemler Denklem (6.9) ve Denklem (6.10) da verilmiştir;

$$S_{s,H_2O,g} = q'_{w,g,prod} \tag{6.9}$$

$$S_{s,H_2O,l} = \frac{M_{H_2O}}{V}.\frac{i}{2F} - q'_{w,g,prod} \tag{6.10}$$

Burada, $q'_{w,g,prod}$, birim hacmin buharlaşma kütlesel debisi (kg/(m^3.s))'dir.

6.1.4. Yükün Korunumu

Yük koruma denklemi iki farklı şarj akısı ile sağlanır (Siegel N. P., 2003; Um S., 2000; Pasricha S., 2006). Elektronların akışına (elektron iletme fazı, katalizör alanlarındaki kanal destek katmanı ve difüzyon katmanı) Denklem (6.11) de,

$$\nabla(\sigma_e^{eff}.\nabla V_e) = S_{C,m} \tag{6.11}$$

Burada, σ_e^{eff}, malzemenin etkin elektriksel iletkenliği (S/m), $S_{C,m}$, hacimsel akım yoğunluğu (A/m^3) ve V_e, malzemenin elektrik potansiyelidir (V). Proton akısı için, Denklem (6.12) (membrandaki ve katalizör içindeki membrandaki),

$$\nabla\left(\sigma_m^{eff}.\nabla V_m\right) = S_{C,m} \tag{6.12}$$

Burada, σ_m^{eff}, etkin membrane faz iletkenliği (S/m) ve V_m, membran fazındaki elektriksel potansiyel (V)'dir. Hacimsel akım yoğunluğu yalnızca katalizör tabakasında bulunur, (Denklem (6.13));

$$S_{C,e} = \frac{i}{V} \tag{6.13}$$

$$S_{C,m} = -\frac{i}{V} \tag{6.14}$$

6.1.5. Enerjinin Korunumu

Redoks akış bataryasındaki sıcaklık değişimini ve dağılımını ifade eden enerji korunumu denklemi, (Berning T., 2002; Li P. W., 2003; Matamoros L., 2006; Siegel N. P., 2003; Pasricha S., 2006) tarafından Denklem (6.15) de tanımlanmıştır;

$$C_p \frac{\partial(\rho.T)}{\partial t} + C_p \underset{u}{\rightarrow} \nabla(\rho.T) = \nabla(\lambda.\nabla T) + S_T \tag{6.15}$$

Burada, S_T, hacimsel enerji kaynağı (W/m^3), C_p, termal kapasite (J/(kg.K)), λ, termal iletkenlik (W/(m.K)) ve T, sıcaklıktır (K),

Elektron iletiminden kaynaklanan kaynak, yalnızca membran fazında bulunmaz (Denklem (6.16));

$$S_{T,e} = (\frac{i}{A})^2 \frac{1}{\sigma_e^{eff}} \tag{6.16}$$

Burada i/A akım yoğunluğudur (A/m^2). Membran fazında proton iletimine bağlı olarak kaynak (Denklem (6.17));

$$S_{T,m} = (\frac{i}{A})^2 \frac{1}{\sigma_m^{eff}} \tag{6.17}$$

Katalizör bölgelerindeki elektrokimyasal reaksiyona bağlı kaynak (Denklem (6.18));

$$S_{T,r} = \frac{1}{V}(i.V_{act} - i.\frac{T\Delta S}{nF}) \tag{6.18}$$

Burada, ΔS elektrokimyasal reaksiyonun entropi değişimi (J/(mol.K)), V_{act}, aktivasyon kaybı (V) ve n, reaksiyon süresince değiştirilen elektronların sayısıdır. Son olarak,

katmandaki sıvı su yoğunlaşmasını göz önüne alırsak, atık ısıdan kaynaklanan enerji kaynağı Denklem (6.19) deki gibidir;

$$S_{T,g\to l} = \frac{-q'_{w,g,prod}}{M_{H_2O}} \Delta H_{w,g\to l} \tag{6.19}$$

Burada, $\Delta H_{w,g->l}$, su yoğuşmasının entalpi değişimidir (J/mol).

6.2. Sınır Şartları ve Kabuller

Modelleme çalışmalarının iki önemli kısmı modelleme işleminin kabulleri ve sınır şartları olabildiğince deneysel çalışmalara riayet edilerek bağlı kalınarak kullanılmıştır. Bu kısımda ifade etmek gerekir ki, hiçbir modelleme çalışmasının gerçek malzeme özelliklerini tamamen bünyesinde bulundurması mümkün değildir. Bunun sebebi, bir sistemin veya yapıda kullanılan malzemelerin hiçbir zaman tamamen saf veya homojen olarak imal edilememesidir. Heterojen yapıların modellenmesi mümkün olsa da bu yaklaşım bile kendi içinde homojen yapılar barındırmaktadır. Dolayısıyla kısmi olarak homojendirler. Bu çalışma kapsamında, bu yaklaşım yerine sistemdeki her eleman kendi içinde homojen ve ideal malzemelerden oluştuğu kabul edilmiştir. Redoks akış bataryalarında özellikler poroz yapılı elemanlardan oluşan sistemler olmasından ötürü bu homojenlik makro seviyede düşünülmelidir. Makro seviyede bakıldığında por çapları ve porların dağılımı sabittir. Bu belirtilen durumlar haricindeki genel kabuller aşağıda verilmiştir.

- Yakıt olarak beslenen hidrojen ideal gazdır.
- Oksidan çözeltisi homojendir.
- Elektrotlar ve kanalların gözeneklilik, geçirgenlik ve iletkenlik gibi özellikleri homojendir.
- Modelde anot kısmında olan türler tek fazlı olup türler gaz fazındadır.
- Modelde katot kısmında olan türler tek fazlı olup türler sıvı fazdadır.
- Gazlar hem difüzyon ile hem de konveksiyon ile iletilmektedir.
- Sistem sürekli hal durumunda çalışmaktadır.
- Üç boyutlu olarak modellenmiştir. .

- Omik kayıplar, bipolar plakalar ve akım toplama plakaları kullanılmadığından, bu bölgeler özelinde ihmal edilmiştir.
- Pil sıcaklığı sabit ve izotermaldir.
- Membranın hidrojen, bromür ve hidrobromik asit açısından geçirgenliği bulunmamaktadır. Membrandan yalnızca protonlar ve su taşınmaktadır.

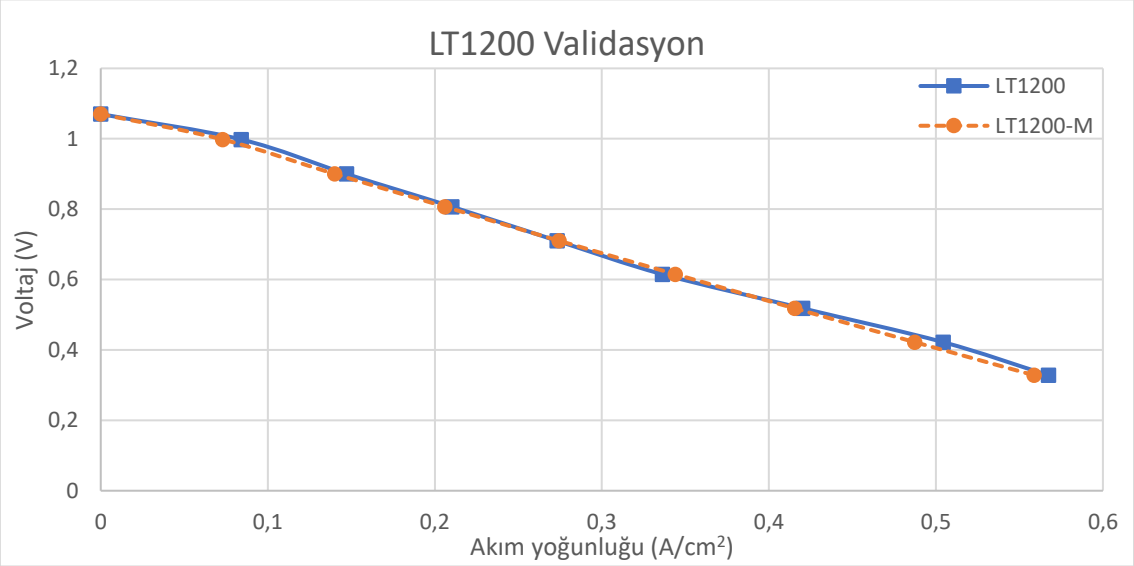
Kullanılan modele ait parametreler Tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1. Model parametreleri

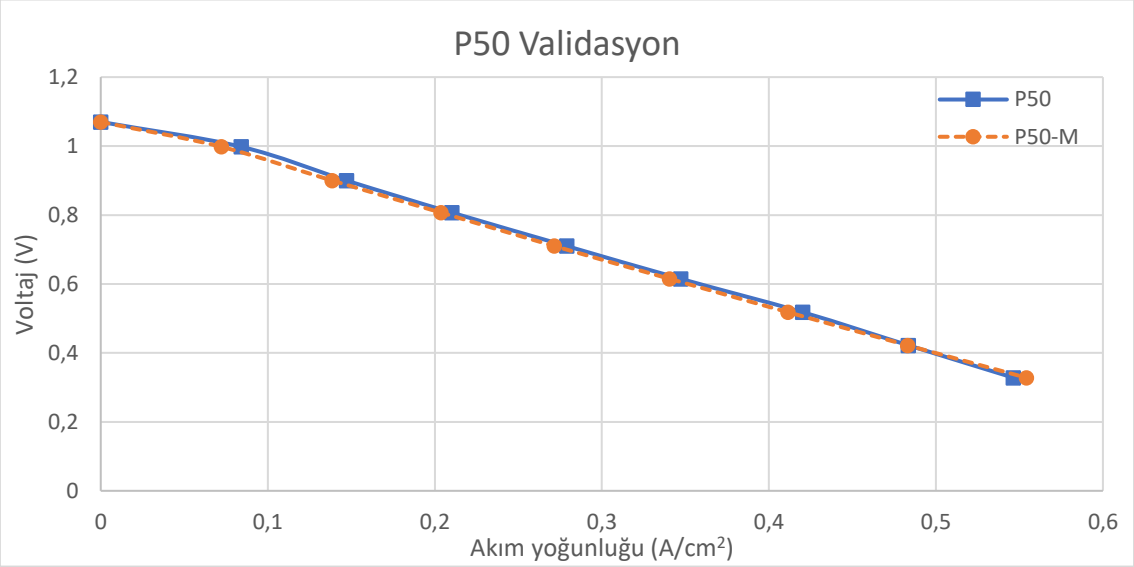
Parametreler	Değer
AKIŞ ALANI	
Aktif alan, A (cm^2)	10
Anot kanal derinliği, d_a (mm)	0,7
Anot kanal genişliği, g_a (mm)	1
Anot kanal tipi	Tek kanal serpantin
Katot Kanal derinliği, d_k (mm)	1
Katot kanal genişliği, g_k (mm)	2
Katot kanal tipi	Sürekli akış (difüzyon tabakası üzerinden
ANOT GAZ DİFÜZYON TABAKASI (GDT)	
Kalınlık, H_{GDT} (µm)	235
Porozite, ε_{GDL}	0,75
Elektriksel iletkenlik, σ_{GDL} (S/m)	200
Geçirgenlik, $K_{,GDL}$ (m^2)	$1{,}2162.10^{-10}$
ANOT KATALİZÖR TABAKASI (KT)	
Kalınlık, t_{CL} (µm)	8
Porozite, ε_{CL}	0,2
Elektriksel iletkenlik, σ_{cl} (S/m)	200
Geçirgenlik, $\kappa_{p,cl}$ (m^2)	$2{,}2523.10^{-13}$
ELEKTROT PARAMETRELERİ	
Anot platin yüklemesi, $m_{Pt,a}$ (mg/cm^2)	0,5
Anot karbon yüklemesi, $m_{C,a}$ (mg/cm^2)	0,33
İŞLETME PARAMETRELERİ	
Çalışma sıcaklığı, T (K)	303,15
Anot basıncı, p_a (bar)	2
Anot debisi, Q_a (ml/dk)	60
Katot debisi, Q_c (ml/dk)	20
Katot Bromür molaritesi (M)	0,9
Katot Hidrojen Bromür molaritesi (M)	1

6.3. Sonuçların Doğrulanması

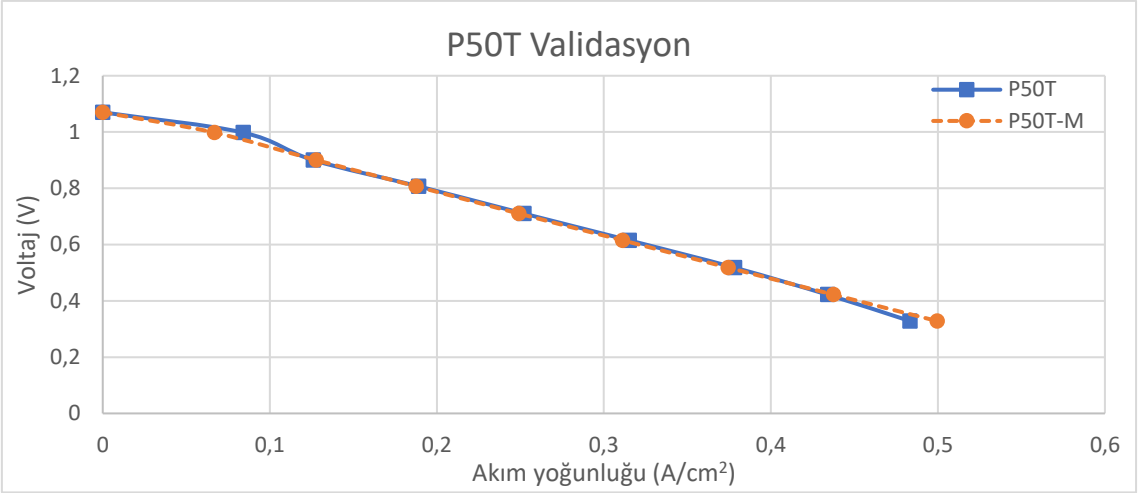
Sunulan model kullanılabilmesi için modelin sonuçlarının yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarıyla kıyaslanması gerekmektedir. Bu kıyaslama her bir difüzyon tabakasının deneysel ve modelleme sonuçları kullanılarak yapılmıştır. Şekil 6.1 de LT1200, Şekil 6.2 de P50, Şekil 6.3 de P50T, Şekil 6.4 de H24C5, Şekil 6.5 de H23C8 de Şekil 6.6 da TGP-H-60 için bu kıyaslamalar verilmiştir. Verilen grafiklerde deneysel sonuçlar düz çizgiler ile, modelleme çalışmaları ise kesik çizgiler ile gösterilmiştir.



