



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**HİDROJEN BROM AKIŞ PİLLERİNDE BROMA DAYANIKLI
HİDROJEN YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME
KATALİZÖRLERİ GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Burcu YILMAZ

Danışman
Doç. Dr. Berker FIÇICILAR

SAMSUN
2023

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**HİDROJEN BROM AKIŞ PİLLERİNDE BROMA DAYANIKLI
HİDROJEN YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME
KATALİZÖRLERİ GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Burcu YILMAZ

Danışman

Doç.Dr.Berker FIÇICILAR

Bu çalışma PYO.MUH.1904.21.016 proje numarası ile Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

**SAMSUN
2023**

TEZ KABUL VE ONAYI

Burcu YILMAZ tarafından, **Doç. Dr. Berker FIÇICILAR** danışmanlığında hazırlanan “**Hidrojen Brom Akış Pillerinde Broma Dayanıklı Hidrojen Yükseltgenme ve İndirgenme Katalizörleri Geliştirilmesi** ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 10.5.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Selim CEYLAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Berker FIÇICILAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

05/07/ 2023
Burcu YILMAZ

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: HİDROJEN BROM AKIŞ PİLLERİNDE BROMA DAYANIKLI HİDROJEN YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME KATALİZÖRLERİ GELİŞTİRİLMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 22.06.2023.tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 6

Tek kaynak oranı : % 5 çıkmıştır.

05 /07 / 2023
Doç. Dr. Berker FIÇICILAR

ÖZET

HİDROJEN BROM AKIŞ PİLLERİNDE BROMA DAYANIKLI HİDROJEN YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME KATALİZÖRLERİ GELİŞTİRİLMESİ

Burcu YILMAZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Temmuz/2023

Danışman: Doç.Dr. Berker FIÇICILAR

Yenilenebilir enerji kaynakları, güneş ve rüzgâr gibi dalgalı ve değişken bir doğaya sahiptir. Bu kaynaklardan elde edilen enerjiyi elektriksel enerji depolama sistemlerinden biri olan redoks akış pillerini kullanarak depolamak, enerji talebinin düşük olduğu zamanlarda kullanılmasını sağlar ve enerji arzını dengelemeye yardımcı olur. Hidrojen-Brom akış pili enerji depolama ve dönüşümü için kullanılan bir akış pili türüdür. Bu pil türünde hidrojen ve brom elektrolitleri kullanılarak enerji depolanır ve geri dönüştürülür. H_2-Br_2 akış pilinde kullanılan brom elektroliti toksit yapısı nedeniyle elektrot yüzeylerinde birikerek elektrokimyasal reaksiyonları yavaşlatmaktadır. Bu durum pilin performansının düşmesine neden olmaktadır. Bu çalışma kapsamında bromun neden olduğu performans düşüklüğünü gidermek amacıyla broma dayanıklı hidrojen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını katalizeleyebilecek iki farklı oranda (%15 ve %20) IrNi/C katalizörü sentezlenmiştir. %20 ve %15 toplam metal yüklemelere sahip IrNi/C katalizörünün performans etkilerini ve reaksiyon kataliz edebilme becerilerini görmek amacıyla H_2-Br_2 akış pilinin şarj-deşarj performans testleri gerçekleştirilmiştir. H_2-Br_2 akış pil testleri anot ve katot elektrotlarına yüzey modifikasyonu (asidik, asidik+termal modifikasyon) gerçekleştirilerek %20 IrNi/C katalizöründe gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen H_2-Br_2 akış pili performans testleri %67 Pt/C (Tanaka) katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen katalizörün H_2-Br_2 akış pilideşarj performans testleri sonucunda %20'lik IrNi/C katalizörünün $0,034 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğu elde edilerek %15'lik IrNi/C katalizörüne oranla daha yüksek performans elde ettiği belirlenmiştir. Elektrotlara uygulanan yüzey modifikasyonlar sonucunda asidik+termal modifikasyon uygulanmış IrNi/C katalizörü yüklü anot katalizörü $0,129 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu ve $0,088 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğu elde edilmiştir ve bu değerler %67 Pt/C katalizör yüklü saf elektrottan daha yüksektir. H_2-Br_2 şarj testinde asidik+termal elektrota sahip IrNi/C katalizörü ile 1.23 V devre potansiyeline ulaşılmış ve elektrolitler arasında renk değişimi gerçekleşmiştir. Sentezlenen katalizörün yapısal karakterizasyonları incelendiğinde ise IrNi/C yapısının oluşturulduğu, yapıya farklı oranlarda metal yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği, destek maddesi olarak kullanılan Vulcan-XC72 karbon yapısının iridyum ve nikel metal yapısına bağlandığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Hidrojen-Brom akış pili, Katalizör, İndirgenme ve yükseltgenme tepkimesi

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BROMINE-RESISTANT HYDROGEN OXIDATION AND REDUCTION CATALYSTS IN HYDROGEN BROM FLOW BATTERIES

Burcu YILMAZ

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Master, July/2023

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Berker FIÇICILAR

Renewable energy sources have a volatile and variable nature, such as solar and wind. Storing the energy obtained from these sources using redox flow batteries, which is one of the electrical energy storage systems, enables it to be used when the energy demand is low and helps to balance the energy supply. Hydrogen-Bromine flow cell is a type of flow cell used for energy storage and conversion. In this type of battery, energy is stored and recycled using hydrogen and bromine electrolytes. The bromine electrolyte used in the H_2 - Br_2 flow cell accumulates on the electrode surfaces due to its toxic nature and slows down the electrochemical reactions. This causes the performance of the battery to decrease. Within the scope of this study, two different ratios (15 and 20%) IrNi/C catalysts that can catalyze bromine resistant hydrogen reduction and oxidation reactions were synthesized in order to eliminate the performance degradation caused by bromine. Charge-discharge performance tests of the H_2 - Br_2 flow cell were carried out in order to see the performance effects and reaction catalysis capabilities of the IrNi/C catalyst with 20% and 15% total metal loadings. H_2 - Br_2 flow cell tests were carried out on 20% IrNi/C catalyst by performing surface modification (acidic, acidic+thermal modification) to the anode and cathode electrodes. Performed H_2 - Br_2 flow cell performance tests were compared with 67% Pt/C (Tanaka) catalyst. As a result of the H_2 - Br_2 flow cell discharge performance tests of the synthesized catalyst, it was determined that the 20% IrNi/C catalyst achieved a power density of 0.034 W/cm^2 and achieved higher performance than the 15% IrNi/C catalyst. As a result of the surface modifications applied to the electrodes, a current density of 0.129 A/cm^2 and a power density of 0.088 W/cm^2 were obtained for the anode catalyst loaded with acidic+thermal modified IrNi/C catalyst, and these values are higher than the pure electrode with 67% Pt/C catalyst. In the H_2 - Br_2 charge test, a circuit potential of 1.22 V was reached with the IrNi/C catalyst with an acidic + thermal electrode and a color change was observed between the electrolytes. When the structural characterizations of the synthesized catalyst were examined, it was observed that the IrNi/C structure was formed, the metal loading was successfully carried out at different rates, and the Vulcan-XC72 carbon structure used as the support material was bonded to the iridium and nickel metal structures.

Keywords: Hydrogen-Bromine flow cell, Catalyst, Reduction and oxidation reaction

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması enerji depolama teknolojilerden biri olan akış pili teknolojilerinin yaygınlaşması, ticarileştirilmesi ve ülke ekonomisine katkı sağlaması amacı ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm çalışmalarında destek sağlayan, bilgi ve birikimiyle her daim öncülük eden danışman hocam sayın Doç.Dr. Berker FIÇICILAR'a teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, hayatım boyunca sevgiyle, inançla ve umutla her zaman yanımda olan, eğitim-öğretim sürecimde maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili ailem Kadriye Kırtoklu'ya, Yunus Kırtoklu'ya ve Emre Kırtoklu'ya teşekkür ederim.

Beni sevgileriyle, anlayışlarıyla sımsıkı kucaklayan her daim yanımda hissettiğim ailem Hüseyin Yılmaz, Sevilay Yılmaz ve Bedirhan Yılmaz'a teşekkür ederim.

EDSAG (Enerji Dönüşüm Sistemleri Araştırma Grubu) laboratuvarında bulunduğum sürede desteklerini her zaman hissettiğim Esra Varol, Cansu Bodur'a lisans-yüksek lisans eğitimim süresince desteğini esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Gülce Çakman'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm bu süreç boyunca yanımda olan, beni her daim motive eden, güveniyle ve sevgisiyle bana güç veren sevgili eşim Aydın Can Yılmaz'a teşekkür ederim.

Burcu YILMAZ

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri	3
2.1.1. Redoks Akış Pili	4
2.1.2. PEM Yakıt Pili	5
2.2. Hidrojen-Brom Akış Pili	8
2.2.1. Hidrojen-Brom Akış Pil Sistemi Yığın Bileşenleri	10
2.2.2. Hidrojen-Brom Akış Pili Katalizörleri	12
2.2.3. Hidrojen-Brom Akış Pili Membranı	14
2.2.4. Hidrojen-Brom Akış Pili MEA	15
2.2.5. Hidrojen-Brom Akış Pili Elektrotları	16
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile %20-%15 IrNi/C Katalizör Sentezi	18
3.2. Tek Hücreli Pil Sistemleri Test Çalışması	19
3.2.1. Anot-Katot Katalizörlerinin Hazırlanması	19
3.2.1.1. Anot-Katot Elektrot Yüzey Modifikasyonları	22
3.2.2. MEA Yapısının Hazırlanması	24
3.2.3. Hidrojen-Brom Akış Pil Testi ve Performans Ölçümleri	25
3.2.3.1. Hidrojen-Brom Akış Pil Deşarj Testi	28
3.2.3.2. Hidrojen-Brom Akış Pil Şarj Testi	30
3.3. Karakterizasyonlar	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. IrNi/C Katalizörüne Ait H ₂ -Br ₂ Pili Deşarj Performans Test Sonuçları	34
4.2. IrNi/C Katalizörüne H ₂ -Br ₂ Pili Şarj Performans Test Sonuçları	40
4.4. IrNi/C Katalizörüne Ait XRD Sonuçları	41
4.5. IrNi/C Katalizörüne Ait BET Sonuçları	42
4.6. IrNi/C Katalizörüne Ait XPS Sonuçları	43
4.7. IrNi/C Katalizörüne Ait ICP-MS Sonuçları	44
4.8. IrNi/C Katalizörüne Ait SEM Sonuçları	44
5. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

CAES	: Yüksek Basıncılı Hava Enerji Depolama
CNC	: Bilgisayarlı Sayısal Kontrol
DGM	: Değerli Grup Metalleri
EDS	: Enerji Depolama Sistemleri
EG	: Etilen Glikol
GDL	: Gaz Difüzyon Tabakası
HBE	: Hidrojen Bağlanma Enerjisi
HOR	: Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
HRR	: Hidrojen Redüksiyon Reaksiyonu
MEA	: Membran Elektrot Düzeneği
PEM	: Proton Değiştirici Membran
PHS	: Hidroelektrik Pompaj Depolama Santralleri
SMES	: Süperiletken Manyetik Enerji Depolama
XRD	: X-Işını Kırınımı Difraktometresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
BET	:Yüzey Alanı ölçümü
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri.....	3
Şekil 2.2. Redoks Akış Pili	5
Şekil 2.3. PEM Yakıt Pili Bileşenleri	6
Şekil 2.4. PEM Yakıt Pili Sistemi.....	8
Şekil 2.5. Hidrojen-Brom Akış Pil Sistemi.....	9
Şekil 2.6. Hidrojen-Brom Akış Pil Sistemi hücresi şeması a) alüminyum sıkıştırma uç plakası, b) saf bakır akım toplayıcı, c) grafit bipolar plaka, d) anot elektrot (hidrojen elektrot), e) membran, f) katot elektrot (brom elektrot), g) grafit bipolar plaka h) Anot (Hidrojen) elektrolit beslemesi, i) Katot (hidrobromik asit/brom) elektrolit beslemesi	11
Şekil 2.7. Nafion zarının yapısı.....	15
Şekil 3.1. Katalizör hazırlama prosedürünün şematik gösterimi	19
Şekil 3.2. Katalizör mürekkebinin ultrasonik banyoda homojenizasyonu.....	21
Şekil 3.3. Anot ve katot katalizör mürekkebi.....	22
Şekil 3.4. Elektrot saflaştırma işlemi	22
Şekil 3.5. Asit modifikasyon işlemi	23
Şekil 3.6. Isıtıcı tablasında fırça yöntemi ile katalizör yüklemesi	24
Şekil 3.7. a) Hotpress b)MEA yapısı	25
Şekil 3.8. Alüminyum ısıtıcı bantlı destek plaka	25
Şekil 3.9. Sızdırmaz teflon conta	26
Şekil 3.10. Elektrolit bakır	26
Şekil 3.11. Akış kanalları bulunan grafit plakalar.....	27
Şekil 3.12. Gaz difüzyon tabakası.....	27
Şekil 3.13. Teflon bant ile sarmalanmış conta	28
Şekil 3.14. Hidrojen-Brom tekli pil hücresi	28
Şekil 3.15. Hidrojen-Brom akış pil deşarj sistemi, elektronik yük ve gazlar.....	29
Şekil 3.16. Hidrojen-Brom akış pil deşarj sistemi	30
Şekil 3.17. Hidrojen-Brom akış pil şarj sistemi, elektronik yük ve gazlar	31
Şekil 3.18. Hidrojen-Brom akış pil şarj sistemi	31

Şekil 4.1. a) %15 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili voltaj-akım yoğunluğu grafiği b) 15 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği	34
Şekil 4.2. a) %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili voltaj-akım yoğunluğu grafiği b) %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği	35
Şekil 4.3. %15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili polarizasyon eğrisi	35
Şekil 4.4. %15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği	36
Şekil 4.5. IrNi/C katalizörünün farklı elektrotlarda hidrojen-brom akış pili voltaj-akım yoğunluğu grafiği	37
Şekil 4.6. IrNi/C katalizörünün farklı elektrotlarda hidrojen-brom akış pili akım-güç yoğunluğu grafiği	38
Şekil 4.7. Tanaka katalizörü ve IrNi/C katalizörünün voltaj-akım yoğunluğu grafiği	39
Şekil 4.8. Tanaka katalizörü ve IrNi/C katalizörünün güç-akım yoğunluğu grafiği	40
Şekil 4.9. Yüzey modifikasyonuna uğrayan elektrot IrNi/C katalizörü varlığında hidrojen-brom akış pili şarj sırasında gerçekleşen renk değişimi	41
Şekil 4.10. %20'lik IrNi/C katalizörünün XRD deseni	42
Şekil 4.11. %20'lik IrNi/C katalizörünün BET izotermi deseni	43
Şekil 4.12. %20'lik IrNi/C katalizörünün XPS spektrumu	44
Şekil 4.13. %20'lik IrNi/C katalizörünün SEM görüntüsü	45
Şekil 4.14. %20'lik IrNi/C katalizörünün EDS görüntüsü	45
Şekil 4.15. %20'lik IrNi/C katalizörünün EDS haritası	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. SGL Carbon Çeşitleri	16
Tablo 4.1. IrNi/C katalizörünün farklı elektrotlarda hidrojen-brom akış pili maksimum akım-güç yoğunluğu sonuçları.....	38
Tablo 4.2. IrNi/C katalizörünün farklı katalizörü ve elektrotlarda hidrojen-brom akış pilinde elde edilen maksimum akım-güç yoğunluğu sonuçları	40
Tablo 4.3. IrNi/C katalizörü ICP-MS sonuçları	44



1. GİRİŞ

Dünyadaki enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıt kaynakları kullanılarak karşılanmaktadır. Fosil yakıt kaynaklı enerjinin artan nüfus ile giderek tükenmesi ve çevre kirliliğine sebep olması yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı artırdı. Bununla birlikte, güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerjinin yüksek bir payını (üretim göre %70'den fazla) şebekeye entegre etmek ve/veya yeşil, şebekeden bağımsız, mikro şebekeye uygun maliyetli bir şekilde sahip olmak, yenilenebilir enerjinin kesikli doğası nedeniyle zordur (Hugo et al., 2020). Bu kaynaklardan elde edilen enerji anlık olarak bile büyük değişim göstermektedir. Bu durum da üretilen enerjinin genel enerji talebini tam olarak karşılayamamasına sebep olmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının tüketim merkezlerine uzak olması, sürekli ve düzenli olmaması, hava tahminlerinde oluşabilecek farklılıklar nedeniyle, enerji depolama sistemlerinin (EDS) de önemi giderek artmıştır. EDS, enerji üretimi için kullanılan fosil yakıtların çevreye verdiği zararın önüne geçilmesinde önemli rol oynar. Enerji depolama sistemleri sayesinde daha az fosil yakıt tüketilmesine bağlı olarak çevreye yayılan sera gazının minimum miktara inmesi sağlanacak ve böylece daha temiz bir hava solunmuş olacaktır. EDS sayesinde küresel ısınmaya karşı bir önlem oluşturacaktır. Elektrik enerjisi ile ısıtılan evlerde gece boyunca tüketilen enerjinin fazlasının depo edilerek gündüz saatlerinde ısıtma sistemlerinin daha az kullanılması, gündüz kullanılan enerjinin gece kullanılanlardan daha maliyetli olmasından dolayı bireysel katkı da sağlanacaktır. (Kozak vd., 2012).

Elektrik enerjisi birden fazla farklı yöntem ile depolanabilmektedir. Bunlar; elektriksel, mekaniksel, kimyasal ve ısı depolama teknolojileridir. Elektriksel enerji depolama sistemi elektrikli araçların kullanımında, mekaniksel enerji depolama sistemi pompalı hidroelektrik depolamada, kimyasal enerji depolama sistemi şarj edilebilir akış pillerinde, ısı depolama sistemi ise ulaşım, konut ve sanayi sektörlerinde kullanılmaktadır (Kocaman, 2013). Akış pili sistemleri, enerji depolama teknolojilerinden biridir. Akış pil sistemi, enerji depolamasını iki ayrı bileşen üzerinden gerçekleştirir bunlar elektrolitik çözelti ve depolama tanklarıdır. Elektrolitik çözelti, enerjiyi depolamak ve serbest bırakmak için kullanılan kimyasal bileşenleri içerir. Depolama tankları ise elektrolitik çözeltinin depolandığı ve gerektiğinde akış pili sistemi üzerinden geçirilerek enerjinin kullanıldığı bir sistemdir. Akış pili sistemleri, Akış pil sistemleri, enerji depolama kapasitelerini, enerji miktarını

depolama ve serbest bırakma hızını ayarlayarak esnek bir şekilde genişletebilme özelliğine sahiptir. (Singh, 2015).

Hızlı anot ve katot kinetiğine sahip olmasından ötürü H_2/Br_2 akışkan pil sistemi akışkan pil sistemleri arasında dikkat çeken ve gelecek vaat eden bir sistemdir. Hidrojen-brom akış pil teknolojisi elektrolit olarak brom sıvısının ve hidrojen gazının kullanıldığı bir sistemdir. Hidrojen brom akış pili, yüksek enerji verimliği elde etmesi ve düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi gibi benzersiz özellikleriyle elektrik enerjisi depolaması için umut verici bir adaydır. H_2/Br_2 akış pili teknolojisi, katot elektrolitinde yer alan bromun sahip olduğu yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ($> 200 \text{ Wh. L}^{-1}$), bromun düşük maliyeti ve önemli bir bozulma olmaksızın 10.000 saatten fazla yüksek kararlılık göstermesi gibi birçok benzersiz özellik sergilemektedir.

Hidrojen-brom akış pil sisteminin tüm olumlu yönlerine rağmen daha verimli olarak kullanılabilmesi için mevcut birkaç temel zorluk bulunmaktadır. Bu temel zorluklardan biri katot isteminde kullanılan brom kimyasallarının anoda çapraz geçişi (crossover) sırasında anot katalizörünü zehirlemesinden kaynaklanmaktadır (Karaevvaz, 2021). Katottan anota doğru gerçekleşen crossover anot tarafında gerçekleşen hidrojen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin anot performansının azalmasına ve anot elektrot kinetiğinin kararsız hale gelmesine sebep olmaktadır. Bu sorunun giderilebilmesi için broma dayanıklı hidrojen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini katalizleyebilecek, pilin performansını artıracak yeni bir anot katalizörü geliştirilmelidir.

Bu tez çalışması kapsamında hidrojen brom akış pillerinde anot performansının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda anot katalizörü için farklı oranlarda iridyum-nikel/karbon ($IrNi/C$) katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün hidrojen-brom akış pili performans testleri gerçekleştirilmiştir.

2.KURAMSAL BİLGİLER

2.1.Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri

Elektriksel enerji depolama sistemleri, elektrik enerjisinin depolanmasını sağlayan ve ihtiyaç duyulduğunda geri dönüştürülebilir bir şekilde serbest bırakan sistemlerdir. Bu sistemler, elektrik enerjisini dönüştürerek bir enerji depolama ortamında saklar ve daha sonra bu enerjiyi gerektiğinde geri alır. Elektriksel enerji depolama sistemlerinin (EDS) amacı elektrik enerjisini depolanabilecek bir yapıya dönüştürmek, depolamak ve ihtiyaç halinde tekrar elektrik enerjisi olarak kullanılmasını sağlamaktır.

Elektriksel enerji depolama sistemleri, elektrik enerjisinin zaman içindeki dalgalanmalarını dengelemek, enerji talebi ve arzını eşleştirmek, güç kesintileri sırasında güç sağlamak, yenilenebilir enerji kaynaklarının değişken doğasını yönetmek ve enerji sistemlerinin genel verimliliğini artırmak gibi birçok amaçla kullanılır. Enerji Depolama Sistemleri, enerji maliyetlerini düşürmek ve talep yükünü kontrol edebilmek amacıyla sistemi şarj ve deşarj edebilmektedir (Seburu et al., 2014). Elektriksel enerji depolama sistemleri sistemde depolanan enerji biçimine göre ana gruplara ayrılabilir. Bunlar; mekanik, elektrokimyasal, elektrik, termokimyasal, kimyasal ve termal enerji depolama olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma Şekil 2.1 'de örnekleri ile gösterilmektedir (Lou vd., 2015).



Şekil 2.1. Elektriksel enerji depolama sistemleri

- Piller: Çeşitli şekillerde piller, elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayabilir ve geri dönüştürebilirler.
- Süperkapasitörler: Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğuna sahip olup, hızlı bir şekilde enerji depolayabilen ve geri boşaltabilen sistemlerdir. Depolama kapasiteleri pillere kıyasla daha düşüktür.
- Süperiletken Manyetik Enerji Depolama (SMES): SMES sistemleri, elektrik enerjisini manyetik alanlar aracılığıyla depolayan ve gerektiğinde kullanabilen sistemlerdir. Süperiletken malzemeler kullanılarak yapılırlar ve yüksek güç kapasitesine sahiptirler.
- Yüksek Basınçlı Hava Enerji Depolama (CAES): CAES sistemleri, enerji depolama için kullanılan bir teknolojidir. Bu sistemde, elektrik enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülerek havayı yüksek basınç altında depolar ve ihtiyaç duyulduğunda geri çevrilebilir şekilde enerjiyi serbest bırakır.
- Hidroelektrik Pompaj Depolama Santralleri (PHS): PHS sistemleri, suyu yüksek seviyeden düşük seviyeye pompalayarak potansiyel enerjiyi depolar ve talep olduğunda tekrar suyu türbinlerden geçirerek elektrik enerjisi üretir.

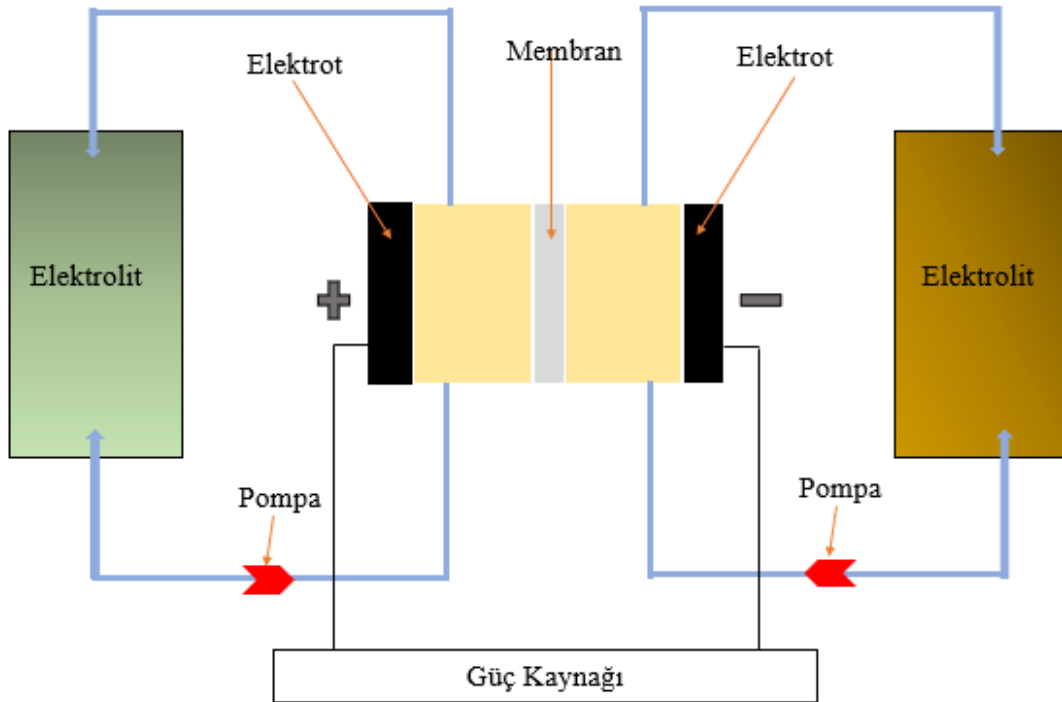
Yukarıda açıklanan sistemler yalnızca bazı elektriksel enerji depolama teknolojilerinin birkaç örneğidir. Her bir teknoloji farklı avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Kullanım amaçlarına bağlı olarak tercih edilen teknoloji değişkenlik gösterebilir. Elektriksel enerji depolama sistemleri, enerji sistemlerinin esnekliğini artırarak, enerji talebi ve arzının dengelemesine katkıda bulunur ve yenilenebilir enerji kaynaklarının daha etkin kullanılmasını sağlayarak enerji sektöründe önemli bir rol oynar.