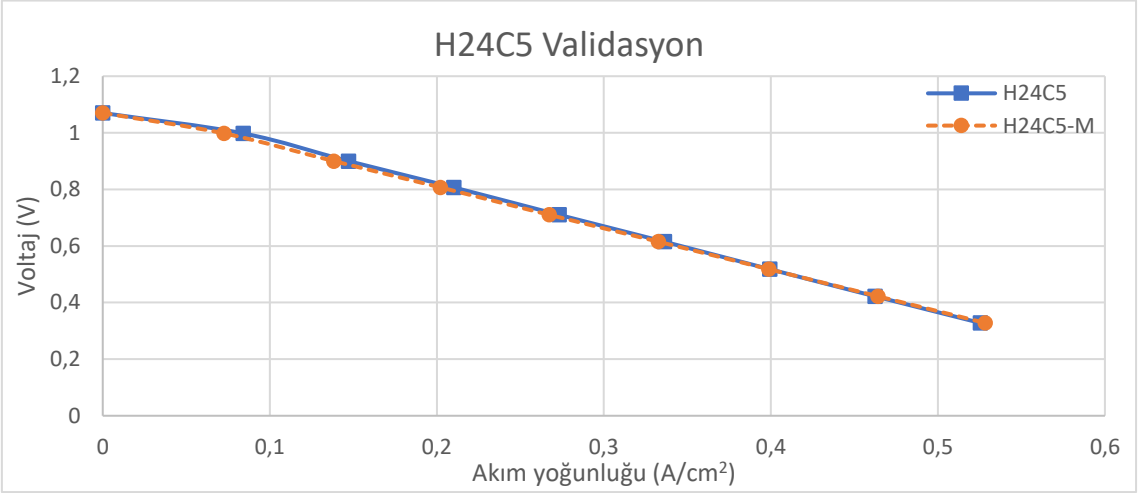
Şekil 6.1. LT1200 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması



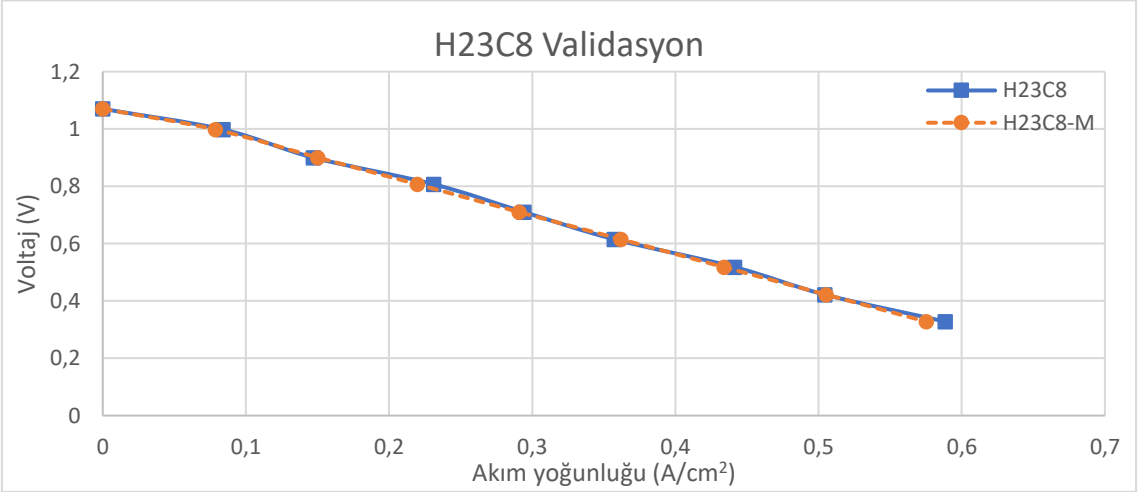
Şekil 6.2. P50 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması



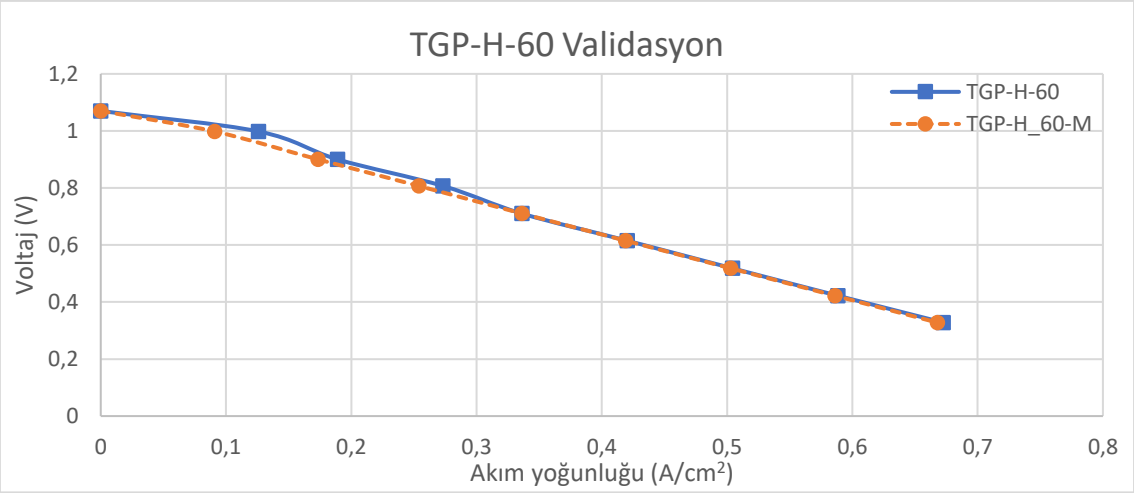
Şekil 6.3. P50T deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması



Şekil 6.4. H24C5 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması



Şekil 6.5. H23C8 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması



Şekil 6.6. TGP-H-60 deneysel ve modelleme sonuçlarının kıyaslanması

Verilen validasyon grafiklerinden de anlaşılacağı üzere, kurulan model kullanılabilirdir. Bu model kullanılarak, deneylerde kullanılan difüzyon tabakalarının 2 ve 3 katlı olarak katot elektrodunda elektrot olarak kullanımı ile Nafyon 212 ve Nafyon XL membranlarının elektrolit olarak kullanımının performansa etkisi ilerleyen bölümlerde değerlendirilmiştir.

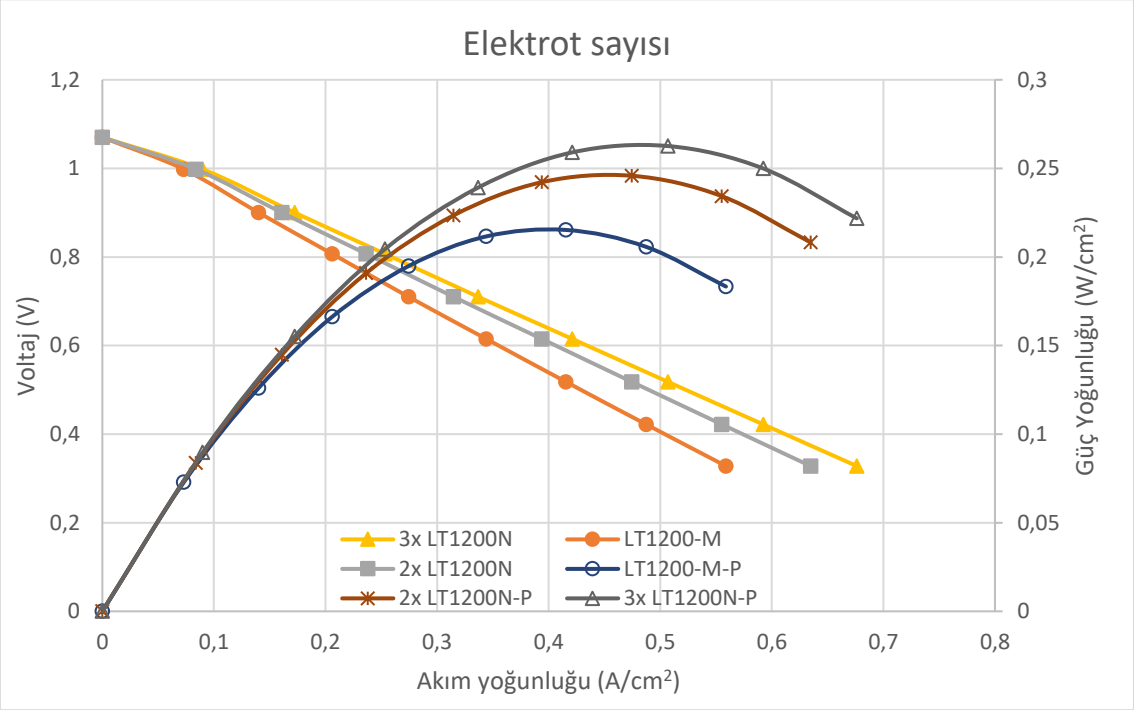
6.4. Katot Elektrot Cinsinin Performansa Etkisi

6.4.1. LT1200N Difüzyon Tabakası Performansı

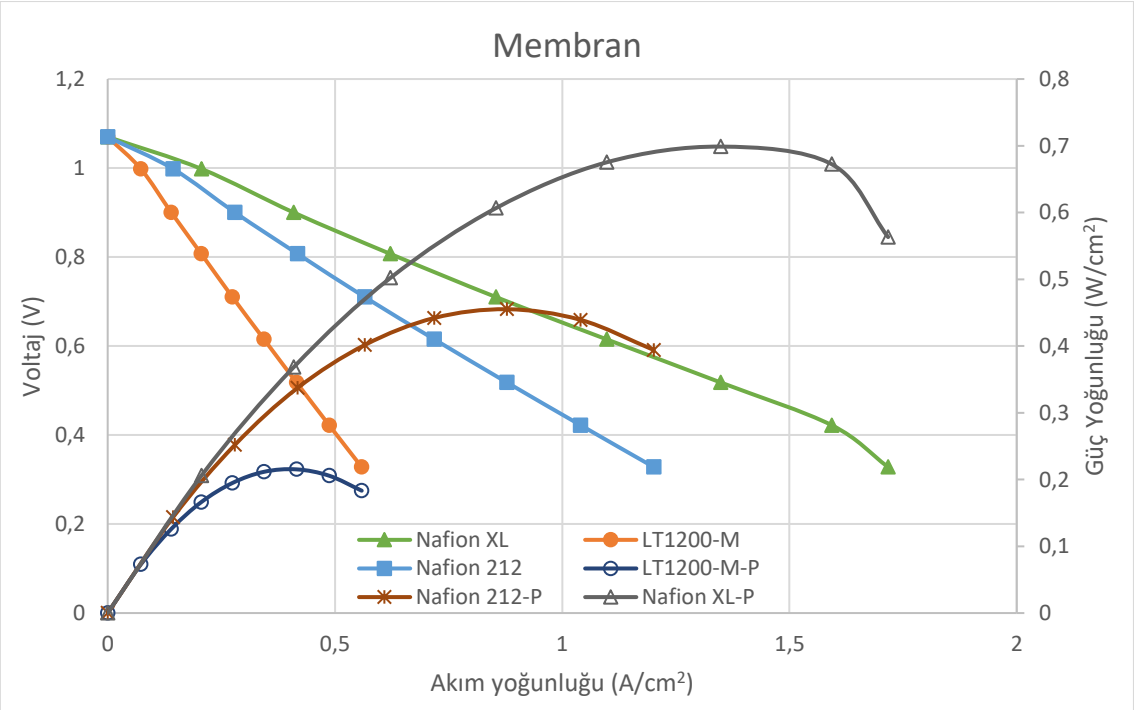
Şekil 6.7 de 2 ve 3 katlı LT1200N kullanımının performansa etkisi verilmiştir. Buna göre çok katlı elektrot kullanımı deşarj performansını arttırmıştır. Bunun sebebi reaksiyon yüzey alanının atmış olmasıdır. 2 katı elektrot kullanımı ile tek katlı elektrot kullanımı arasındaki fark 3 katlı elektrot kullanımı ile 2 katlı kullanım arasındaki farktan daha fazladır. Genel olarak elektrot sayısı artışı performansı arttırmasına rağmen bu artış oranı elektrot sayısı arttıkça azalmaktadır. En iyi performans, 0,518 V da 0,26 W/cm^2 olarak 3 katlı elektrottan elde edilmiştir.