2.1.1.Redoks Akış Pili

Redoks akış pilleri uzun dayanıklılık, hızlı yanıt verme, yüksek verimlilik, enerjinin bağımsız olarak boyutlandırılabilmesi, azaltılmış çevresel etki ve kolay ölçeklendirilebilir olması gibi birçok avantaja sahiptir. Redoks akış pillerinin depolama kapasitesi elektrolit konsantrasyonuna ve hacmine bağlıdır Redoks akış pillerinin depolama kapasitesi sistemin gücünden bağımsızdır bu da redoks akış pillerinin ölçeklenebilirliğini kolaylaştırmaktadır. Bu bağımsızlığa neden olan redoks akış pillerinin depolama kapasitesinin elektrolit konsantrasyonuna ve hacmine, sistemin gücünün ise elektrotların boyutuna ve yığındaki hücre sayısına göre değişmesidir (Thamizhselvan vd., 2023).

Redoks akışlı pil sistemleri, enerji depolama kapasitelerini kolayca genişletebilme yetenekleri ve uzun ömürlü olmaları gibi avantajlar nedeniyle enerji depolama sistemleri arasında yer alan en umut verici çözümlerden biridir. Bu özellikler, bu tür pillerin yapısından ve çalışmasından kaynaklanmaktadır. Farklı redoks akış pilleri mevcuttur. Bunlar; tüm vanadyum, demir-krom, hidrojen-brom, çinko-brom ve organik bazlı akış pili türleridir (Bogdanov vd., 2023).

Redoks akış pilleri bir elektrokimyasal hücreden ve elektrolitlerden birini içeren iki depolama tankından oluşur (Şekil 2.2). Redoks akış pilleri enerjiyi elektrolit tanklarında bulunan elektrik yükünü taşıyan çözünmüş tuzlar şeklindeki redoks çiftlerinde toplar. Pil şarj olurken elektrolitler indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleşeceği elektrokimyasal hücreye bir pompa yardımı ile gönderilir. Elektrokimyasal hücreye gelen elektrolitlerden biri anotta yükseltgenirken diğer elektrolit katotta indirgenir bu esnada elektrik dönüşüm işlemi gerçekleşir (Lou vd., 2015).



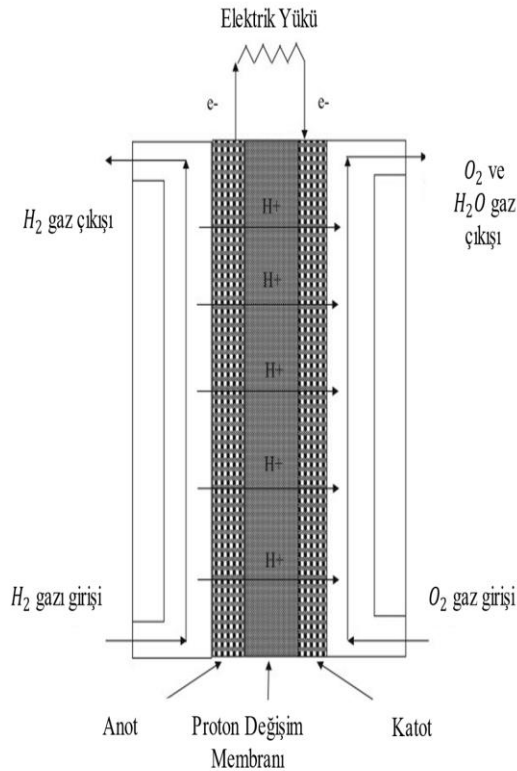
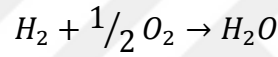
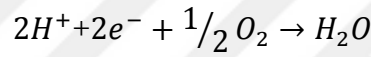
Şekil 2.2. Redoks akış pili (Noack vd, 2015)

2.1.2. PEM Yakıt Pili

PEM yakıt pilleri hızlı başlama süresi ve yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle taşınabilir cihazlarda kullanım için idealdirler. Ayrıca, düşük çalışma sıcaklıklarında

Proton Değişim Membranı: Anot ve katot arasında, protonları ileten bir proton değişim membranı (PEM) bulunur. PEM, hidrojen iyonlarını (protonlar, H^+) geçirirken elektronları engeller. Bu sayede, elektrokimyasal reaksiyonu sırasında protonlar PEM üzerinden hareket eder.

Elektrokimyasal Reaksiyonlar: Anot tarafında hidrojen gazı, hidrojen iyonlarına (protonlara, H^+) ayırır ve elektronları serbest bırakır. Elektronlar dış devre üzerinden hareket ederken dış devre üzerine bağlı olan güç kaynağı ile elektrik enerjisi üretir. Aynı zamanda, katot tarafında oksijen gazı ve hidrojen iyonları (protonlar) birleşerek suyu (H_2O) oluşturur. PEM, yakıt pili hücre genelindeki net reaksiyon (1), (2), (3) ve pilin çalışma prensibini gösteren diyagram Şekil 2.4' de gösterilmiştir (Yuan vd., 2019).



Şekil 2.4. PEM yakıt pili sistemi (Daud vd.,2017)

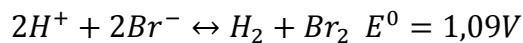
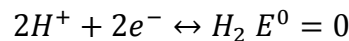
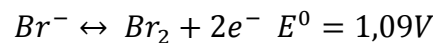
2.2. Hidrojen-Brom Akış Pili

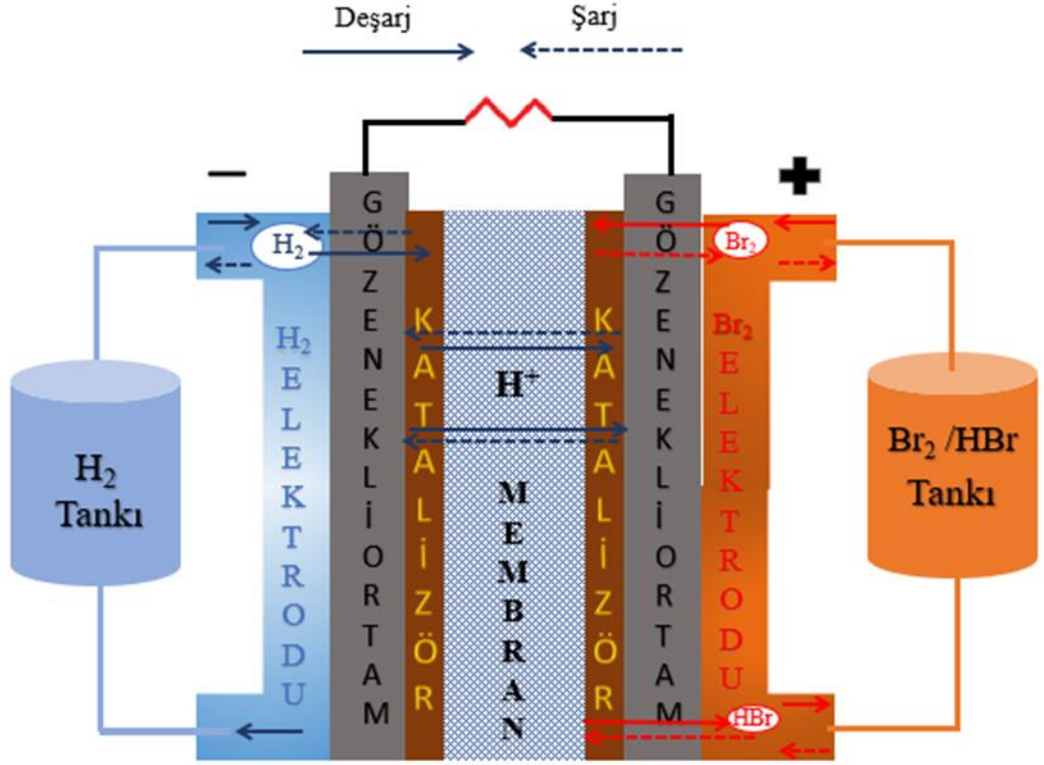
Hidrojen-brom akış pili hücresi teknolojisi için ilk önemli çalışma Werner ve Glass tarafından gerçekleştirilmiştir. NASA, Dünya’da yaşanan ekonomik ve enerji krizi sorunlarına çözüm olarak 1970’lerin ortalarında güneş ve rüzgâr enerjisini depolamak için yeni bir yöntem olan redoks akış pillerini araştırmaya başladı. Texas Instruments 1980’lerin başında hidrojen-brom akış pili teknolojisini güneş tarafından elektrolize edilebildiği, elektrik üretmek için hidrojen ve bromun ayrışabildiği bir güneş enerjisi sistemi geliştirildi. Tüm halojen asitler düşük maliyete, yüksek iletkenliğe, düşük voltaj kayıplarına ve yüksek oranda deşarj verimine sahiptirler. Hidrojen-brom akış pili teknolojisini en umut verici aday olmasının sebebi düşük bir voltajla yüksek bir performans sağlayabilmesidir (Kreutzer, 2012)

Hidrojen-brom akış pil sistemleri düşük maliyeti yüksek şarj-deşarj verimliliği ve yüksek güç yoğunluğu kapasitesi gibi benzersiz özellikleri nedeniyle redoks akış pilleri arasında ümit verici teknolojilerden biridir (Li vd., 2018).

H₂/Br₂ akışkan pil sisteminde deşarj konumunda çalıştığında, anotta hidrojenin protonlarına ayrışması meydana gelirken katotta brom bromür iyonuna dönüşmesi işlemi meydana gelmektedir. Anotta hidrojen tankından belirli bir akışla gelene hidrojen gazı, katottan brom çözeltisi (HBr+Br₂) peristaltik pompa ile pil sistemine giriş yapılır. Deşarj modunda hidrojen protonlarına ayrışıp elektronlar dış devreden dolanıp katota ulaşır, katotta bromla buluşup bromu indirgeyip bromür iyonunu oluşturur. Hidrojenin parçalanmış protonları dışardan dolanmayıp membrandan katota geçer ve bromür iyonu ile buluşup hidrobromik asiti oluşturur (Karaeyvaz vd., 2021).

Tipik H₂/Br₂ redoks akışlı pil sistemi (Şekil 2.2) ve şarj/deşarj reaksiyonları aşağıdaki gibidir.





Şekil 2.5. Hidrojen-Brom akış pil sistemi

Hidrojen ve HBr/Br_2 elektrolitleri şarj-deşarj sırasında akış alanından sürekli olarak pompalanır ve elektrolitlerin akış yönü reaksiyonları etkilemez. Belirlenen voltaj ile açık devre potansiyeli arasındaki fark hidrojen-brom akış pilinin şarj -deşarj durumunu belirlemektedir.

Açık devre potansiyeli, elektrolitlerde bulunan hidrojen ve HBr/Br_2 sulu çözeltisinin anot ve katottan elektrolitlerinden pil sistemine geçerken herhangi bir akım uygulanmadığı durumda akım toplayıcılar tarafından ölçülen potansiyeldir. Hidrojen-brom akış pilinindeşarj işlemi sırasında pile uygulanan voltaj açık devre potansiyelinden (1.09V) daha düşüktür. Şarj durumunda ise pile uygulanan voltaj açık devre potansiyelinden (1.09V) daha yüksektir.

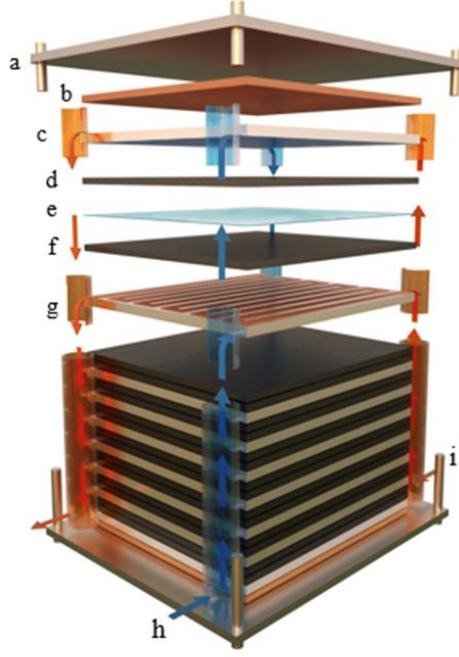
Membran, iki elektrotun arasında ayırıcı bir görev sağlayarak kısa devreyi önler ve bromür iyonlarının geçişini en aza indirir. Ancak şu zamana kadar elde edilen hiçbir membran %100 verimde çalışmamaktadır. (Kreutzer, 2012).

H_2-Br_2 hücresinin çalışması sırasında, HBr ve Br_2 , katot tarafından anot tarafına geçerek potansiyel olarak anot elektrodunda kullanılan katalizörün korozyonuna ve

zehirlenmesine yol açabilir. Bu da hidrojen-brom pil hücresinde cross-over (çapraz geçiş) neden olur (Nguyen vd., 2013).

2.2.1.Hidrojen-Brom Akış Pil Sistemi Yığın Bileşenleri

Hidrojen-brom akış pili yığınının anot bölümünün tasarımı, H_2 / O_2 yakıt hücresi ve PEM elektrolizörlerin anot (hidrojen) tarafına dayanmaktadır. Akış pili yığınının katot bölümünün tasarımı ise brom bazlı hibrit akış pillerinden (çinko-brom akış pili gibi) elde edilen katot (brom) elektrotlarına dayanır. Şekil 2.6 hidrojen-brom akış pili hücresinin bileşenlerini birbirine bastırmak için bir alüminyum plakalardan oluşan yığının şemasını göstermektedir. Hidrojen brom akış pili sistemi sırasıyla silikon kauçuk ısıtıcı bantlı alüminyum sıkıştırma uç plakası, sızdırmaz conta, saf bakır akım toplama plakası, akış kanalları (interdigitated veya serpantin) CNC ile işlenmiş grafit bipolar plaka, gaz difüzyon tabakası, membran ve katalizörden oluşur.



Şekil 2.6. Hidrojen-brom akışlı pil sistemi hücresinin şeması a) alüminyum sıkıştırma uç plakası, b) saf bakır akım toplayıcı, c) grafit bipolar plaka, d) anot elektrot (hidrojen elektrot), e) membran, f) katot elektrot (brom elektrot), g) grafit bipolar plaka h) Anot (Hidrojen) elektrolit beslemesi, i) Katot (hidrobromik asit/brom) elektrolit beslemesi (Singh et al., 2015).

Alüminyum sıkıştırma uç plakası tüm elektrot yığını sıkıştırır. Uç plakalar hücre başına değil tüm bir hücre yığını için bir set (2 uç plaka) gerekmektedir.

Conta, polimerden yapılmış ve sızdırmayı engelleyecek şekilde sıkıştırmaya yardımcı olmak için bağlantı elemanları kullanılır.

Akım toplama plakası, saf bakırdan oluşan bir plakadır ve hücre yığını elektriksel olarak elektrik kaynağına bağlar.

Bipolar plaka, yüksek kimyasal kararlılıkları ve yüksek elektrik iletkenlikleri nedeniyle hidrojen-brom akış pili teknolojisinde kullanılmaktadır. Hücre ucunun anot ve katot tarafında bulunan bipolar plakalar, elektrolitte bulunan bromun ve hidrojen gazının akış dağılımını kontrol eder. Bipolar plakaların, akış ve akış mekanizmalarını dengeleyecek, basınç düşmesi ve kütle taşınması gibi kayıpları en aza indireyecek şekilde tasarlanması gerekir (Hugo vd., 2020). Bipolar plakalar, iletken ve korozyona dayanıklı malzeme yapısına sahiptirler. Çift kutuplu plakanın kalınlığı hidrojen gazının basıncıyla doğrusal olarak artmaktadır. Çift kutuplu bipolar plakanın bir tarafı negatif gaz difüzyon katmanına hidrojen sağlarken diğer tarafı pozitif elektroda brom elektroliti sağlar.

Gaz difüzyon tabakası, hücre boyunca akan hidrojen gazının hidrojen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının (HOR/HRR) gerçekleştirmesine olanak sağlar. GDL, hidrofobik (PTFE, %30 PTFE ile işlenmiş) bir karbon kâğıdı katmanı, mikro gözenekli katman ve katalizörden oluşur. Hidrofobik yapıya sahip olan karbon kâğıdı ve mikro gözenekli katman katot tarafından gelen sıvı geçişini önlemektedir. Katalizör yapısının tasarımı, HOR/HRR reaksiyonların gerçekleşmesi için esastır. Arzu edilen parametreler, değerli metal katalizör parçacıklarının (örneğin, platin, iridyum ve/veya rutenyum) yüksek yüzey alanı ve üç fazlı sınırlarda verimli kütle transferidir. Pil yığının dayanıklılık süresi, en düşük dayanıklılığa sahip bileşene göre tahmin edilir. Hidrojen-brom akış pili için bu süreyi GDL üzerinde bulunan katalizör tabakası belirler.

Membran, elektrokimyasal bir itici gücü kolaylaştırmak için iki reaktanı, hidrojen gazını ve bromu fiziksel olarak ayırmaktan sorumludur. Membran elektriksel olarak yalıtkandır, ancak hücrede elektronötralliyeti korumak için protonların taşınmasını sağlar (Hugo et al., 2020). Membran, asit ve brom içinde etkinliğini kaybetmemeli, anot ve katot arasındaki hücre sıkışmasına ve basınç değişimlerine dayanmaktadır. Membranın çeşidi brom/bromür geçişinin en aza indirgenmesi için anot elektrokatalizörünün bromür ve broma karşı ne kadar dirençli olduğuna bağlıdır. Bromür türleri geçişinin zararlı etkisini azaltmak için değerli metallerin katalizör yapısına yüksek miktarda yüklenmesi gerekmektedir. Temel durumlar için bu yükleme cm^2 alan başına 1,0 mg değerli metal olarak varsayılır (Singh vd., 2015).

2.2.2. Hidrojen-Brom Akış Pili Katalizörleri

Katalizörler biyoteknoloji, kimyasal üretim ve enerji gibi çok sayıda alanda kullanılırken, kimyasal süreçlerin hızını artırmaktadır. Katalizörün hedeflediği reaktan veya ürün gibi kimyasal türler tarafından etkisizleştirilmesi halinde katalizör zehirlenmesi meydana gelir. Katalizör bozunması pil sistemlerinin performanslarında önemli bir düşüşe neden olmaktadır. Enerji alanında zehirlenmenin en iyi örneklerinden biri proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde platin elektrokatalizörünün CO tarafından bozunmasıdır. Katalizörün sistemde bulunan elektrolit tarafından süzülmesi diğer bir katalizör bozunma mekanizmasıdır, bu duruma en iyi örnek ise hidrojen brom akış pil sistemidir (Hardisty vd., 2022). Hidrojen brom akış pilinin çalışmasını etkileyen birçok parametre mevcuttur. Bu parametreler; anot ve katot elektrotları, anot katot katalizörleri, membran, anot katot

elektrolitleri ve pilin çalışma parametreleridir. Pilin çalışmasını etkileyen parametrelerden en önemlisi ise anotta gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ve hidrojen redüksiyon reaksiyonudur (HRR). Katalizör hem şarjda HOR hem deşarjda HRR reaksiyonları için gereklidir ve yüksek katalitik aktivite, asidik koşullarda stabilite için değerli grup metalleri (DGM) içermelidir (Saadi vd., 2022).

Hidrojen brom akış pili hücresinde katot tarafında gerçekleşen brom indirgeme reaksiyonu (BİR) karbon yapılarla katalizlenebilirken, anot tarafında gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ve hidrojen redüksiyon reaksiyonu (HRR) platin gibi yüksek aktiviteye sahip değerli metallerle katalizlenmektedir (Li vd., 2018).

Bir Hidrojen-Brom yakıt hücresinin çalışması sırasında HBr ve Br₂ katot tarafından membran ile anot tarafına geçerek potansiyel olarak hidrojen elektrodunda kullanılan katalizörün korozyonuna ve zehirlenmesine yol açabilir. Hidrojen-oksijen yakıt hücrelerinde kullanılan aktif HER/HRR platin katalizörü, HBr/Br'de stabil değildir (Masud vd., 2015).

Hidrojen-Brom akış pil hücresi için anot katalizörü brom ve bromür mevcudiyetinde kararlı olmalıdır. Başlangıçta aktif olmasına rağmen karbon üzerinde desteklenen platin gibi nanopartikül metaller membrandan brom/bromür geçişi nedeniyle korozyona veya deaktivasyona tabidir (Singh vd., 2014).

Hidrojen brom akış pilini kararsız kılan sorunlar, iridyuma odaklanan alternatif HOR/HRR katalizörlerinin araştırılmasına yol açtı. İridyum, brom ile platinin oluşturduğu kompleksleri oluşturmaz ve bu da çaprazlanan türlerin mevcudiyetinde üstün stabiliteye yol açar (Saadi vd., 2022).

İridyum, asidik ortamda en kararlı değerli metal grubu metallerden biridir. Son zamanlarda, IrM (M = V, Mn, Fe, Co ve Ni) bimetalik katalizörleri 80-100 nm civarında merkezli geniş IrM parçacık boyutu dağılımında hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) için aktif bir katalizör olduğunu bulunmuştur (Li vd., 2013).

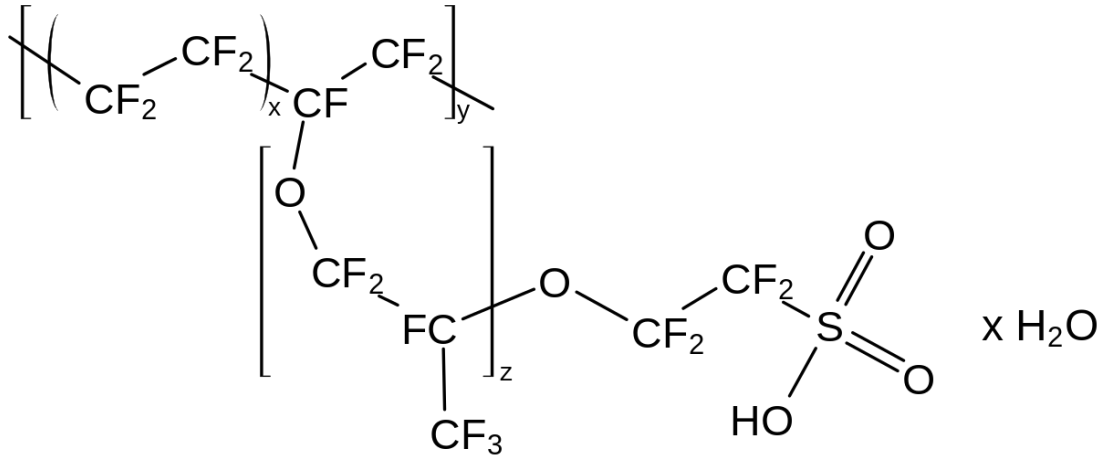
Asidik ortamda bulunan hidrojen oksidasyon reaksiyon performansı, katalizörlerin hidrojen bağlama enerjisi (HBE) tarafından kontrol edilir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, hidrojen oksidasyon reaksiyonunun alkali koşullar altındaki kinetiğinin hala esas olarak katalizörlerin hidrojen bağlanma enerjisi tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Bu nedenle bağlanma enerjisinin ayarlanması, alkali koşullar altında bulunan katalizörlerin HOR performansını

iyileştirmenin ana yoludur. Iridyum yüksek hidrojen bağlanma enerjisine sahiptir. Alkali ortama sahip olan katalizörün HOR aktivitesini iyileştirmek için iridyum katalizörlerinin bağlanma enerjisini zayıflatmak gereklidir. Metal alaşımı gerçekleştirmek HBE'yi ayarlamak için en iyi yollardan biridir ve bu nedenle HOR aktivitesini daha da destekler. Wei ve ark. kızılötesi alaşım nanopartikül üzerinde çalıştı ve IrNi'nin en yüksek HOR aktivitesine sahip olduğunu buldu. Satsuma ve ark. Ir-Ru alaşım katalizörünün Ru, Ir ve Pt tek metal katalizörlerinden daha yüksek HOR aktivitesine sahip olduğunu göstermiştir (Liu vd., 2019).