Şekil 6.8 de LT1200N elektrodu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Nafyon membran kullanımının deşarj performansına etkisi verilmiştir. Buna göre membran inceldikçe hücre performansının arttığı görülmektedir. Membranın incelmesi membrandaki iyonik direnci azalttığı için bu performans artışının olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğundaki artış düşük voltajlarda konsantrasyon kayıpları oluşmasına sebep

olmuştur. En iyi performans, 0,518 V da 0,70 W/cm^2 olarak Nafyon XL membran kullanımında elde edilmiştir.

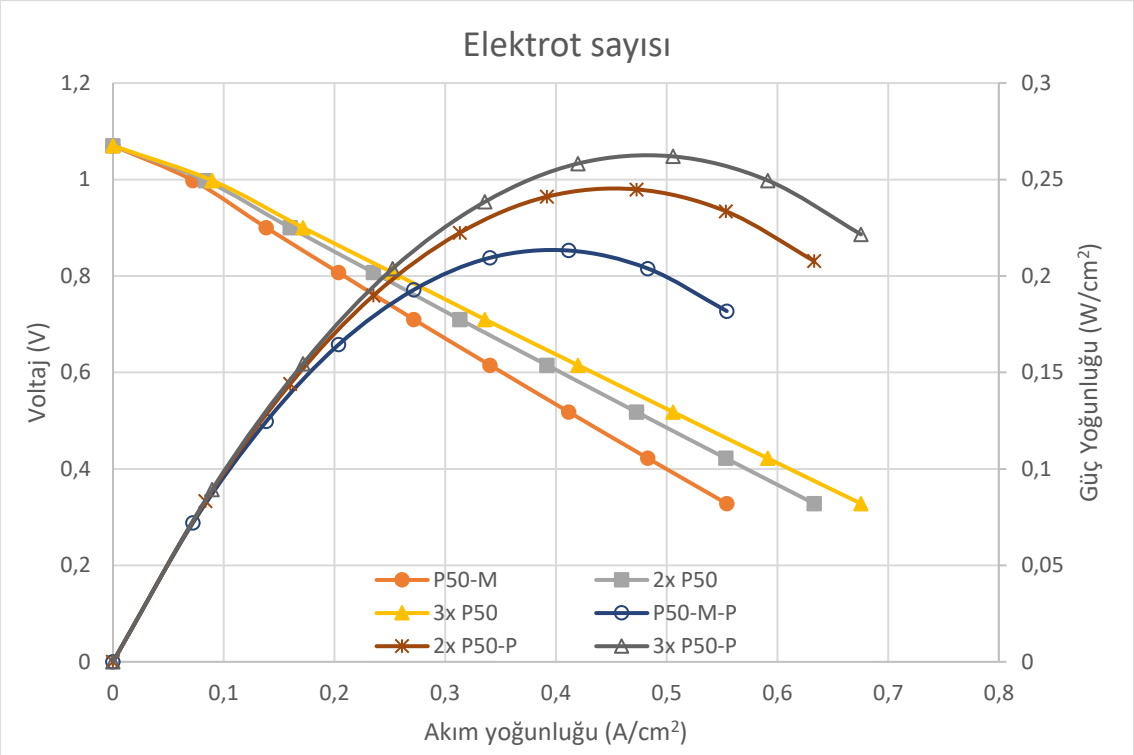


Şekil 6.7. LT1200N elektrot sayısına bağlı deşarj performansı (Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 6.8. LT1200N elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi (Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

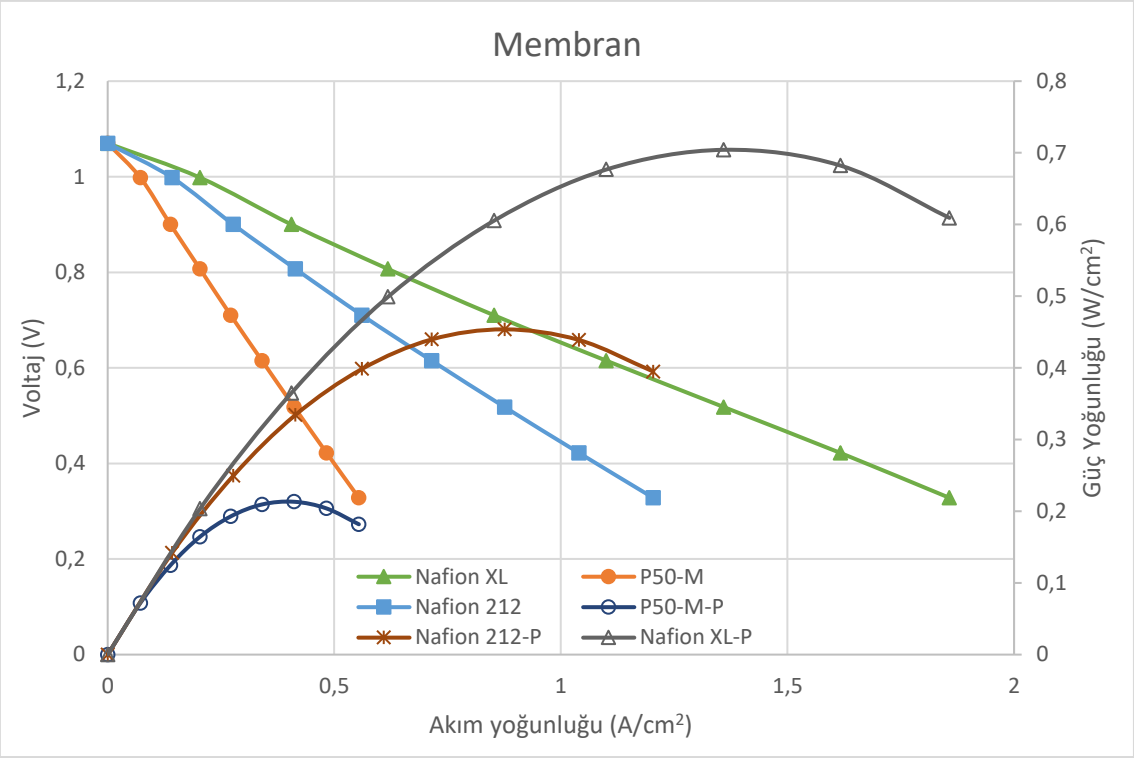
6.4.2. P50 Difüzyon Tabakası Performansı



Şekil 6.9. P50 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı (Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

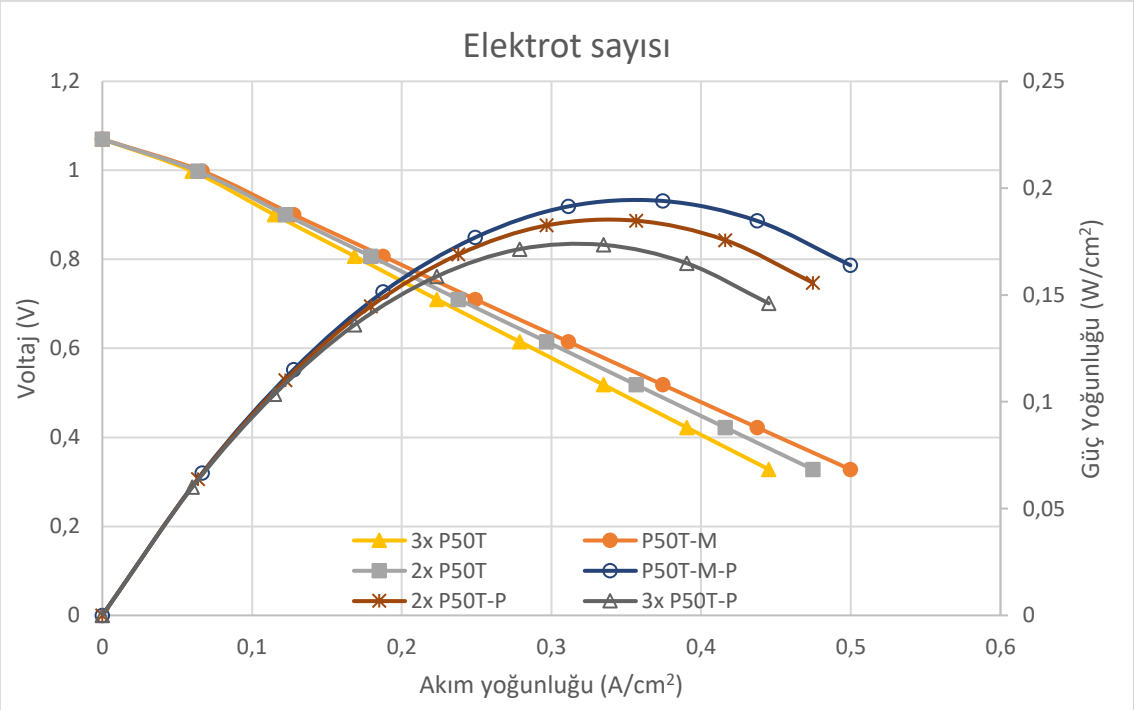
Şekil 6.9 de 2 ve 3 katlı P50 elektrot kullanımının performansa etkisi verilmiştir. Buna göre çok katlı elektrot kullanımı deşarj performansını arttırmıştır. Bunun sebebi reaksiyon yüzey alanının atmış olmasıdır. 2 katı elektrot kullanımı ile tek katlı elektrot kullanımı arasındaki fark 3 katlı elektrot kullanımı ile 2 katlı kullanım arasındaki farktan daha fazladır. Genel olarak elektrot sayısı artışı performansı arttırmasına rağmen bu artış oranı elektrot sayısı arttıkça azalmaktadır. En iyi performans, 0,518 V da 0,26 W/cm^2 olarak 3 katlı elektrottan elde edilmiştir.

Şekil 6.10 de P50 elektrodu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Nafyon membran kullanımının deşarj performansına etkisi verilmiştir. Buna göre membran inceldikçe hücre performansının arttığı görülmektedir. Membranın incelmesi membrandaki iyonik direnci azalttığı için bu performans artışının olduğu görülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,70 W/cm^2 olarak Nafyon XL membran kullanımında elde edilmiştir.



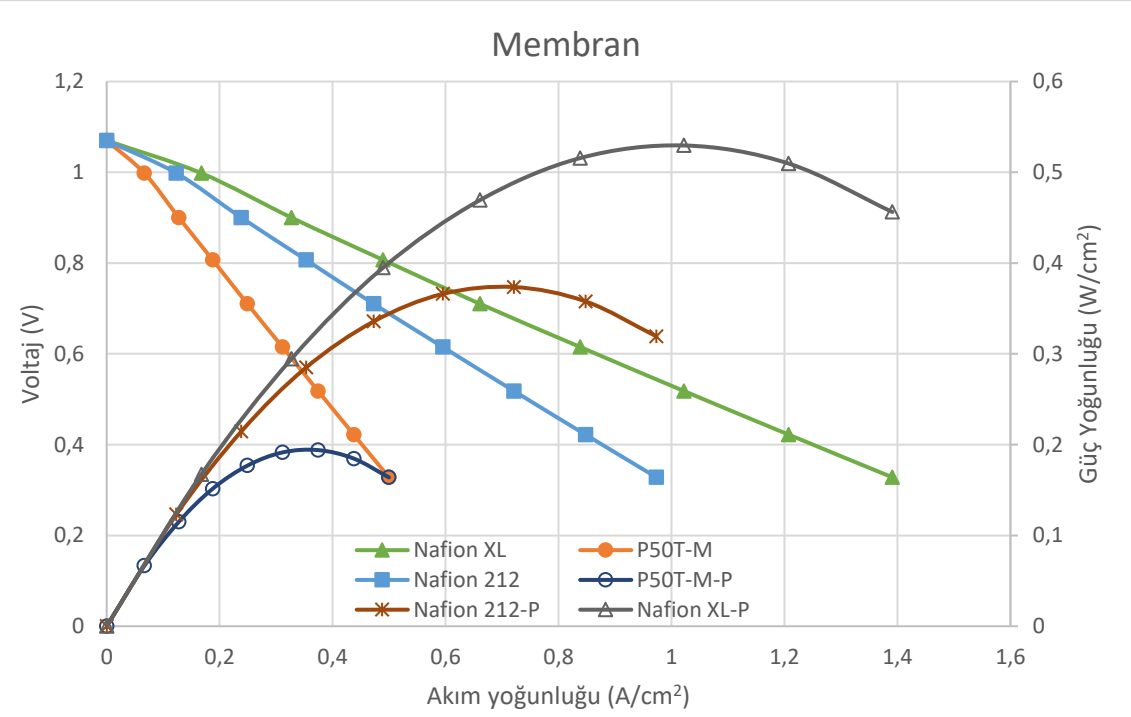
Şekil 6.10. P50 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi (Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

6.4.3. P50T Difüzyon Tabakası Performansı



Şekil 6.11. P50T elektrot sayısına bağlı deşarj performansı (Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 6.11 de 2 ve 3 katlı P50 elektrot kullanımının performansa etkisi verilmiştir. P50 elektrodunun aksine P50T elektrodunun çok katlı kullanımında performans düşmüştür. Bunun sebebi P50T elektrodunun tek tarafının %13 teflon kaplama olmasıdır. Teflon kaplama, katlar arasında kalarak hem çözeltinin diğer elektrotlara ulaşmasını engellemiş, hem de elektrotlar arasındaki kontak direncinin artmasına sebep olmuştur. En iyi performans, 0,518 V da 0,19 W/cm^2 olarak 3 katlı elektrottan elde edilmiştir.



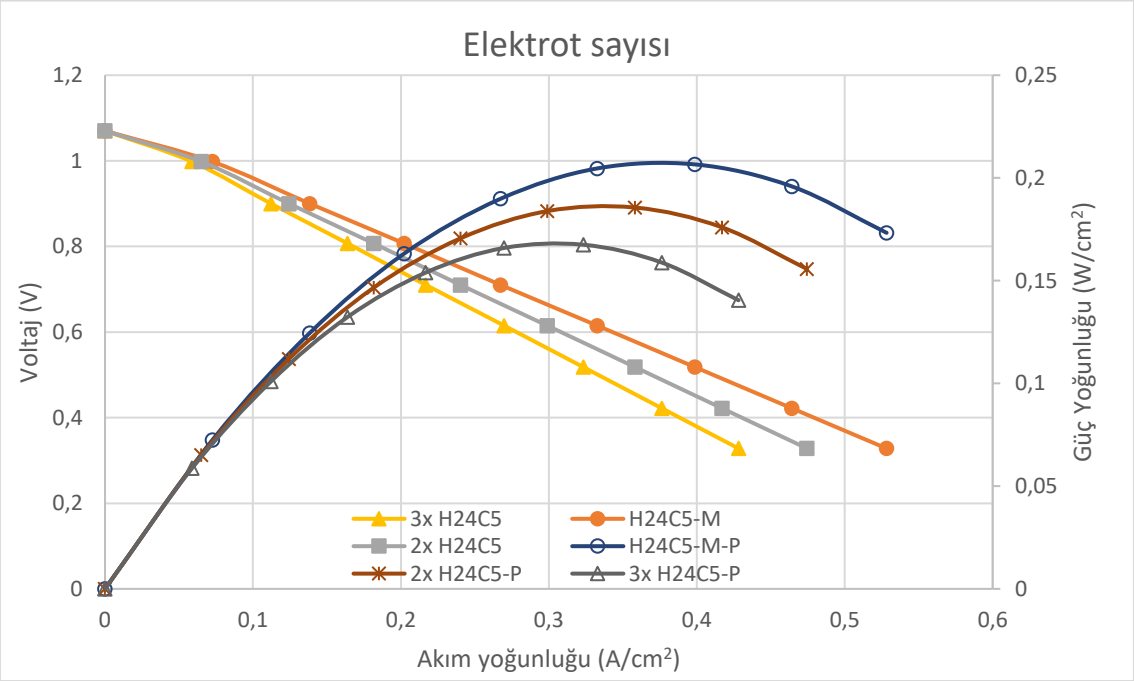
Şekil 6.12. P50T elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi (Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 6.12 de P50T elektrodu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Nafyon membran kullanımının deşarj performansına etkisi verilmiştir. Buna göre membran inceldikçe hücre performansının arttığı görülmektedir. Membranın incelmesi membrandaki iyonik direnci azalttığı için bu performans artışının olduğu görülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,53 W/cm^2 olarak Nafyon XL membran kullanımında elde edilmiştir.

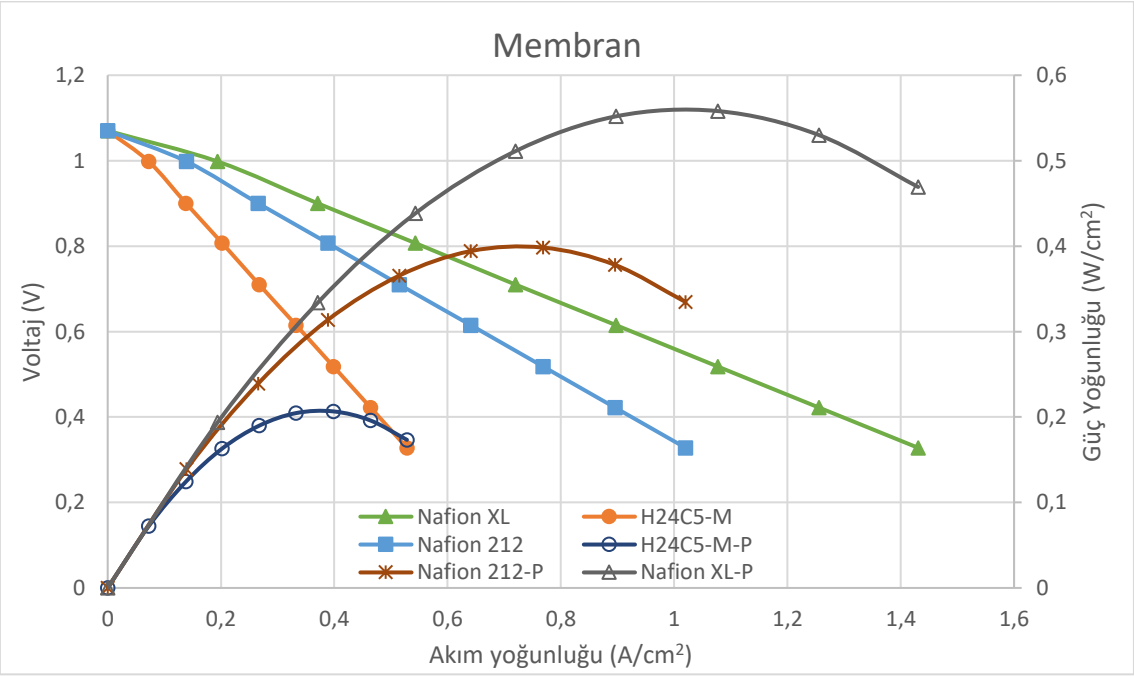
6.4.4. H24C5 Difüzyon Tabakası Performansı

Şekil 6.13 de 2 ve 3 katlı H24C5 elektrot kullanımının performansa etkisi verilmiştir. H24C5 çok katlı kullanımında performans düşmüştür. Bunun sebebi H24C5 elektrodunun oldukça kalın olmasıdır. 270 µm kalınlık ile bu difüzyon tabakası, bu çalışma kapsamında

kullanılan en kalın difüzyon tabakasıdır. Bununla birlikte mikro poroz tabaka varlığı ve bu tabakanın katmanlar arasına çözelti girişini sınırladığı düşünülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,21 W/cm^2 olarak tek katmanlı elektrottan elde edilmiştir.



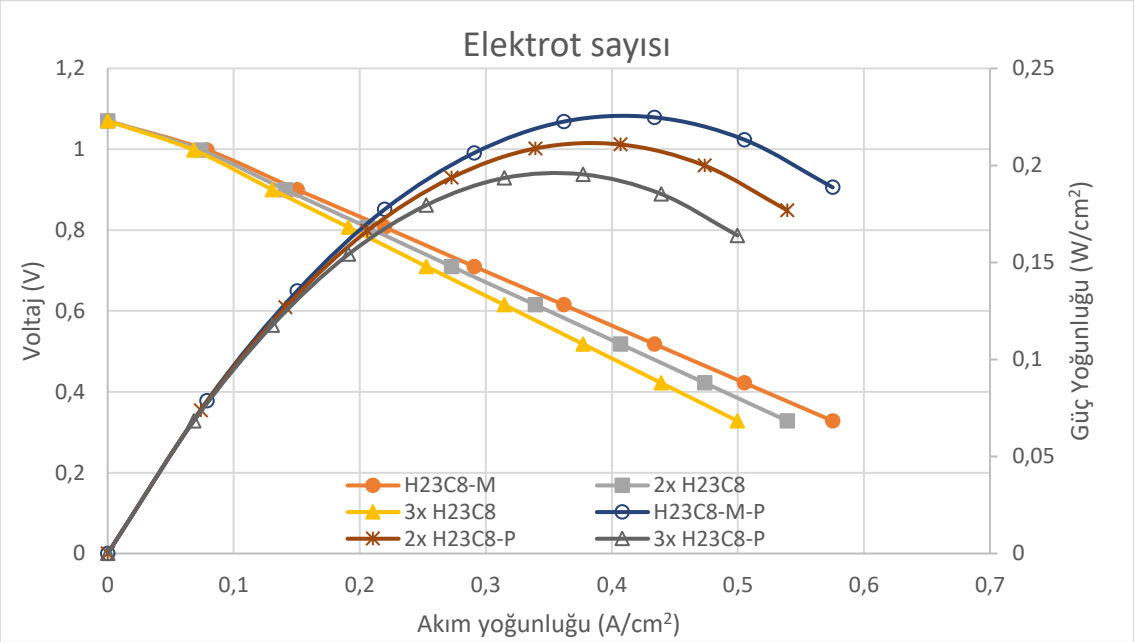
Şekil 6.13. H24C5 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı (Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 6.14. H24C5 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi (Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 6.14 de H24C5 elektrodu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Nafyon membran kullanımının deşarj performansına etkisi verilmiştir. Buna göre membran inceldikçe hücre performansının arttığı görülmektedir. Membranın incelmesi membrandaki iyonik direnci azalttığı için bu performans artışının olduğu görülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,56 W/cm^2 olarak Nafyon XL membran kullanımında elde edilmiştir.

6.4.5. H23C8 Difüzyon Tabakası Performansı

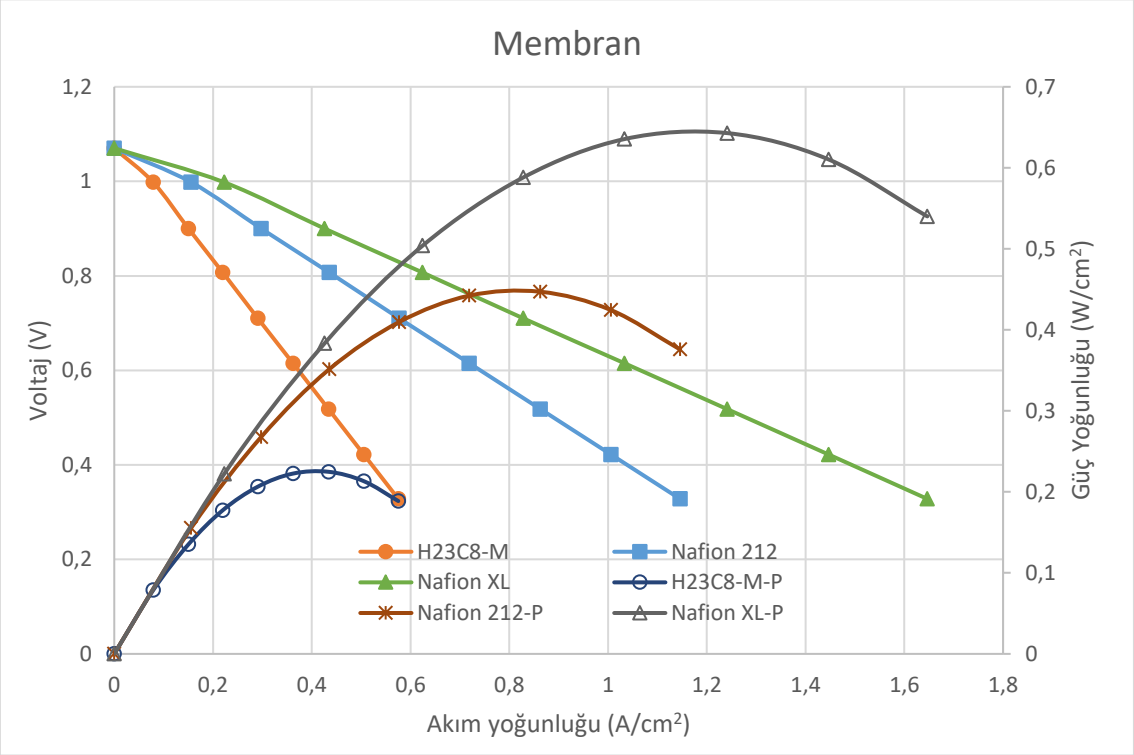


Şekil 6.15. H23C8 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı (Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

Şekil 6.15 de 2 ve 3 katlı H23C8 elektrot kullanımının performansa etkisi verilmiştir. H23C8 çok katlı kullanımında performans düşmüştür. Bunun sebebi H23C8 elektrodunda hem mikro poroz tabaka hem de teflon varlığı ve bu özelliklerin katmanlar arasına çözelti girişini sınırladığı düşünülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,23 W/cm^2 olarak 3 katlı elektrottan elde edilmiştir. Bu değerin H24C5 elektrodun daha yüksek olmasının sebebi H2C8 elektrodunun daha ince olmasıdır. Kalınlığın azalması ve teflon varlığının etkilerinin birlikte değerlendirilmesi performansta minimal bir artış getirmiştir.