2.2.3.Hidrojen-Brom Akış Pili Membranı

Membran, elektronların ve redoks reaktanlarının hücre boyunca taşınmasını sınırlarken elektrokimyasal reaksiyonları tamamlamak için protonların elektrotlar arasından geçişine izin vermektedir. Membran, proton iyonik iletkenliği ve elektrotlar arasında kısa devre oluşumunu önlemek için elektronik bir dirençtir. Kalınlık olarak düşük kalınlıklarda kullanılan membranların hücre performansını büyük ölçüde artırdığı gözlemlendi ve 50 μm ve 15 μm kalınlığındaki membranlar için sırasıyla 0,9 ve 1,4 W/ cm^2 performans sonuçları elde edilmiştir (Tucker vd., 2015).

Nafion Membran (DuPont®) en yaygın kullanılan membran türlerinden biridir ve yüksek proton iletkenliği, termo-mekanik stabilitesi ve yüksek geçirgenlik seçiciliği gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Nafion®, PTFE (politetrafloroetilen) omurgasına sahip ve sülfonik asit uç grupları sonlandırılmış yan zincirlere sahip perflorlanmış sülfonik asit (PFSA) kopolimeridir (Kusoglu vd., 2013). Nafion Membranın uç grupları hidrofilik omurga ise hidrofobik yapıdadır. Uç grupları ve omurgadaki yapı farkı membranın inert olmasını ve elektrolit olarak kullanılan halojenler veya asitler tarafından bozunmaya karşı dirençli olmasını sağlar.



Şekil 2.7. Nafion zarının yapısı (Kreutzer., 2012).

Nafion membranlar, polimer elektrolit yakıt hücreleri (PEM), güneş yakıt jeneratörleri ve akış pilleri gibi elektrokimyasal enerji cihazlarında yaygın olarak kullanılır. Akış pillerinde kullanılan nafion membranlar kimyasal, termal veya elektrokimyasal yöntemler kullanılarak etkinleştirilerek hücre performansını artırmaya odaklanmıştır (Kusoglu vd., 2013).

Cho ve diğerleri (2012), (Cho vd., 2012). hidrojen/brom akış pili üzerine yaptıkları çalışmada hidrojen-brom akış pili teknolojisinin geleneksel akış pillerinden daha yüksek performans sağlayabileceğini göstermiştir. Ancak sistemdeki hızlı performans kaybının sistemdeki artan ohmik dirençle ilişkili olduğu bulunmuş ve membranın karakteristik davranışını anlamının akış pili teknolojisini ilerletmek için en önemli faktör olduğu fark edilmiştir (Kusoglu vd., 2013).

Yeo ve Chin (1980), (Yeo vd., 1980) hidrojen brom sistemi için membran olarak kullandığı Nafion membranın artan HBr konsantrasyonu ile membrandaki HBr miktarının arttığını, genel elektrolit alımının ise azaldığını gözlemlemişlerdir (Kusoglu vd., 2013).

2.2.4. Hidrojen-Brom Akış Pili MEA

Membran elektrot düzeneği; membran, katalizör tabakası ve GDL'den oluşmaktadır. Membran; oksidasyon ve redüksiyon yarı reaksiyonlarını ayırır ve genel reaksiyonun tamamlanabilmesi için protonların geçişine izin verir. Katalizör tabakası; oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarını katalizlemektedir. GDL; hidrojenin katalizör katmanına doğrudan ve eşit şekilde geçişine izin vererek sistemin

verimliliğini artırır. İki farklı MEA montajı vardır. Birincisi katalizör tabakasının GDL'e uygulanmasının ardından membran ilavesi ikincisi ise katalizör tabakasının membrana uygulanmasının ardından GDL ilavesidir. İki farklı MEA montajında da sıcak presleme ve basınçlanma kullanılır. Sıcak presleme işlemi sırasında membran kurur ancak hidrojen-brom akış pili deneyi öncesi hem anottan hem katottan azot gazı verilerek membranın yeniden hidratlanması sağlanır.

İki farklı montaj yönteminde de en büyük zorluk membran, GDL ve katalizör katmanlarının birbirine iyi temas etmesidir. Birbirine iyi temas eden MEA bütünü hücre çalışması sırasında katalizör kullanımını en üst düzeye çıkmasını sağlar (Mehta ve Cooper., 2003).

2.2.5. Hidrojen-Brom Akış Pili Elektrotları

Elektrotlar, elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği ve elektrokimyasal işlemlerdeki anot ve katot olarak görev yaparlar. Elektrotlar, çoğu zaman iyi iletkenlik özelliğine sahip metallerden yapılır, bu da elektrik akımının taşınmasını sağlar. En yaygın elektrot malzemeleri arasında platin, altın, gümüş, bakır ve karbon bulunur. Hidrojen brom akış pili için kullanılan elektrotlar ticari SGL Carbon tarafından sağlanmaktadır. SGL Carbon (SGL Group®) elektrot özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1.SGL Carbon Çeşitleri

	SGL 25AA	SGL10AA	SGL 25BC
Kalınlık (μm)	190	390	235
Gözeneklilik	90	90	80
Hava geçirgenliği(cm^3/cm^2)	210	-	1
Teflon İçeriği (%) ağırlık)	0	0	5
Mikro gözenekli katman	Hiçbiri	Hiçbiri	Evet

SGL 25BC yapısında bulunan mikro gözenek yapı sıvı akışını engellediği için yalnızca anot elektrodu olarak kullanılabilir.

Akış pilinde kullanılan elektrotların elektrokimyasal aktivitesini artırmak ve yüzey alanını artırabilmek için elektrotlara yüzey modifikasyon işlemi uygulanmaktadır. Yüzey modifikasyonu asit modifikasyonu ve termal modifikasyon olarak gerçekleştirilebilmektedir (Cho vd., 2012).



3.MATERYAL VE METOT

3.1. Mikrodalga Destekli Poliol Sentez Yöntemi İle %20- %15 IrNi/C Katalizör Sentezi

Bu bölümde hidrojen brom akış pilinde anot kinetiğini geliştirme amaçlı gerçekleştirilen bir dizi çalışmaya yer verilmiştir. Bu çalışmada anot gözenekli aktarım katmanı olarak karbon kâğıdı 25AA ve 10AA kullanılmıştır. Karbon kağıtları yüzey modifikasyonu uygulanmıştır.

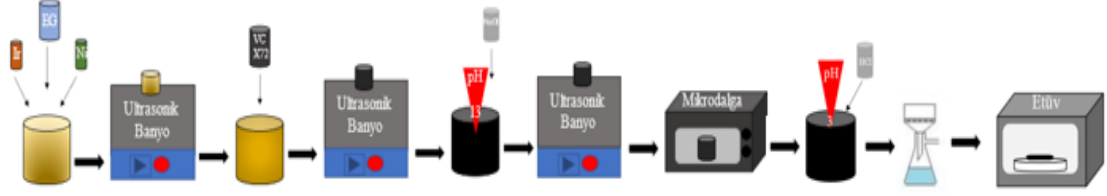
Karbon destekli iridyum nikel elektrokatalizörü sentezinde yöntem olarak hızlı bir sentez gerçekleştirilmesini sağlayan mikrodalga destekli poliol sentezi tercih edilmiştir. Metal öncüleri olan İridyum ve Nikel için $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99,9 Sigma Aldrich®), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (%99,9 Sigma Aldrich®), karbon öncüsü olarak da Vulcan-XC72 kullanılmıştır.

İridyum ve nikel oranları değiştirilerek iki farklı oranda elektrokatalizör sentezlenmiştir. %20 IrNi/C elektrokatalizöründe %10 Ir, %10 Ni %15 IrNi/C elektrokatalizöründe %5 Ir, %10 Ni bulunmaktadır.

Aşağıda bulunan metot oranları %20 IrNi/C elektrokatalizörü hazırlanma prosedürüne göre verilmiştir. %15 IrNi/C aynı prosedürle yalnızca İridyum, Nikel ve Karbon miktarları değiştirilerek hazırlanmıştır.

%20 IrNi/C Elektrokatalizörü Hazırlanma Prosedürü:

Mikrodalga destekli poliol sentezi için ilk olarak 0,15 g Ir tuzu, 0,4 g Ni tuzu ve 30mL etilken glikol (EG) bir behere ilave edildi. Ultrasonik banyoda 30 dk sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Daha sonra beherde bulunan karışıma 800 mg Vulcan XC72 ilave edildi ve 30 dk boyunca sonikasyon işlemi devam ettirildi. 1M NaOH pH'ı 13 yapmak için damla damla karışıma eklendi. pH'ı 13'e ulaşan karışım 60 dk boyunca sonike edildi. Karışım Altus marka bir mikrodalga fırında 700 W'da 1.5 dk ısıtıldı. 1 dk kapalı şekilde bekletilen karışım ardından tekrar 1.5 dk açık olacak şekilde 700 W'da ısıtıldı. Mikrodalgadan alınan karışımın pH'ını 2-4'lük bir pH aralığına getirebilmek için HCl damla damla karışıma eklendi. Elde edilen siyah sulu karışım deiyonize su ile pH nötr oluncaya kadar yıkandı ve süzüldü. Son olarak elde edilen katalizör etüv içerisinde 80°C de 10 saat boyunca kurutuldu.



Şekil 3.1. Katalizör hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi

Etüvden alınan IrNi/C katalizörü gerekli yapısal karakterizasyonlar, hidrojen-brom akış pil testleri için kullanılacaktır.

3.2. Tek Hücreli Pil Sistemleri Test Çalışması

Mikrodalga destekli poliol sentez yöntemi ile farklı oranlarda elde edilen IrNi/C katalizörünün hidrojen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarındaki performansını incelemek amacıyla H_2 -Br₂ akış pili testleri gerçekleştirilecektir.

Pil testlerinin gerçekleştirilebilmesi için birkaç adıma ihtiyaç vardır. Bu adımlar;

- Anot ve Katot Katalizörlerinin Hazırlanması
- MEA yapısının oluşturulması.
- Pil sisteminin kurulması ve testi.

3.2.1. Anot – Katot Katalizörlerinin Hazırlanması

Hidrojen-brom akış pilinde kullanılacak olan anot katalizörü Mikrodalga Destekli Poliol Sentez Yöntemi ile elde edilen %20-%15 IrNi/C kullanılırken katot katalizörü olarak ticari olarak satın alınan Tanaka katalizörü kullanılmıştır.

Hidrojen-brom akış pilinde anot elektrodu olarak Sigracet 25BC (SGL Group®), katot elektrodu olarak Sigracet 25AA (SGL Group®) ve membran olarak Dupont Nafion-212 kullanılmıştır.

Sentezlenen IrNi/C katalizörünün ve ticari tanaka katalizörünün anot ve katot elektrolarına yüklenebilmesi için katalizör mürekkebine ihtiyaç vardır. Katalizör mürekkebi, katalizörleri daha kolay kullanılabilir ve yüksek yüzey alanına sahip hale getirmek için tasarlanmıştır. Katalizör parçacıkları mürekkep içinde dağılmış ve bir

yüzey üzerine uygulanabilir durumdadır. Katalizör mürekkebi, katalizörleri ince bir tabaka halinde bir yüzeye uygulamak için kullanılır. Katalizör mürekkebi; Nafion çözeltisi (%15, IonPower), 2-Propanol (Sigma-Aldrich®) ve deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizör yükleme miktarları anot katalizörü (IrNi/C) için 0,8 mg/cm² IrNi/C, katot katalizörü için 0,4 mg/cm² ticari tanaka olarak belirlenmiştir.

IrNi/C katalizörünün anot elektroduna yüklenmesi için gerekli olan katalizör mürekkebinin hazırlanması:

Hidrojen brom akış pil testleri 5 cm² 'lik interdigitated ve akış alanında gerçekleştirilmiştir.