Şekil 6.16 de H23C8 elektrodu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Nafyon membran kullanımının deşarj performansına etkisi verilmiştir. Buna göre membran inceldikçe hücre performansının arttığı görülmektedir. Membranın incelmesi membrandaki iyonik

direnci azalttığı için bu performans artışının olduğu görülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,56 W/cm^2 olarak Nafyon XL membran kullanımında elde edilmiştir.



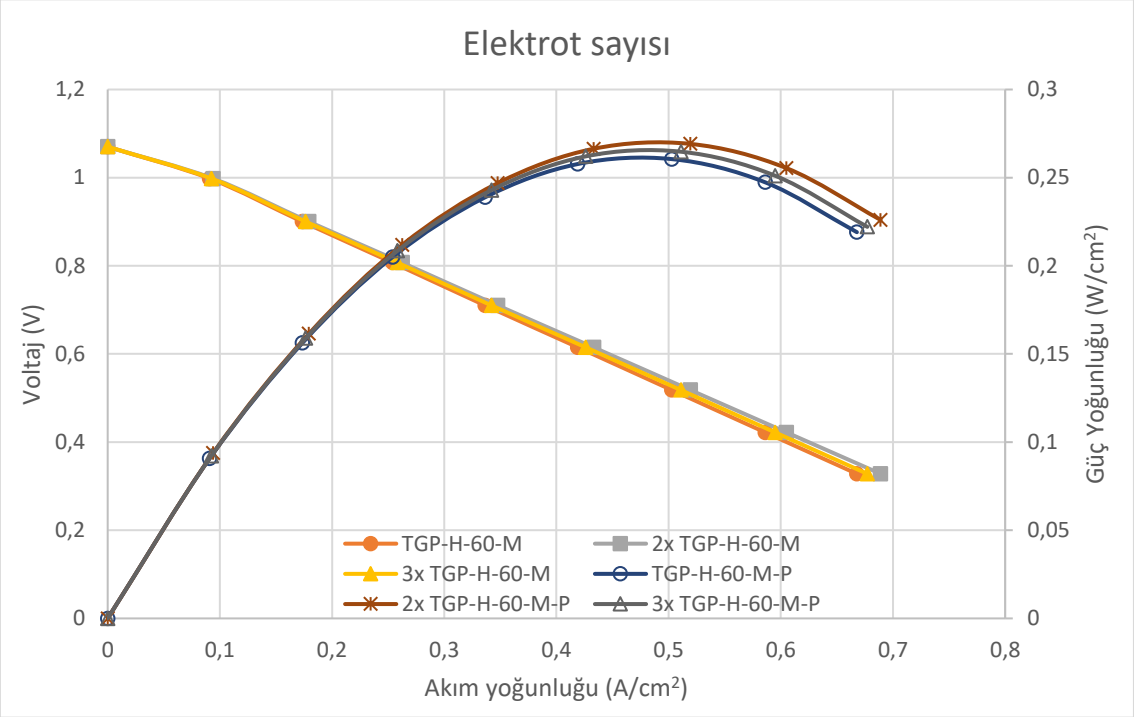
Şekil 6.16. H23C8 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi (Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

6.4.6. TGP-H-60 Difüzyon Tabakası Performansı

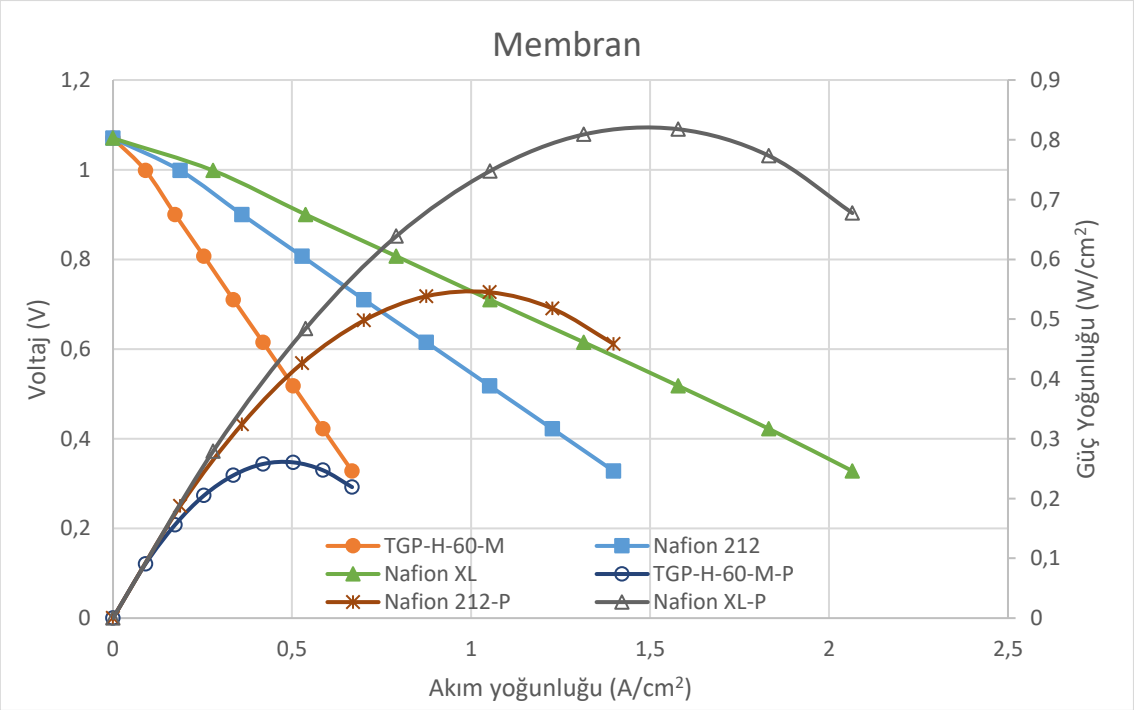
Şekil 6.17 de 2 ve 3 katlı TGP-H-60 elektrot kullanımının performansa etkisi verilmiştir. TGP-H-60 çok katlı kullanımında performans bir miktar artmıştır. Diğer elektrotlara göre farklılık, 2 katlı elektrot kullanımında ki performans artışının 3 katlı elektrot kullanımına göre daha fazla olmasıdır. Dolayısıyla bu elektrot özelinde, elektrot sayısının bir maksimumdan geçtiği görülmektedir. Teorik olarak elektrot sayısının artması toplam reaksiyona giren yüzey alanını arttırmasına rağmen, elektrotta bulunan teflon miktarı ve elektrotların birbirleri ile teması ile oluşan kontak direnci performansı limitlemiştir. En iyi performans, 0,518 V da 0,27 W/cm^2 olarak 2 katlı elektrottan elde edilmiştir.

Şekil 6.18 de TGP-H-60 elektrodu kullanılarak farklı kalınlıklardaki Nafyon membran kullanımının deşarj performansına etkisi verilmiştir. Buna göre membran inceldikçe hücre performansının arttığı görülmektedir. Membranın incelmesi membrandaki iyonik

direnci azalttığı için bu performans artışının olduğu görülmektedir. En iyi performans, 0,518 V da 0,82 W/cm^2 olarak Nafyon XL membran kullanımında elde edilmiştir.



Şekil 6.17. TGP-H-60 elektrot sayısına bağlı deşarj performansı (Membran: Nafyon 115, Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)



Şekil 6.18. TGP-H-60 elektrodu ile membran kalınlığının deşarj performansına etkisi (Anot elektrodu: SGL 29BC, Anot katalizörü: 0,5 mgPt/cm^2)

6.5. Modelleme Sonuçlarının Kıyaslanması

Yapılan modelleme sonucunda elde edilen en iyi performans değerleri Tablo 6.2 de verilmiştir. Tablo 6.2'den de anlaşılacağı üzere kullanılan elektrotlar arasında bir kıyaslama yapıldığında en iyi performansı TGP-H-60 elektrodu kullanıldığında elde edilmiştir.

Tablo 6.2. Deneysel sonuçların karşılaştırılması

Elektrot cinsi	Katman sayısı	Membran
LT 1200N	0,26 W/cm^2 • 3 kat	70 W/cm^2 • XL
P50	0,26 W/cm^2 • 3 kat	70 W/cm^2 • XL
P50T	0,19 W/cm^2 • 3 kat	0,53 W/cm^2 • XL
H24C5	0,21 W/cm^2 • 1 kat	0,56 W/cm^2 • XL
H23C8	0,23 W/cm^2 • 3 kat	0,56 W/cm^2 • XL
TGP-H-60	0,27 W/cm^2 • 2 kat	0,82 W/cm^2 • XL

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrojen bromür redoks akış pili, sabit ve 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 kimyalarına kıyasla avantajlar sunmaktadır. Bu tip redoks akış bataryasında kullanılan iki temel kimyasal hidrojen ve bromürdür. Hidrojenin en çok bulunan element olması, bromürün ise özellikle derin denizlerdeki rezervinin oldukça yüksek olması bu kimyasalların kullanılmasının avantajlarındandır. Bununla birlikte, hidrojenin depolanması önündeki engeller ve bromürün toksik yapısı kullanımlarının zorluklarını da beraberinde getirmektedir.

Bu çalışma kapsamında, Hidrojen/Bromür redoks akış bataryasında 6 farklı elektrodun, 2 farklı sıcaklık ve 2 farklı besleme debi değerindeki performansları şarj ve deşarj koşullarında deneysel olarak incelenmiştir. Deneyler gerçekleştirilirken, özgün olarak hücre tasarımı ve test sistemi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Buna ek olarak, deneysel olarak çalışılan hücre, deşarj modunda modellenerek, çok katmanlı elektrot kullanımı ve farklı kalınlıklardaki membranların kullanımının performans etkileri değerlendirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda görülmektedir ki, TGP-H-60 elektrot kullanımı 0,52 V değerinde 0,26 W/cm2 güç yoğunluğu, 20 ml/dk besleme debisi ve 40 °C hücre sıcaklığında en iyi deşarj performansını göstermiştir. En iyi şarj performansına bakıldığında ise P50T elektrodu 10 ml/dk besleme debisi 30 °C hücre sıcaklığında en yüksek hidrojen üretim kabiliyetine sahiptir. Bununla birlikte, en yüksek şarj verimi P50 elektrodunun 10 ml/dk besleme debisi ve 30 °C hücre sıcaklığı koşulunda elde edilmiştir. Bu durumda altında, şarj-deşarj durumu göz önünde bulundurulduğunda en optimum koşullar P50 elektrodu kullanılarak 10 ml/dk besleme debisi ile 30 °C sıcaklıkta sağlanmıştır. Bununla birlikte, deşarj durumunda yüksek güç yoğunluğu ve şarj durumunda kabul edilebilir hidrojen üretimi hedeflendiğinde 10 ml/dk debi ve 40 °C sıcaklık koşullarında TGP-H-60 elektrodu kullanılabilirdir.

Deneysel koşullara bağlı kalınarak yapılan modelleme çalışmasında her bir elektrottan elde edilen deneysel veri ile modelleme verileri doğrulanmıştır. Kullanılan modellerden elde edilen sonuçlar görülmektedir ki, her elektrot cinsi için kullanılan membranın

incelmesinin performansı arttırdığı görülmektedir. Bununla birlikte, en yüksek güç yoğunluğu TGP-H-60 elektrodunun 2 katman olarak kullanıldığı koşulda elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalara istinaden bu tarz çalışmalar için öneriler ve yapılabilecek gelecek çalışmalar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Daha ince membran kullanılması değerlendirilmelidir. Ancak kullanılacak membran bromür ve hidrobromik aside dayanıklı ve bu kimyasallara karşı geçirgenliği düşük olmalıdır.
- Kullanılan katot bipolar plakaları katot elektrodunda bulunan kimyasallara karşı dirençli olmalıdır.
- Bipolar plakaların kalınlıkları optimize edilmelidir.
- Bromürün düşük kaynama sıcaklığından kaynaklı hızlı buharlaşmasının önüne geçilebilmesi için brom bileşiği ajanı kullanımı değerlendirilebilir.
- Hücre performansı zamana bağlı olarak şarj-deşarj döngüsü kapsamında incelenmelidir.
- Anot elektrodunda bulunan katalizör miktarı optimize edilmelidir.
- Bromür ve hidrobromik asit direnci olan katalizörler geliştirilmelidir.
- Katot elektrodu yüzey alanı arttırılması için kimyasal ve termal çeşitli işlemler yapılabilir.
- Sistem özelinde besleme debisi dinamik olarak performansa göre optimize edilebilir.
- Katot bipolar plaka yüzeyine katalitik kaplama yapılması değerlendirilebilir.
- Yığın oluşturularak, ölçek büyütme çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

Adanuvor, P. K., White, R. E., Lorimer, S. E. (1987). The Effect of the Tribromide Complex Reaction on the Oxidation/Reduction Current of the Br_2 / Br^- Electrode. *J. Electrochem. Soc., 134,* 1450-1454.