2,25 cm × 2,25 cm boyutlarında toplam 5 cm² 'lik anot elektrotu için gerekli olan IrNi/C miktar;

$$\frac{0,8 \text{ mg IrNi}}{\text{cm}^2} \times 2,25 \text{ cm} \times 2,25 \text{ cm} = 4,05 \frac{\text{mg IrNi}}{\text{cm}^2}$$

%20'lik IrNi/C den alınması gereken miktar;

$$4,05 \frac{\text{mg IrNi}}{\text{cm}^2} \times \frac{100 \text{ IrNi/C}}{20 \text{ IrNi/C}} = 20,25 \text{ mg IrNi/C}$$

IrNi/C ve Nafion çözeltisi arasında 1:1'lik oran için gerekli olan Nafion miktarı;

$$20,25 \text{ mg} \frac{\text{IrNi}}{\text{C}} \times \frac{1}{1} = 20,25 \text{ mg Kuru Nafion}$$

$$20,25 \times \frac{100}{15} = 135 \text{ mg Nafion}$$

1 mL Nafion çözeltisi	860 mg
x mL Nafion çözeltisi	135 mg

$$x = 0,15 \text{ mL Nafion Çözeltisi}$$

Yükleme yapılacak her bir anot elektrodu için 20,25 mg IrNi/C, 0,15 mL nafion çözeltisi, 2 mL su ve 4 mL 2-propanol kullanılmıştır. Katalizör çözeltisi 15 dakika manyetik karıştırıcıda 400 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından homojenizasyon için 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir.



Şekil 3.2. Katalizör mürekkebinin ultrasonik banyoda homojenizasyonu

Ticari tanaka (Pt/C) katalizörünün anot elektroduna yüklenmesi için gerekli olan katalizör mürekkebinin hazırlanması:

Hidrojen brom akış pil testleri 5 cm² 'lik interdigitated ve akış alanında gerçekleştirilmiştir.

2,25 cm × 2,25 cm boyutlarında toplam 5 cm² 'lik anot elektrotu için gerekli olan tanaka miktar;

$$\frac{0,4 \text{ mg Pt}}{\text{cm}^2} \times 2,25 \text{ cm} \times 2,25 \text{ cm} = 2,025 \frac{\text{mg Pt}}{\text{cm}^2}$$

%67'lik Pt/C' den alınması gereken miktar;

$$2,025 \frac{\text{mg Pt}}{\text{cm}^2} \times \frac{100 \text{ Pt/C}}{67 \text{ Pt/C}} = 3,02 \text{ mg Pt/C}$$

Pt/C ve Nafion çözeltisi arasında 3:7'lik oran için gerekli olan Nafion miktarı;

$$3,02 \text{ mg} \frac{\text{Pt}}{\text{C}} \times \frac{3}{7} = 1,30 \text{ mg Kuru Nafion}$$

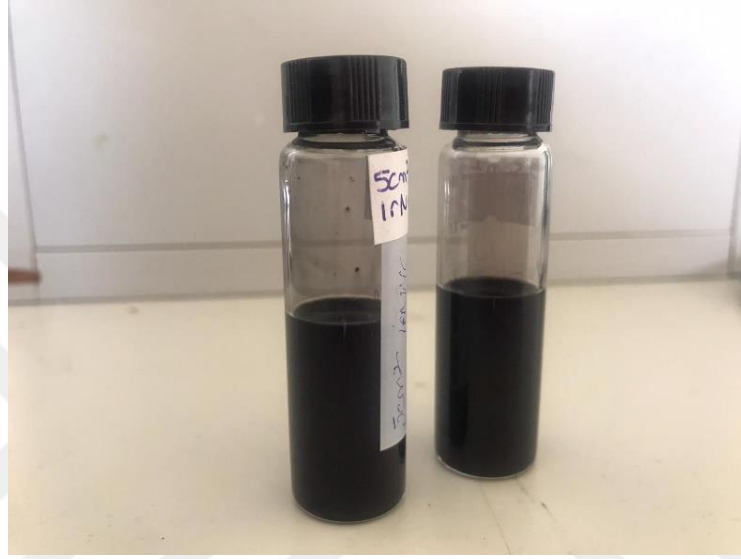
%15'lik Nafion çözeltisinden;

$$1,30 \times \frac{100}{15} = 8,6 \text{ mg Nafion}$$

1 mL Nafion çözeltisi	860 mg
x mL Nafion çözeltisi	8,6 mg

$$x = 0,01 \text{ mL Nafion Çözeltisi}$$

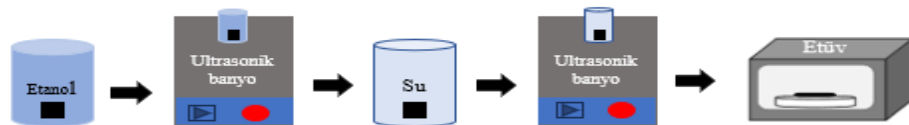
Katot katalizör mürekkebi; 3,02 mg Tanaka, 2 mL deiyonize su, 4mL 2-propanol ve 0,01 mL nafion çözeltisinden oluşur.



Şekil 3.3. Anot ve katot katalizör mürekkebi

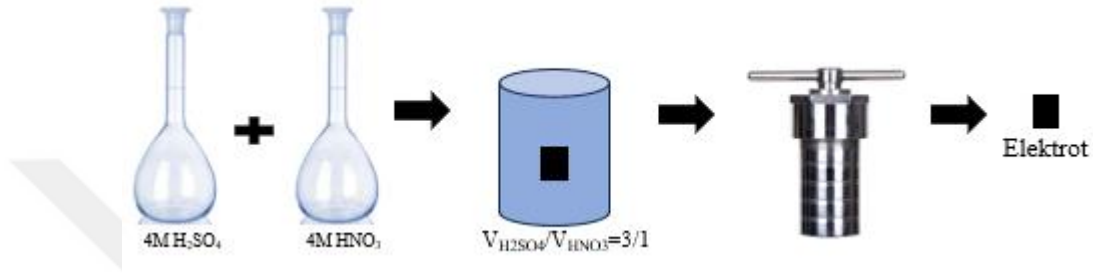
3.2.1.1. Anot – Katot Elektrot Yüzey Modifikasyonları

Hidrojen brom akış pili sisteminde anot elektrodu olarak SGL 25BC katot elektrodu olarak ise SGL 25AA kullanılmıştır. Modifikasyon olarak sırasıyla asit ve termal olarak iyileştirme gerçekleştirilmiştir. SGL 25BC ve SGL 25AA elektrotları uygun akış alanı boyutlarında (2,2cm x 2,2cm) kesilmiştir. Kesilen elektrotlar ilk olarak saflaştırma amacı ile sırasıyla susuz etanol içerisinde 30 dk boyunca ultrasonik banyoda ve 30 dk boyunca deiyonize su içerisinde sonike edilmiştir. Ultrasonik banyodan alınan elektrotlar etüvde 100°C 'de 5 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.4. Elektrot saflaştırma işlemi

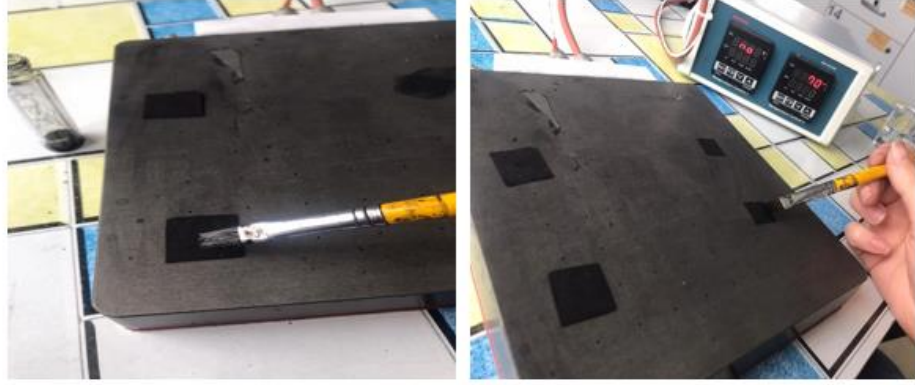
Elektrotların asit modifikasyonu işlemi için 4M H₂SO₄ (%98, Sigma-Aldrich®) ve 4M HNO₃ (%69, Sigma-Aldrich®) kullanılmıştır. Hacimleri $V_{H_2SO_4}/V_{HNO_3}=3/1$ olacak şekilde toplam 40 mL çift asit kullanılmıştır. Saflaştırılan elektrotlar teflon otoklav içerisinde bulunan çift asit ile 80°C 8 saat süre ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 8 saat sonunda otoklavdan çıkarılan elektrotlar saf su ile yıkandıktan sonra 30 dk ultrasonik banyoda saf su içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra elektrotlar 100°C 'de 5 saat süre ile kurutulmuştur.



Şekil 3.5. Asit modifikasyon işlemi

Asit ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilen elektrotlar termal modifikasyon işlemine de tabi tutulmuştur. Termal modifikasyon işlemi kuru hava ortamında 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile tüplü fırında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında bulunan sıcaklık 3°C/dk hızı ile ısıtılmıştır.

Yüzey modifikasyonuna uğrayan elektrotlar ve saf elektrotlar üzerine hazırlanan anot-katot katalizör mürekkepleri fırçalama yöntemi ile yükleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yükleme elektrotların uygun boyutlarda kesilmiş boş halinin tartımının alınması ve katalizör mürekkebi yüklendikten sonraki tartımları arasındaki fark alınarak belirlenen uygun yükleme miktarına eşit olmasıyla yapılmıştır. Yükleme işlemi sıcaklığı 70°C de olan ısı tablasında gerçekleştirilmiştir.

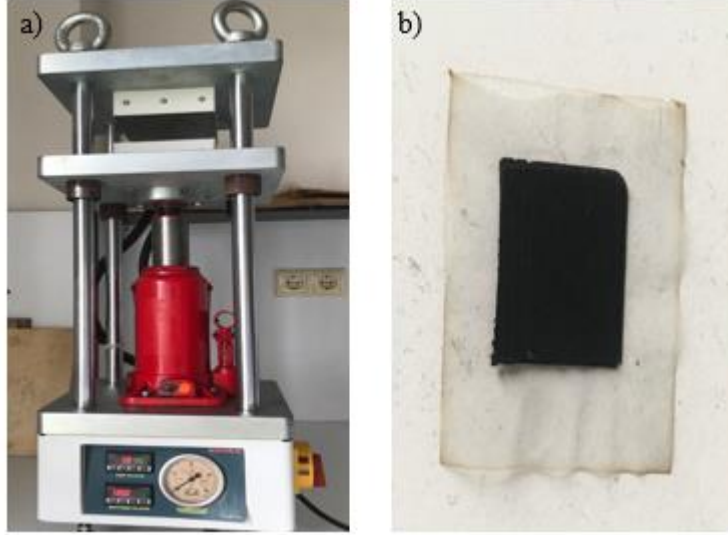


Şekil 3.6. Isıtıcı tablasınca fırça yöntemi ile katalizör yüklenmesi

3.2.2. MEA yapısının hazırlanması

Hidrojen-brom akış pilinde hidrojen gazını ve sulu bromür bölmelerini ayıran bir membran elektrot üçlüsü (MEA) kullanılır. MEA, zarın anot ve katot yüzeylerinde bulunan ince katmanlı elektrotları ayıran bir katyon (proton) değişim membranından oluşur. Hidrojen-Brom akış pili hücresinde bulunan membranın birkaç önemli işlevi vardır. Bunlar; anot ve katot elektrodunu fiziksel olarak ayırır, istenmeyen toksit bromu en aza indirir ve anot ve katot elektrotları arası proton taşınması için yol sağlar (Park et al., 2015).