Ahearne, J. (2004). Report on Research and Development of Energy Technologies. *International Union of Pure and Applied Physics*, 76-86.

Akhil, A., Swaminathan, S., Sen, R. K. (1997). Cost Analysis of Energy Storage Systems for Electric Utility Applications. *Sandia National Laboratories*.

Aksakal, C., Şişman, A. (2018). On the Compatibility of Electric Equivalent Circuit Models for Enhanced Flooded Lead Acid Batteries Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energies, 118*(11), 118.

Australian Greenhouse Office. (2005). Advanced Electricity Storage Technologies Programme. *Australian Greenhouse Office*.

Baker, J. N., Collinson, A. (1999). Electrical Energy Storage at the Turn of The Millennium. *Power Eng J*, *13*(3), 107-112.

Barna, G., Frank, S., Teherani, T., Weedon, L. (1984). Lifetime Studies in H_2/Br_2 Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society, 131*, 1973-1980.

Berning T., L. D. (2002). Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in A PEM Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, *106*(1-2) 284-294.

Bertolini, E. (1990). JET design, construction and performance. *Nuclear Energy*, 31-45.

Bradshaw, D. T. (2000). Pumped Hydro Electric Storage (PHS) and Compressed Air Energy Storage (CAES). *2000 Power Engineering Society Summer Meeting*, Seattle, ABD, 16-20 Temmuz 2000.

Braff, W. A., Buie, C. R. (2011). Hydrogen Bromine Laminar Flow Electrochemical Cell for High Power and Efficiency Energy Storage Applications. *ECS Trans., 33*, 179.

Bullough, C., Gatzen, C., Jakiel, C. (2004). Advanced Adiabatic Compressed Air Energy Storage for the Integration of Wind Energy. *Proceedings of the European Wind Energy Conference.* Londra, İngiltere, 22-25 Kasım 2004.

Chen, H. S., Ding, Y. L. (2006). A cryogenic energy system using liquid/slush air as the energy carrier and waste heat and waste cold to maximise efficiency, specifically it does not use combustion in the expansion process. UK Patent No. G042226PT, *UK Patent and Trademark Office.*

Chen, H. S., Ding, Y. L., Toby, P. (2007). A Method Of Storing Energy and Acryogenic Energy Storage System, Uluslarası Patent No. 096656, *European Patent Office.*

Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y. (2009). Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science, 19*, 291-312.

Cheung, K. Y., Cheung, S. T., Silva, N. (2003). Large-Scale Energy Storage Systems. *Imperial College London*.

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

Cho, K., Ridgway, P., Weber, A., Haussener, S., Battaglia, V., Srinivasan, V. (2012). High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-Scale Energy Storage. *J. Electrochem. Soc., 159*, 1806-1815.

Cho, K., Tucker, M., Ding, M., Ridgway, P., Battaglia, V., Srinivasan, V., Weber, A. (2014). Cyclic Performance Analysis of Hydrogen/Bromine Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage. *ChemPlusChem, 80*(2), 402-411.

Coster, E., Myrzik, J., Kruimer, B., Kling, W. (2011). Integration Issues of Distributed Generation in Distribution Grids. *Proceedings of the IEEE, 99*(1), 28-39.

Çelik, C. (2006). Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pilinde Proses Parametrelerinin Verim Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 197911.

Çorbacıoğlu, B. D. (2001). Yakıt Pillerinde Elektot Performansının Matematiksel Modellenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 128799.

Darling, R. M., Weber, A. Z., Tucker, M. C., Perry, M. L. (2016). The Influence of Electric Field on Crossover in Redox-Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society, 163*(1), 5014-5022.

Davies, T. S., Nouri, H., Jefferson, C. M. (1995). Alternative Approaches to Wind Energy Conversion Systems. *Wind Eng, 19*(5), 265-271.

De Leon, C., Frias-Ferrer, A., Gonzalez-Garcia, J., S. D., Walsh, F. (2006). Redox Flow Cells for Energy Conversion. *J. Power Sources, 160*, 716-732.

Denholm, P., Holloway, T. (2005). Improved Accounting of Emissions from Utility Energy Storage System Operation. *Environ Sci Technol, 39*, 9016-9022.

Denholm, P., Kulcinski, G. L. (2004). Life Cycle Energy Requirements and Greenhouse Gas Emissions from Large Scale Energy Storage Systems. *Energ Convers Manage, 45*, 2153-2172.

Díaz-González, F., Sumper, A., Gomis-Bellmunt, O., Villafáfila-Robles, R. (2012). A Review of Energy Storage Technologies for Wind Power Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev, 16*, 2154–2171.

Dobie, C. W. (1998). Electrical Energy Storage. *Power Eng J, 12*, 177-181.

Dti Report. (2004). Review of Electrical Energy Storage Technologies and Systems and of Their Potential for the UK. *UK Department of Trade and Industry*.

Dti Report. (2004). Status of Electrical Energy Storage Systems. *UK Department of Trade and Industry*.

European Commission. (2011). Proposal For A Council Decision Establishing the Specific Programme Implementing Horizon2020—The Framework Programme for Research and Innovation (2014–2020). *European Commission*, 52011PC0811.

Faraday, M. (1834). VI. Experimental Researches in Electricity-Seventh Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 124*(124), 77-122.

Frank, S. (1980). Configuration for A Gas Redox Fuel Cell Employing An Ion Exchange Membrane. U.S. Patent No. 4218519*, U.S. Patent and Trademark Office.*

Galloway, R. C., Dustmann, C. (2003). ZEBRA Battery-Material Cost Availability and Recycling. *Proceeding of International Electric Vehicle Symposium*, Long Beach, Kanada, 15-19 Kasım 2003.

Goor-Dar, M., Travitsky, N., Peled, E. (2012). Study of Hydrogen Redox Reactions on Platinum Nanoparticles in Concentrated HBR Solutions. *Journal of Power Sources, 197*, 111-115.

Green, M., Strauss, B. (2008). The Cost of Superconducting Magnets as A Function of Store Denergy and Design Magnetic Induction Times the Field Volume. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 18*(2), 248-251.

Hennessy, T. (2006). Annual Peer Review. *DOE Energy Storage Systems Research Program*.

Hugo, Y. A. (2020). Membrane Development for Large-Scale Hydrogen-Bromine Flow Batteries. Doktora Tezi, Eindhoven Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü, Hollanda.

Hugo, Y., Kout, W., Sikkema, F., Borneman, Z., Nijmeijer, K. (2018). Performance Mapping of Cation Exchange Membranes for Hydrogen-Bromine Flow Batteries for Energy Storage. *J. Membr. Sci, 566*, 406-414.

Jeon, Y., Juon, S., Hwang, H., Park, J., Shul, Y. (2014). Accelerated Life-time Tests Including Different Load Cycling Protocols for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochimica Acta, 148*, 15-25.

Jewitt, J. (2005). Impact of CAES on Wind in TX, OK and NM. *Annual Peer Review Meeting of DOE Energy Storage Systems Research*, 1-16.

Jülch, V. (2016). Comparison of Electricity Storage Options Using Levelized Cost of Storage (LCOS) Method. *Appl. Energy, 183*, 1594–1606.

Kaldellis, J., Zafirakis, D., Kavadias, K. (2009). Techno-Economic Comparison of Energy Storage Systems for İsland Autonomous Electrical Networks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13*, 379-392.

Karpinski, A. P., Makovetski, B., Russell, S. J. (1999). Silver-Zinc: Status of Technology and Applications. *J Power Sources, 80*, 53-60.

Kerekes, R. (2019). Electrolyte Flow Rate Control for Hydrogen Bromine Flow Batteries. Yüksek Lisans Tezi, KTH, Endüstri Mühendisliği ve Yönetimi Bölümü, İsveç.

Kondoh, J., Ishii, I., Yamaguchi, H., Murata, A., Otani, K., Sakuta, K., Kamimoto, M. (2000). Electrical Energy Storage Systems for Energy Networks. *Energy Conversion and Management, 41*(17), 1863-1874.

Koot, M., Kessels, J., Jager, B. (2005). Energy Management Strategies for Vehicular Electric Power Systems. *IEEE Transactions on Vehicular Technology, 54*, 771-782.

Kosek, J. A., LaConti, A. B. (1984). Investigation of Bromine Complexed Hydrogen/Bromine Regenerative Fuel Cells for Portable Electric Power. *Final Report to U.S. Army, General Electric*.

Koshizuka, N., Ishikawa, F., Nasu, H. (2003). Progress of Superconducting Bearing Technologies for Flywheel Energy Storage Systems. *Physica C, 386*, 444-450.

Kreutzer, H. M. (2012). Characterization of the Hydrogen-Bromine Flow Battery for Electrical Energy Storage. Yüksek Lisans Tezi, Kansas Üniversitesi, Kimya ve Petrol Mühendisiği Bölümü, ABD.

Kreutzer, H., Yarlagadda, V., Trung Van, N. (2012). Performance Evaluation of A Regenerative Hydrogen-Bromine Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc., 159*, 331-337.

Lazarewicz, M. L., Ryan, T. M. (2010). Integration of Flywheel-Based Energy Storage for Frequency Regulation in Deregulated Markets. *IEEE PES general meeting,* Minneapolis, ABD, 25-29 Temmuz 2010.

Lazarewicz, M., Arseneaux, J. (2007). Flywheel-Based Frequency Regulation Demonstration Projects Status. *Proceedings of EESAT Conference*, San Francisco, ABD, 23-26 Eylül 2007.

Leung, P., Li, X., Ponce de León, C., Berlouis, L., Low, C., Walsh, F. (2012). Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and Their Applications in Energy Storage. *RSC Adv., 2*, 10125-10156.

Li P. W., S. L. (2003). Multi-gas Transportation and Electrochemical Performance of A Polymer Electrolyte Fuel Cell with Complex Flow Channels. *Journal Of Power Sources*, *115*(1) 90-100.

Linden, S. (2003). The Commercial World of Energy Storage: A Review of Operating Facilities (Under Construction or Planned). *Proceedings of the 1st Annual Conference of the Energy Storage Council.* Houston, ABD, 3 Mart 2003.

Linden, S. (2006). Bulk Energy Storage Potential in the USA Current Developments and Future Prospects. *Energy, 31*, 3446–3457.

Livshits, V., Ulus, A., Peled, E. (2006). High-Power H_2/Br_2 Fuel Cell. *Electrochemistry Communications, 8*, 1358-1362.

Lovegrove, K., Luzzi, A., McCann, M. (1999). Exergy Analysis of Ammonia-Based Thermochemical Solar Power Systems. *Sol Energy, 66*, 103-115.

Lum K. W., M. J. (2005). Three-Dimensional Model of A Complete Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - Model Formulation, Validation and Parametric Studies. *Journal Of Power Sources*, *143*(1-2), 103-124.

Luzzi, A., Lovegrove, K., Filippi, E. (1999). Base-Load Solar Thermal Power Using Thermochemical Energy Storage. *J de physique, 9*, 105-110.

Makansi, J., Abboud, J. (2002). Energy Storage: The Missing Link in the Electricity Value Chain-An ESC White Paper. *Energy Storage Council*.

Matamoros L., B. D. (2006). Simulation of the Water and Heat Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, *161*(1), 203-213.

McDowall, J. (2006). Integrating Energy Storage with Wind Power in Weak Electricity Grids. *J Power Sources, 162*, 959-964.

McDowall, J. A. (2004). High Power Batteries for Utilities – The World's Most Powerful Battery and Other Developments. *Power Engineering Society General Meeting*, Denver, ABD, 6-10 Haziran 2004.

Mclarnon, F., Cairns, E. (1989). Energy storage. *Ann Rev Energy, 14*, 241-271.

Mears, D. (2004). EPRI-DOE Storage Handbook-Storage for Wind Resources. *Annual Peer Review Meeting of DOE Energy Storage Systems Research*.

Moore, T., Douglas, J. (2006). Energy Storage, Big Opportunities on A Smaller Scale. *EPRI J, Spring,* 16-23.

Morrissey, P., Vesely, D., Cooley, G. (2005). Stability of Sulphonate Type Membranes in Aqueous Bromine/Bromide Environments. *Journal of Membrane Science, 247*(1), 169-178.

Motupally, S. M. (1998). Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride: A New and Economical Electrolytic Process. *Interface*, *7*, 32-36.

Motupally, S., Becker, A. W. (2002). Water Transport in Polymer Electolyte Membrane Electrolyzers Used to Recycle Anhydrous HCI: I. Characterization of Diffusion and Electro-Osmotic Drag and Electro-Osmotic Drag. *J. Electrochem. Soc., 149*, 63-71.

Najjar, Y., Jubeh, N. (2006). Comparison of Performance of Compressed-Air Energy-Storage Plant with Compressed-Air Storage with Humidification. *Part A: Journal of Power and Energy, 220*, 581-588.

Nguyen, T., Savinell, R. F. (2010). Flow Batteries. *ECS Interface, 19*(3), 54-56.

Nomura, S., Shintomi, T., Akita, S., Nitta, T. S., Meguro, S. (2010). Technical and Cost Evaluation on SMES for Electric Power Compensation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 20*(3), 1373-1378.

Oh, K., Kang, T. J., Park, S., Tucker, M. C., Weber, A. Z., Ju, H. (2017). Effect of Flow-Field Structure on Discharging and Charging Behavior of Hydrogen/Bromine Redox Flow Batteries. *Electrochimica Acta, 230*, 160-173.

Oh, K., Weber, A. Z., Ju, H. (2017). Study of Bromine Species Crossover in H_2/Br_2 Redox Flow Batteries. *International Journal of Hydrogen Energy, 42*(6), 3753-3766.

Oró, E., Gil, A., de Garcia, A., Boer, D., Cabeza, F. F. (2012). Comparative Life Cycle Assessment of Thermal Energy Storage Systems for Solar Power Plants. *Renewable Energy, 44*, 166-173.

Park, J. W., Wycisk, R., Pintauro, P. N. (2012). Membranes for A Regenerative H_2/Br_2 Fuel Cell. *ECS Transactions, 50*(2), 1217-1231.

Park, J. W., Wycisk, R., Lin, G., Chong, P. Y., Powers, D., Nguyen, T. V., Pintauro, P. N. (2017). Electrospun Nafion/PVDF Single-Fiber Blended Membranes for Regenerative H_2/Br_2 Fuel Cells. *Journal of Membrane Science, 541*, 85-92.

Pasricha S., S. S. (2006). A Dynamic PEM Fuel Cell Model. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, *21*(2), 484-490.

Peled, E., Blum, A., Goor, M. (2009). Hydrogen–Bromine Fuel Cells. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 182-191.

Peled, E., Duvdevani, T., Aharon, A., Melman, A. A. (2000). Direct Methanol Fuel Cell Based on a Novel Low-Cost Nanoporous Proton-Conducting Membrane. *Electrochemical and Solid State Letters, 3*(12), 525-528.

Pickard, W., Shen, A. Q., J., H. N. (2009). Parking the Power: Strategies and Physical Limitations for Bulk Energy Storage in Supply-Demand Matching on A Grid Whose Input Power Is Provided by Intermittent Sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13*, 1934-1945.

Ponce de León, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A., Walsh, F. C. (2006). Redox Flow Cells for Energy Conversions. *Journal of Power Sources, 160*, 716-732.

Ridgway, P., Cho, K. T., Battaglia, V., Weber, A. Z., Srinivasan, V. (2011). Redox Kinetics of the Bromine-Bromide Reaction for Flow Batteries. *The Electrochemical Society 220th Meeting,* Boston, ABD, 9-14 Ekim 2011.

Roberts, B. P., Sandberg, C. (2011). The Role of Energy Storage in Development of Smart Grids. *Proceedings of the IEEE, 99*(6), 1139-1144.

Rudell, A. (2003). Future Technologies for a Sustainable Electricity System. *University of Cambridge*.

Sander, M., Gehring, R., Neumann, H. (2013). LIQHYSMES—A 48 GJ Toroidal MgB_2-SMES for Buffering Minute and Second Fluctuations. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 23*(3).

Sarı, Z. (2002). Alkali Yakıt Pilinde Bileşen-Başarım İliskisi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 121302.

Savinell, R., Fritts, S. (1986). Theoretical Performance of a Hydrogen-Bromine Rechargeable SPE Fuel Cell. *Journal of Power Sources, 22*, 423-550.

Sears, J. R. (2004). TEX: The Next Generation of Energy Storage Technology. *Telecommunications Energy Conference*, Şikago, ABD, 19-23 Eylül 2004.

Sebastian, K., Suriyah, M. R., Leibfried, T. (2015). Volumetric Electrolyte Flow Rate Control in Vanadium Redox Flow Batteries Using a Variable Flow Factor. *The Sixth International Renewable Energy Congress*, Susa, Tunus, 24-26 Mart 2015.

Shigematsu, T. (2011). Redox Flow Batteries for Energy Storage. *SEI Technical Review, 73*, 4-13.

Siegel N. P., Ellis, M. W., Nelson, D. J., von Spakovsky, M. R. (2003). Single Domain PEMFC Model Based on Agglomerate Catalyst Geometry. *Journal Of Power Sources*, *115*(1), 81-89.

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

Sivasubramanian, P., Ramasamy, R. F., Holland, C., Weidner, J. (2007). Electrochemical Hydrogen Production from Thermochemical Cycles Using A Proton Exchange Membrane Electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy, 32*, 463-468.

Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M. H., Hajimolana, S. A., Mjalli, F. S., Saleem, M. (2011). Progress in Flow Battery Research And Development. *Journal of the Electrochemical Society, 158*(8), 55-79.

Soloveichik, G. (2011). Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 2*(2), 503-527.

Steinfeld, A. (2002). Solar Hydrogen Production Via A 2-Step Water-Splitting Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions. *Int J Hydrogen Energy, 27*, 611-619.

Steinfeld, A. (2005). Solar Thermochemical Production of Hydrogen – A Review. *Sol Energy, 78*, 603-615.

Steinfeld, A., Meier, A. (2004). Solar Thermochemical Process Technology. *Encycl Energy, 5*, 623-637.

Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller, A. (1998). Solar-Processed Metals as Clean Energy Carriers and Water-Splitters. *Int J Hydrogen Energy, 23*, 767-774.

Suzuki, Y., Koyanagi, A., Kobayashi, M. (2005). Novel Applications of The Flywheel Energy Storage System. *Energy, 30*, 2128-2143.

Swierczynski, M., Teodorescu, R., Rasmussen, C. N., Rodriguez, P., Vikelgaard, H. (2010). Overview of The Energy Storage Systems for Wind Power Integration Enhancement. *In Proceedings of the IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 3749-3756.

Tucker, M., Cho, K., Spingler, F., Weber, A., Lin, G. (2015). Impact of Membrane Characteristics on the Performance and Cycling of the Br_2-H_2 Redox Flow Cell. *J. Power Sources, 284*, 212-221.

Tucker, M., Cho, K., Weber, A., Lin, G., Van Nguyen, T. (2015). Optimization of Electrode Characteristics for the Br_2/H_2 Redox Flow Cell. *J. Appl. Electrochem, 45*, 11-19.

Uluslararası Enerji Ajansı. (2024). World Energy Outlook 2024. *International Energy Agency*.

Uluslararası Enerji Ajansı. (2025). World Energy Review 2025. *International Energy Agency*.

Um S., Wang, C., Chen, K. S. (2000). Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, *147*, 4485-4493.

URL-1: http://www.betard.co.uk/, (Ziyaret tarihi: 10 Şubat 2025).

URL-2: https://www.elestor.nl/technology-the-elestorsolution/fundamentals/, (Ziyaret Tarihi: 12 Ocak 2024).

URL-3: http://www.ngk.co.jp/english/products/power/nas/index.html, (Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2024).

URL-4: http://www.saftbatteries.com, (Ziyaret Tarihi: 14 Kasım 2024).

URL-5: www.eia.gov/forecasts/aeo/er, (Ziyaret Tarihi: 16 Ekim 2024).

URL-6: www.worldenergyoutlook.org, (Ziyaret Tarihi: 22 Temmuz 2023).

Vazquez, S., Lukic, S., Galvan, E., Franquelo, L. G., Carrasco, J. M., Leon, J. I. (2011). Recent Advances on Energy Storage Systems. *Proceedings of the IECON2011: 37th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, Melbourne, Avustralya, 7-10 Kasım 2011.

Walawalkar, R., Apt, J., Mancini, R. (2007). Economics of Electric Energy Storage for Energy Arbitrage and Regulation. *Energy Policy 2007, 5*, 2558-2568.

Weber, Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., Liu, Q. (2011). Redox Flow Batteries: A Review. *Journal of Applied Electrochemistry, 41*, 1137-1164.

Weinstock, I. B. (2002). Recent Advances in the US Department of Energy's Energy Storage Technology Research and Development Programs for Hybrid Electric and Electric Vehicles. *Journal of Power Sources, 110*, 471-474.

Wieckert, C., Guillot, E., Epstein, M. (2007). A 300 kW Solar Chemical Pilot Plant for the Carbothermic Production of Zinc. *J Sol Energy-T ASME Eng, 129*, 190-196.

Winter, M., Brodd, R. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev., 104*, 4245-4269.

Wolsky, A. M. (2002). The Status and Prospects for Flywheels and SMES That Incorporate HTS. *Physica C: Superconductivity, 1495*(9), 372-376.

Xiong, B., Zhao, J., Tseng, K. J., Skyllas-Kazacos, M., Lim, T. M., Zhang, Y. (2013). Thermal Hydraulic Behavior and Efficiency Analysis of An All-Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of Power Sources, 242*, 314-324.

Yang, C. J., Jackson, R. B. (2011). Opportunities and Barriers to Pumped-Hydro Energy Storage in the United States. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15*, 839-844.

Yarlagadda, V., Nguyen, T. V. (2014). High Surface Area Carbon Electrodes for the Bromine Reactions in H_2-Br_2 Fuel Cells. *ECS Trans., 58*(36), 25-32.

Yarlagadda, V., Van Nguyen, T. (2013). A 1D Mathematical Model of a H_2/Br_2 Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc., 160*, 535.

Yarlagadda, V., Lin, G., Chong, P. Y., Van Nguyena, T. (2016). High Active Surface Area and Durable Multi-Wall Carbon Nanotube-Based Electrodes for the Bromine Reactions in H_2-Br_2 Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society, 163*(1), 5134-5143.

Yeo, R. S., McBreen, J. (1979). Transport Properties of Nafion Membranes in Electrochemically Regenerative Hydrogen/Halogen Cells. *J. Electrochem. Soc., 126*, 1682-1687.

Yeo, R., Chin, D. (1980). A Hydrogen-Bromine Cell for Energy Storage Applications. *J. Electrochem. Soc., 127*, 549-555.

You, X., Ye, Q., Van Nguyen, T., Cheng, P. (2016). 2-D Model of a H_2/Br_2 Flow Battery with Flow-Through Positive Electrode. *J. Electrochem. Soc., 163*(3), 447.

Zhang, L., Shao, Z., Wang, X., Yu, H., Liu, S., Yi, B. (2013). The Characterization of Graphite Felt Electrode with Surface Modification for H_2/Br_2 Fuel Cell. *Journal of Power Sources, 242*, 15-22.

Zhang, R., Weidner, J. W. (2011). Analysis of A Gas-Phase Br_2–H_2 Redox Flow Battery. *Journal of Applied Electrochemistry, 41*, 1245-1252.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Anlamaz, B., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2022). PV-Fuel cell Hybrid System Modeling and Analysis. *23rd World Hydrogen Energy Conference*, İstanbul, 26-30 Haziran 2022.

Ata, K. C., Kadioglu, T., **Turkmen, A. C.**, Celik, 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), 5430-5437.

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., Caglayan, I., **Turkmen, A. C.**, Kadioglu, T., Akay, R. G., Celik, C. (2021). Low-Cost Membrane-Electrode-Assembly (MEA) Production for Direct Borohydride Fuel Cell. *5th International Hydrogen Technologies Congress*, Niğde, 26-28 Mayıs 2021.

Ata, K. C., Celik, C., Akay, R. G., **Turkmen, A. C.** (2018). Development of Novel Cation Exchange Blend Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells. *22nd World Hydrogen Energy Conference*, Rio de Janeiro, Brazilya, 17-22 Haziran 2018.

Caglayan, I, Tikiz, I, **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Soyhan, G. (2019). Analysis of Wind Energy Potential; A Case Study of Kocaeli University Campus. *Fuel*, 253, 1333-1341.

Caglayan, I, Tikiz, I., **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Soyhan, H. S. (2019). Calculation of Wind Energy Potential and Performance Analysis. *7th International Conference on Renewable Fuels Combustion and Fire*, Antalya, 10-13 Mart 2019.

Caglayan, I., **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Sarac, H. I. (2018). Analysis of Wind Energy Potential: A Case Study of Kocaeli University Campus. *2nd International Conference on Renewable Energy, Resources*, Boston, ABD, 27-28 Ağustos 2018.

Çam, M. M., Çelik, C., **Türkmen, A. C.** (2021). Dolaşımlı Akışkan Yataklı Bir Kazanda Nozul Tasarımının Basınç Kaybına ve Enerji Tüketimine Etkisinin Sayısal İncelenmesi. *Uluslararası Katılımlı 23. Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi*, Gaziantep, 08-10 Eylül 2021.

Demir, U., Cetinkaya, O., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2022). Experimental Investigation of Intake Manifold Design Effect on Diesel Engine Performance. *International Journal of Automotive Science and Technology*, *6*(2), 127-134.

Demir, U., Cetinkaya, O., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2018). The Effect of Different Intake Manifold Geometries on Single-Cylinder Diesel Engine Soot Formation and

Performance. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, *6*, 5.

Demir, U., Cetinkaya, O., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2018). The Effect of Different Intake Manifold Geometries on Single-Cylinder Diesel Engine Soot Formation and Performance. *158th International Conference on Recent Innovations in Engineering and Technology*, Tokyo, Japonya, 29 - 30 Mart 2018.

Erdogan, F. O., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Sadak, A. E., Cucu, E. (2023). Hydrogen Storage Behavior of Zeolite/Graphene, Zeolite/Multiwalled Carbon Nanotube and Zeolite/Green Plum Stones-Based Activated Carbon Composites. *Journal of Energy Storage*, 77, 108471.