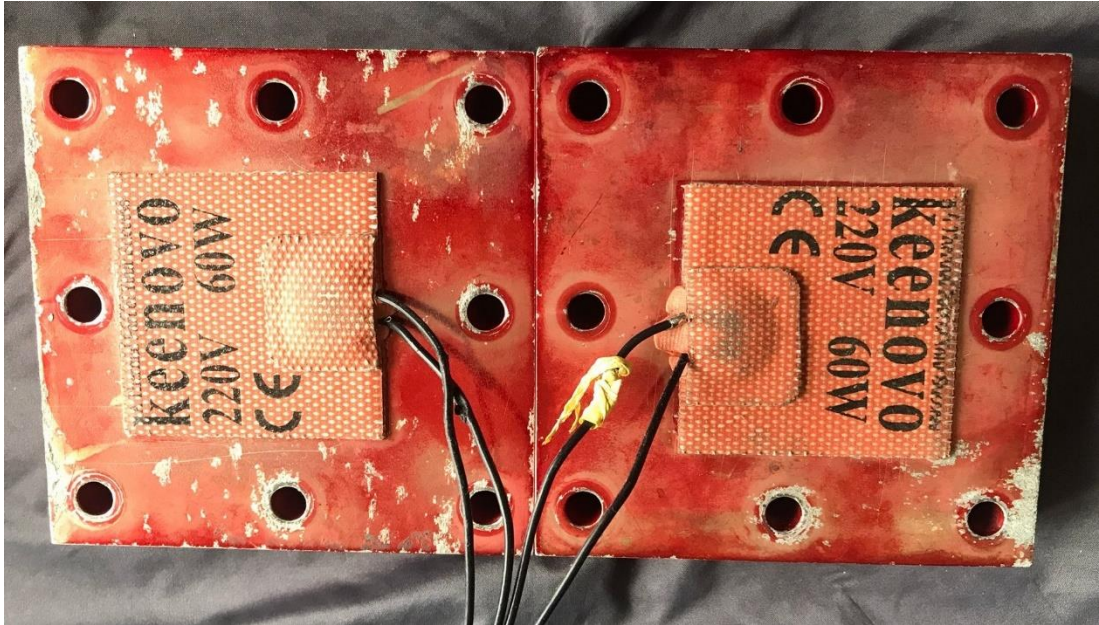
Hidrojen-Brom akış pili test sistemi için MEA hazırlanması gerekmektedir. MEA hazırlanmadan önce MEA'yı oluşturan anot-katot elektrodu ve membran uygun işlemlerden geçirilerek hazır hale getirilmelidir. Membran elektrot üçlüsü (MEA) yapısı membran ve anot- katot GDL (gaz difüzyon katmanı) tabakasının preslenmesiyle meydana gelmektedir. Ön işleme uğramış Nafion-212 membran ve katalizör yüklemesi yapılan anot ve katot GDL tabakaları sırasıyla anot GDL, membran ve katot GDL olarak üst üste yerleştirilir. Presleme işlemi Erdes HP-MEA-102 hotpress ile 135°C ve 3 bar basınç altında 3 dk süre ile gerçekleştirilmiştir.



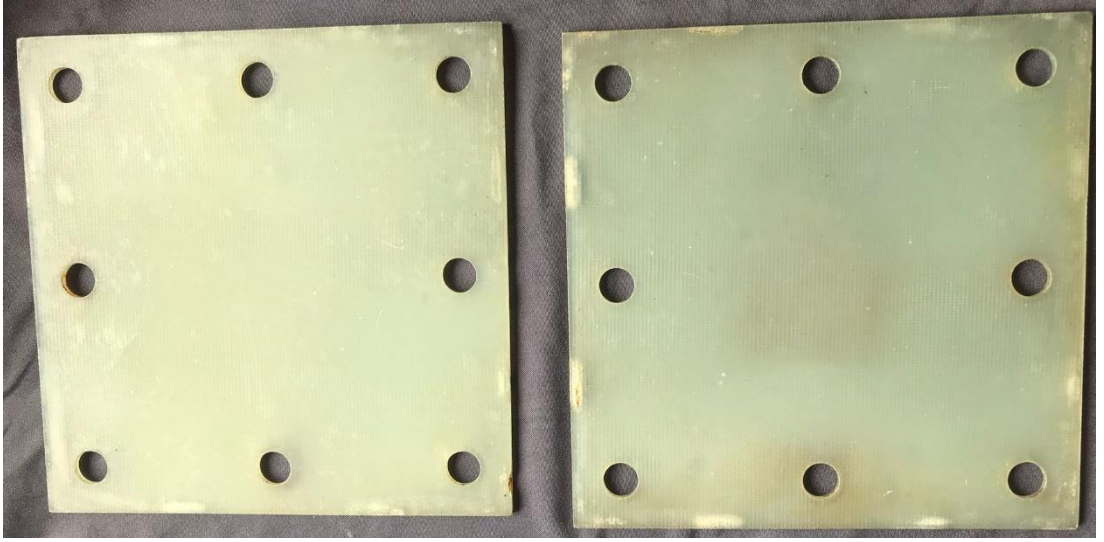
Şekil 3.7. a) Hotpress ve b) MEA yapısı

3.2.3. Hidrojen-Brom Akış Pili Testi ve Performans Ölçümleri

Hidrojen-Brom Akış pili testi için ilk önce tekli hücre oluşturulması gerekmektedir. Bu tekli hücre bileşenleri dıştan içe doğru alüminyum ısıtıcı bantlı destek plaka, sızdırmaz teflon conta (200µm), elektrolit bakır üzeri altın kaplama akım toplama plakası, akış kanalları bulunan grafit plaka, gaz difüzyon katmanı ve MEA olacak şekilde birleştirilerek torkmetre ile sıkıştırılmıştır.



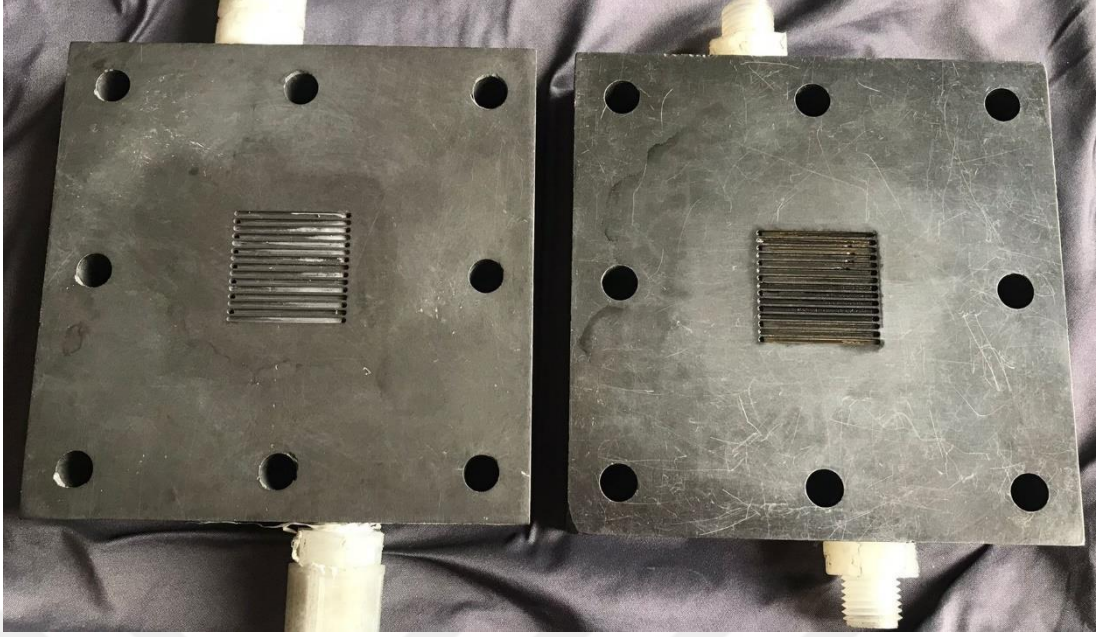
Şekil 3.8. Alüminyum ısıtıcı bantlı destek plaka



Şekil 3.9.Sızdırmaz teflon conta

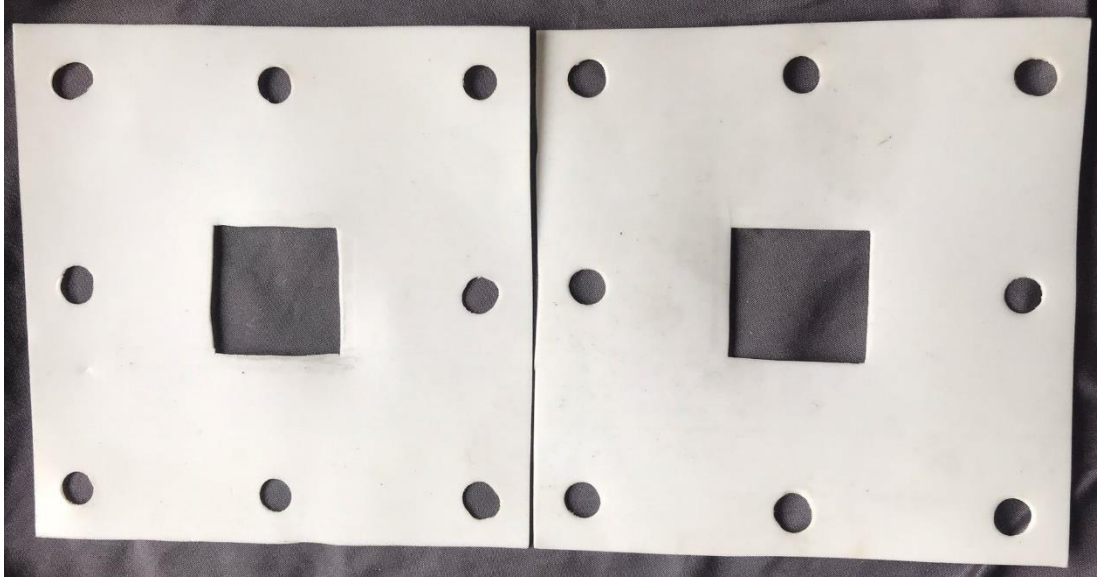


Şekil 3.10.Elektrolit bakır



Şekil 3.11. Akış kanalları bulunan grafit plakalar

Bipolar akış plakaları, Omio X8-2200 marka CNC cihazı ile laboratuvarımız bünyesinde üretilmiştir. Üretilen bipolar plakalar 5cm^2 aktif alana ve interdigitated (geçirimli) akış geometrisine sahiptir.



Şekil 3.12. Gaz difüzyon tabakası

Sırası ile dizilen pil ekipmanları teflon bantla sarmalanmış 8 adet conta ile birleştirildi. Birleştirilen pil torkmetre ile 4.5 N/m ile sıkıştırılmıştır.



Şekil 3.13. Teflon bant ile sarmalanmış conta



Şekil 3.14. Hidrojen-Brom tekli pil hücresi

Birleştirilen tekli pil hücresinin anot- katot giriş ve çıkışlarına bromdan etkilenmemesi için teflon bağlantı elemanları takılmıştır.

3.2.3.1. Hidrojen-Brom Akış Pil Deşarj Testi

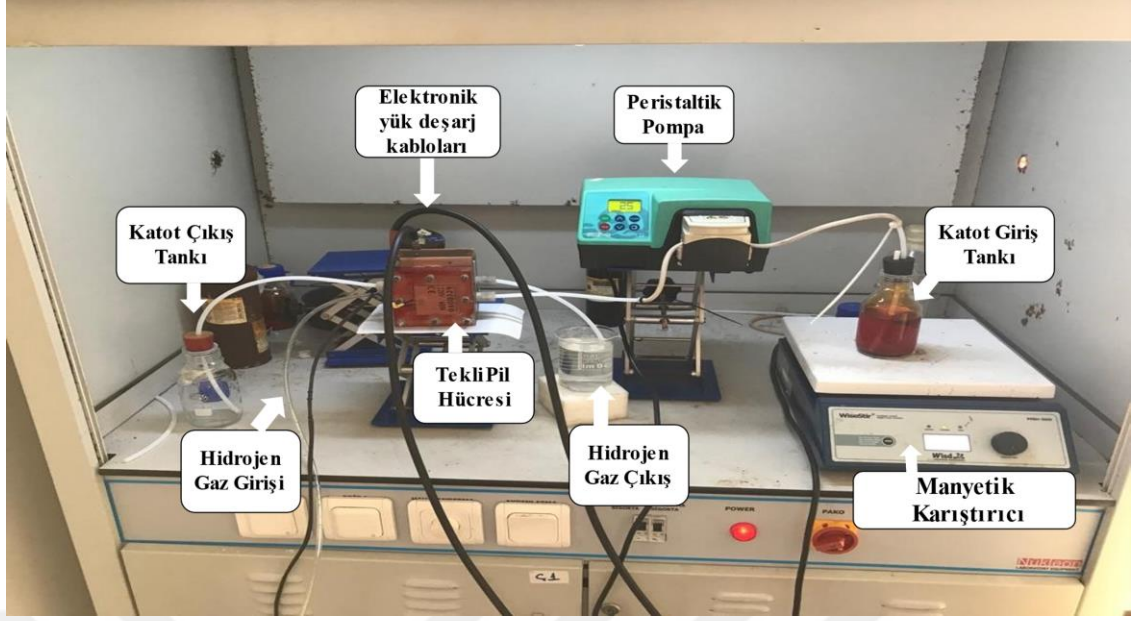
Hidrojen brom akış pili deşarj modunda iken anot bölmesinde H_2 gazı depolanır ve elektrokimyasal reaksiyonda kullanılmak üzere anoda beslenir. Katot bölmesinde ise bromin çözeltisi depolanır ve elektrokimyasal reaksiyona girmesi için katoda beslenir. Deşarj süreci sırasında hidrojen gazı anot elektroduna gelir ve hidrojeni H^+ protonlarına ayırıştırırken elektronları serbest bırakır. Aynı zamanda katot elektrolitinde bulunan bromin çözeltisi H^+ ile reaksiyona girer ve hidrojen bromür (HBr) oluşur. Bu reaksiyonlar sırasında elektronlarda katoda alınır ve elektrik enerjisi

üretir. Deşarj süreci boyunca hidrojen gazı tükenirken, bromin çözeltisi hidrojen bromide dönüşür. Bu döngü, depolanan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar.