Erdogan, F. O., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Sadak, A. E., Cucu, E. (2023). Hydrogen Sorption Studies of Palladium Decorated Graphene Nanoplatelets and Carbon Samples. International Journal of Hydrogen Energy, *48*(56), 21476-21486.

Erdogan, F. O., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Sadak, A. E., Cucu, E. (2021). Hydrogen Sorption Studies of Palladium Decorated Graphene Nanoplatelets and Carbon Samples. *International Conference on Energy & Advanced Materials*, Çevrimiçi, 21-23 Ekim 2021.

Erdogan, F. O., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Sadak, A. E., Cucu, E. (2021). Hydrogen Storage Behavior of Various Composite Samples. *International Conference on Energy & Advanced Materials*, Çevrimiçi, 21-23 Ekim 2021.

Esiyok, B., **Turkmen, A. C.**, Kaplan, O., Celik, C. (2017). Autonomous Car Parking System with Various Trajectories. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, *11*, 2-7.

Esiyok, B., **Turkmen, A. C.**, Kaplan, O., Celik, C. (2017). Autonomous Car Parking System with Various Trajectories. *3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences*, Budapeşte, Macaristan, 4-6 Mayıs 2018.

Kadioglu, T., **Turkmen, A. C.**, Ata, K. C., Akay, R. G., Celik, C. (2020). Investigation of the Performance of A Direct Borohydride Fuel Cell with Low Pt/C Catalyst Loading Under Different Operating Conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(60), 35006-35012.

Kadioglu, T., Akay, R. G., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2019). Quaternized Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Blend Anion Exchange Membrane for Direct Borohydride Fuel Cell. *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, 20-23 Haziran 2019.

Kadioglu, T., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Akay, R. G. (2018). Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blend Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells. *22nd World Hydrogen Energy Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, 17-22 Haziran 2018.

Karabag, B., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2016). Hydrogen Production by Solar and Wind Hybrid System. International Conference on Engineering and Natural Sciences, Saraybosna, 22-26 Ekim 2016.

Kilic, C., Ata, K. C., **Turkmen, A. C.**, Demiral, S., Celik, C. (2022). Novel Membrane-Electrode-Assembly (MEA) for Direct Ethanol Fuel Cell. *23rd World Hydrogen Energy Conference*, İstanbul, 26-30 Haziran 2022.

Kolcuoglu, T., Dogramaci, T., Coskun, G., **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Soyhan, H. S. (2016). Analysis of a Priority Flow Control Valve with Hydraulic System Simulation Model. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, *39*, 1597–1605.

Okumus, E., Boyaci San, F. G., Okur, O., Erdor Turk, B., Cengelci, E., Kilic, M., Karadag, C., Cavdar, M., **Turkmen, A. C.**, Yazici, M. S. (2016). Development of Boron-based Hydrogen and Fuel Cell System for Small Unmanned Aerial Vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(4), 2691-2697.

Okumus, E., Boyaci San, F. G., Okur, O., Erdor Turk, B., Cengelci, E., Kilic, M., Karadag, C., Cavdar, M., **Turkmen, A. C.** Yazici M. S. (2015). Development of Boron-based Hydrogen and Fuel Cell System for Small Unmanned Aerial Vehicle. *National Hydrogen Technologies Congress*, İstanbul, 20-23 Aralık 2015.

Ozkale, C., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Cakmaz, E. S. (2019). Analytic Hierarchy Process of Renewable Energy Resources. *International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology*, Zürih, 27-28 Mart 2019.

Ozkale, C., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Cakmaz, S. E. (2017). Decision Analysis Application Intended for the Selection of A Power Plant Based on Renewable Energy Sources. *Renewable & Sustainable Energy Review*, *70*, 1011-1021.

Ozkale, C., Celik, C., **Turkmen, A. C.**, Cakmaz, E. S. (2019). Comparison of Renewable Energy Resources with Analytic Hierarchy Process Method. *International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology*, Zürih, 27-28 Mart 2019.

Tikiz, I., **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Soyhan, H. S., Sarac, H. I. (2019). A Comparison of the Various Motor Type for Usage at Fuel Cell Vehicles. *7th International Conference on Renewable Fuels Combustion and Fire*, 10-13 Mart 2019.

Tol, G., **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Boyaci San, F. B. (2025). Scale Up Techniques for PEMFC: Fluid Mechanics Approach. *9th International Hydrogen Technologies Congress*, İzmir, 25-28 Mayıs 2025.

Turkmen, A. C., Andaluz, M. E., Celik, C., Sunden, B., Soyhan, H. S. (2023). Impact of the Temperature Variation on the Thermal Conductivity of Gas Diffusion Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel*, *345*, 128097.

Turkmen, A. C., Celik, C. (2022). Effect of Outlet Pressure on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Fuel, *222*, 465-474.

Turkmen, A. C., Deniz, F., Ata, K. C., Celik, C. (2022). A Field Study: Thermal Comfort in Dairy Production Plants. *Fuels, Fire and Combustion in Engineering Journal*, *10*(1), 53-59.

Turkmen, A. C., Asadova, G., Tikiz, I., Celik, V., Celik, C. (2021). Investigation of the Cross-Section Area Geometry Effect on The Performance of PEM Fuel Cell. *Fuels, Fire and Combustion in Engineering Journal*, *9*(1), 42-49.

Turkmen, A. C., Esen, H., Celik, C. (2019). The Statistical Relationship between Flow Channel Geometry and Pressure Drop in A Direct Methanol Fuel Cell with Parallel Channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(34), 18939-18950.

Turkmen, A. C., Celik, C. (2018). The Effect of Different Gas Diffusion Layer Porosity on Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Fuel*, *222*, 465-474.

Turkmen, A. C., Celik, C. (2018). Energy Harvesting with Piezoelectric Material Integrated Shoe. *Energy*, *150*, 556-564.

Turkmen, A.C., Solmaz, S., Celik, C. (2017). Analysis of Fuel Cell Vehicles with Advisor Software. *Renewable & Sustainable Energy Review*, *70*, 1066-1071.

Turkmen, A. C., Yildiz, F., Celik, C., Sarac, H. I. (2016). Investigation of Airframe in terms of Aerodynamics. Karakoc, H. T., Ozerdem, B. M., Sogut, Z. M., Colpan, O. C., Altuntas O., Acikkalp E. (Ed.) *Sustainable Aviation Energy & Environmental Issues* (343-350). Springer International Publishing.

Turkmen, A. C., Celik, C., Boyaci San, F. B. (2025). Effect of Temperature and Cathode Flow Rate on Performance of Hydrogen-Bromine Redox Flow Battery. *9th International Hydrogen Technologies Congress*, İzmir, 25-28 Mayıs 2025.

Turkmen, A. C., Meydan, C. E., Agtoprak, K., Acidereli, H., Akay, R. G., Kibar, M. E., Celik, C. (2022). Investigation of Low-Temperature Polymer Electrolyte Membrane for Electrochemical Hydrogen Compressor. *23rd World Hydrogen Energy Conference*, İstanbul, 26-30 Haziran 2022.

Turkmen, 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.

Turkmen, A. C., Celik, C. (2021). Effect of Outlet Pressure on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *International Conference on Energy & Advanced Materials*, Çevrimiçi, 21-23 Ekim 2021.

Turkmen, 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.

Turkmen, 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.

Turkmen, 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*, Kocaeli, 11 - 14 Eylül 2019

Turkmen, A. C., Demirtas, D., Esen, H., Celik, C. (2018). The Relationship Between Flow Channel Geometry and Pressure Drop in A Direct Methanol Fuel Cell with Parallel Channels. *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Antalya, 25-18 Mart 2018.

Turkmen, A. C., Celik, C., Sarac, H. I, Dogru, B. M. (2018). The Effect of Different Catalyst Layer Porosity on Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *2nd International Conference on Energy Materials and Fuel Cell Research*, Boston, ABD, 27-28 Ağustos 2018.

Turkmen, A. C., Celik, C. (2016). Energy Harvesting with Piezoelectric Material Integrated Shoe. *2nd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Piran, Slovenia, 15-18 Haziran 2016.

Turkmen, A. C., Yildiz, F., Celik, C., Sunden, B. (2016). Modeling the Impact of Number of Fin and Material on the Heat sink Performance with CFD Analysis. *2nd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Piran, Slovenia, 15-18 Haziran 2016.

Turkmen, A. C., Solmaz, S., Celik, C., Sarac, H. I. (2013). Analysis of Fuel Cell in Vehicle with ADVISOR Software. *19th National Heat Science and Technology Congress*, Samsun, Turkey, 9-12 Eylül 2013.

Turkmen, A. C., Solmaz, S., Celik, C., Sarac, H. I., Using Hydrogen as Fuel in Vehicles and Hydromobile Project. *19th National Heat Science and Technology Congress*, Samsun, Turkey, 9-12 Eylül 2013.

Yildiz, F., **Turkmen, A. C.**, Celik, C., Sarac, H. I. (2015). Pitch Angle Analysis of NACA 2415 Airfoil. *International Conference of Mechanical Engineering*, London, İngiltere. 1-3 Temmuz 2015.

Yildiz, F., **Turkmen, A. C.**, Celik, C. (2016). Blade Profile Analysis for Wind Turbines with Ansys Software. *1st International Mediterranean Science, and Engineering Congress*, Adana, 26-28 Ekim 2016.

Yildiz, F., **Turkmen, A. C.**, Yildiz, C., Celik, C., Sarac, H. I. (2018). Fluid-Solid Interaction on Wind Turbine Blades. *3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences*, Budapeşte, Macaristan, 4-6 Mayıs 2018.

Yilgin, B., **Turkmen, A. C.**, Keles, F. B., Tikiz, I., Celik, C. (2021). Use of Waste Heat Emitted from A Fuel Cell in Thermoelectric Modules. *11th International 100% Renewable Energy Conference*, Çevrimiçi, 20-23 Mayıs 2021.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Bostancı Atatürk İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini İstanbul Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi'nde Makine Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2013 yılında tamamladı. Aynı yıl 3 aylık bir proje olan DFG SFB/TR 96 kodlu "Makine takımlarının termo-enerjik tasarımı" (Thermo-energetic design of machine tools) projesi kapsamında Chemnitz Teknik Üniversitesi /Almanya da görev aldı. 2014 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir. Yüksek lisansa başladığı 2014 yılında TÜBİTAK MAM Yakıt Pili Teknolojileri Grubu'nda "Elektrikli Araçlar için Bor Temelli Yakıt Pili Menzil Artıcı" ve "İnsansız Hava Araçları için Bor Tabanlı Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Sistemi Geliştirilmesi" projelerinde 1,5 yıl boyunca BOREN bursiyeri olarak görev almıştır. Bu çalışmalarından ötürü Lund Üniversitesi/İsveç'e "Sürdürülebilir Enerji Sistemleri İçin Yakıt Hücrelerinin Modelleme Sorunları" (Modeling İssues Of Fuel Cells For Sustainable Energy Systems) projesi kapsamında misafir araştırmacı olarak davet edilmiş ve burada hem tez konusundaki çalışmalarına devam etmiş, hem de lisans öğrencilerine ders vermiştir. Lund Üniversitesi adına Formula Student yarışması kapsamında yapılan yarış aracına "Aerodinamik Takım Lideri" olarak katkı sunmuştur. Yüksek lisans eğitimine devam ederken, Kocaeli Üniversitesinde başlatılan TÜBİTAK destekli 215M255 kodlu "Laboratuvar Şartlarında Üretilen Membran ve Membran Elektrot Üniteleri Kullanılarak Tasarlanan Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pilinde İşletim Parametrelerinin Verim Üzerine Etkisinin İncelenmesi" ve 218M806 kodlu "Reformat Gazlardan Saf ve Basınçlı Hidrojen Üretimi için Elektrokimyasal Hidrojen Arıtma ve Kompresör Sisteminin (EHPC) Geliştirilmesi", BAP-2017-101 kodlu "Yakıt Pillerinde Anot Tarafı Akış Alanı Tasarımının Performansa Etkisi" BAP-2017-100 kodlu "Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pillerinin (DBHYP) Anot Kısmında Katalizör Desteği Olarak Standart Karbon Kâğıt/Kumaş Yerine Gaz Difüzyon Tabakası Olarak Kullanılmak Üzere Metalik Köpüğün Karakterizasyon" projelerinde görev almıştır. 2020 yılında Aerotermal Analiz Mühendisi olarak Baykar Makine de çalışmaya başlamış ve burada Akıncı TİHA projesinin termal konuları üzerine çalışmıştır. 2023 yılında TAAC Havacılık Teknolojileri firmasında Kıdemli Uzman Sistem Mühendisi olarak çalışmaya başlamış ve burada Milli Savaş Uçağı "KAAN", Hürkuş ve Hürjet projelerinde uçuş kontrol eyleyicileri ve kanopi eyleyicileri özelinde sistem mimari olarak çalışmaktadır. Özellikle yenilebilir enerji kaynakları, yakıt pilleri, elektrokimyasal hidrojen kompresörü, termoelektrik malzemeler, piezoelektrik malzemeler ve enerji hasadı konularında çalışmalarını sürdürmektedir.