Deşarj süreci için katot elektroliti olarak 1M 100 mL Brom (%99 Br₂, Merck®), ve 1 M 100 mL hidrojen bromür (%47 HBr, Merck®) hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit cam bir laboratuvar şişesine yerleştirilmiştir ve peristaltik pompa yardımı ile 25 mL/dk akış hızı ile hücreye ulaşması sağlanmıştır. Anot elektroliti olarak ise H₂ gazı 3 bar basınçta 0,3 L/dk akış hızı ile pil hücresine gönderilmiştir. Sistemde brom korozyonuna dayanıklı teflon borular ve peristaltik pompaya uygun RSPRO (6,4x3,2mm) santopren hortum kullanılmıştır.



Şekil 3.15. Hidrojen-Brom akış pil deşarj sistemi, elektronik yük ve gazlar

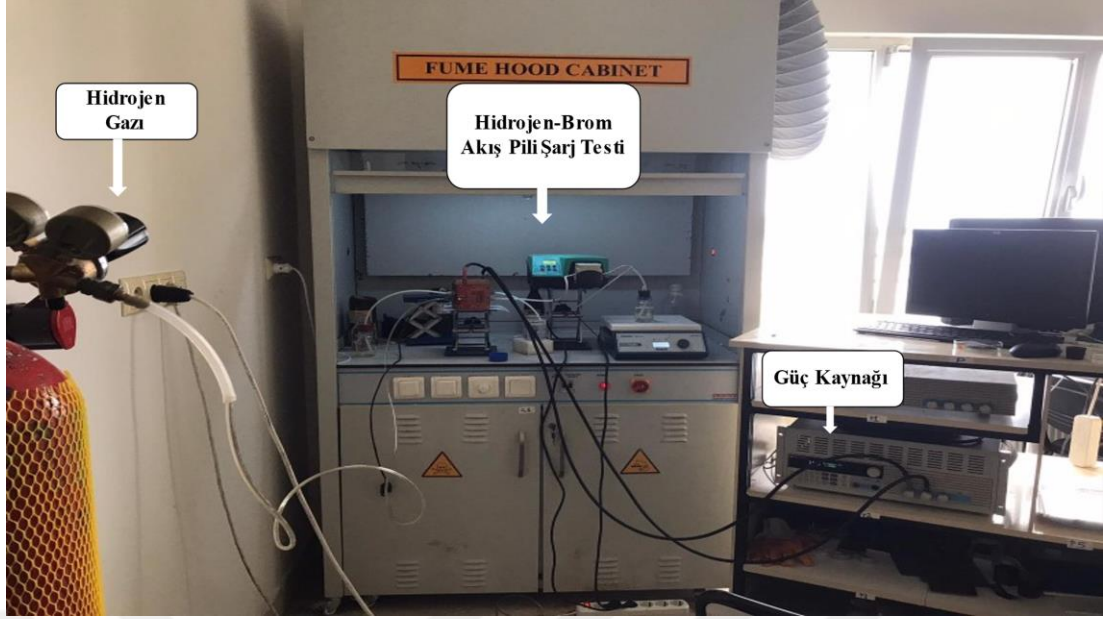


Şekil 3.16. Hidrojen-Brom akış pili deşarj sistemi

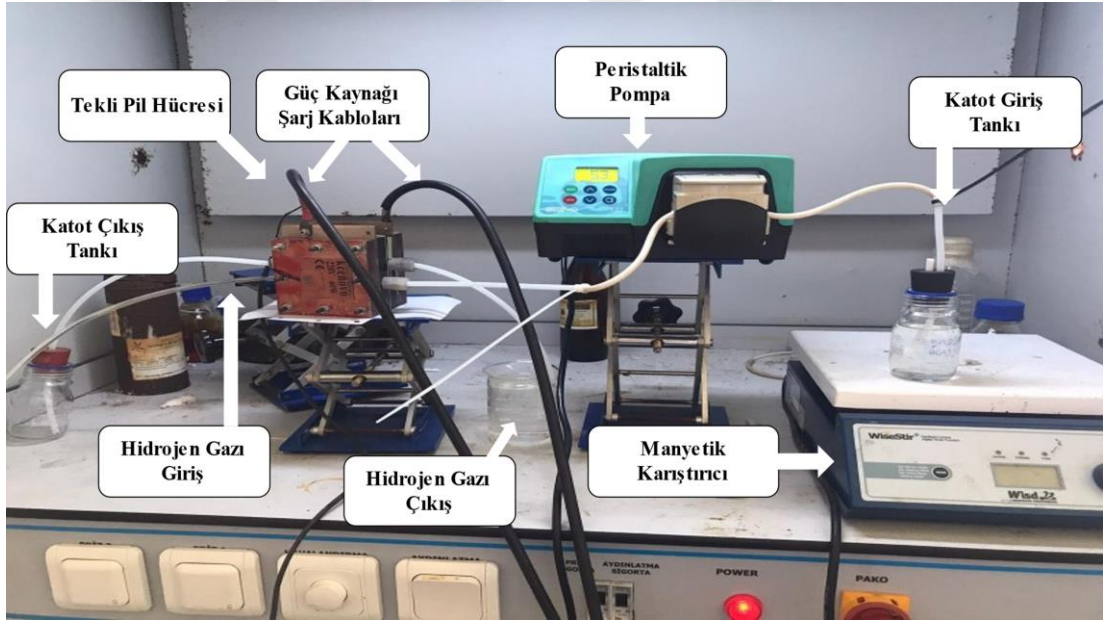
3.2.3.2. Hidrojen-Brom Akış Pil Şarj Testi

Hidrojen-Brom akış pili şarj işlemi, pilin ilin enerji depolama kapasitesini yeniden doldurmak için kullanılan süreçtir. Şarj işlemine gerçekleştirilmeden önce, pilin tamamen boşaltılması gerekmektedir. Şarj süreci sırasında hidrojen gazı, anot elektrodunda oksidasyona uğrar ve hidrojen iyonlarına (H^+) dönüşürken elektronları da serbest bırakır. Aynı zamanda, katot elektrodundaki bromin gazı hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girer ve hidrojen bromür (HBr) çözeltisini oluşturarak elektronları alır. Şarj işlemi boyunca, hidrojen gazı ve bromin çözeltisi enerjiyi kimyasal formda depolar. Hidrojen gazının oksidasyonu ve bromin gazının indirgenmesi sürecinde, kimyasal enerji depolanır. Şarj işlemi, pilin istenilen enerji depolama seviyesine ulaştığında tamamlanır. Şarj işleminde katot elektrolit giriş ve çıkışında renk değişiminin meydana gelmesi beklenir.

Şarj süreci için katot elektroliti olarak 1 M 100 mL hidrojen bromür (%47 HBr, Merck®) hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit cam bir laboratuvar şişesine yerleştirilmiştir ve peristaltik pompa yardımı ile 25 mL/dk akış hızı ile hücreye ulaşması sağlanmıştır. Anot elektroliti olarak ise H_2 gazı 3 pil hücresine gönderilmiştir.



Şekil 3.17. Hidrojen-Brom akış pili şarj sistemi, güç kaynağı ve gazlar



Şekil 3.18. Hidrojen-Brom akış pili şarj sistemi

Tüm pil testleri EDSAG (Enerji Dönüşüm Sistemleri Araştırma Grubu) laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Pilin şarj ve deşarj testleri Maynuo marka M8871 model güç kaynağı ve Maynuo marka M9714 model elektronik yük cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm pil testlerinde anot katalizörü olarak sentezlenen IrNi/C katalizörü, katot katalizörü olarak ise ticari Tanaka katalizörü kullanılmıştır.

3.3. Karakterizasyonlar

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen IrNi/C katalizörünün XRD, BET, ICP-MS XPS, SEM, TGA gibi yapısal karakterizasyonları incelenmiştir.

XRD, genellikle kristal yapıları analiz etmek, kristal yapının atomik düzenlenmesini belirlemek ve kristal yapıları karakterize etmek için kullanılır. Bu cihazlar, genellikle X-ışınlarından oluşan bir demetin kristal örneği üzerinden geçtiği ve difraksiyon deseninin bir dedektör tarafından kaydedildiği bir düzene sahiptir. Sentezlenen IrNi/C katalizörüne X-ışınları gönderilerek difraksiyon oluşur. Oluşan difraksiyon deseni katalizörün atomik düzenlenmesi hakkında bilgi verir.

BET, bir gazın bir malzemenin yüzeyine adsorbe olma sürecini inceler. Gazın konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon izotermine analizine dayanır. İzoterm, gazın malzeme yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgili bilgi sağlayan bir grafikdir. BET teorisi, bu izoterm verilerini kullanarak malzemenin yüzey alanını hesaplar. Sentezlenen katalizörün yüzey alanı, gözenek boyutunu ve gözenek dağılımı hakkında bilgi verir.

ICP-MS, numunedeki elementlerin iz element konsantrasyonlarını belirlemek için bir plazma kaynağı ve kütle spektrometresini birleştirir. İlk adımda, numune asidik bir ortamda çözülür ve sonrasında bu çözelti ICP'ya (indüktif eşleşmiş plazma) enjekte edilir. ICP, yüksek sıcaklıklarda iyonize edilmiş bir gaz halidir. ICP-MS'de numunedeki elementler iyonize edilir ve yüksek sıcaklıkta atomik duruma dönüşür. Bu atomlar, plazma içerisinde yüksek enerjili elektronlar tarafından uyarılır ve daha sonra karakteristik emisyon spektrumları yayarak, yani ışımaya yaparak enerjiyi salarlar. ICP-MS'de oluşan bu iyonlar ve atomlar, ardından kütle spektrometresine yönlendirilir. Kütle spektrometresi, iyonları hızlarına ve kütle-şarj oranlarına göre ayırır ve detektörler tarafından algılanır. Bu sayede, her bir iz elementin kütle-şarj oranı belirlenir ve onların konsantrasyonları tespit edilir. IC-MS analiz yöntemi ile katalizörün yapısında bulunan elementlerin niteliksel ve niceliksel bilgisini verir.

SEM, yüzeylerin yüksek çözünürlükte görüntülenmesi için kullanılan bir elektron mikroskobu türüdür. SEM, elektron demetini numunenin etkisini taramalı olarak gönderir ve numuneden saçılan veya yansıyan elektronları algı görüntüleyerek oluşturur. SEM, yüzey üzerinde yüzey topografisi, morfoloji, koridor bilgileri ve bulunduğu hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Yüksek çözünürlükte görüntüler elde ederek

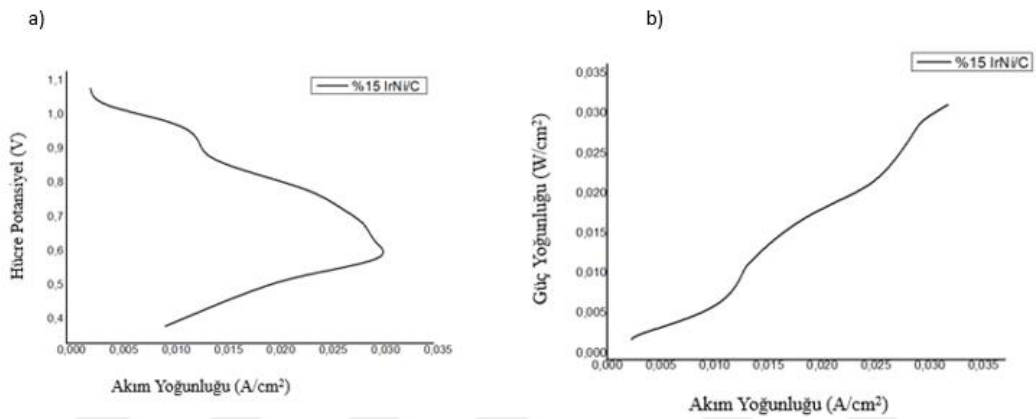
mikro görüntüyü incelemene olanaklarını ayırt eder. SEM ayrıca, mikroskopik özelliklerinin analizine ek olarak enerji yayılımı spektroskopisi (EDS) veya elektron çıkışının spektroskopisi (EBSD) gibi analitik tekniklerle katalizörün elementel veya kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir (Ateş., 2018).

XPS, yüzey analizi için kullanılan bir yöntemdir. XPS, bir numunenin yüzeyine odaklanır ve numuneye enerjik X-ışınları gönderir. X-ışınları numunenin yüzeyindeki atomları etkiler ve bu atomlardan fotoelektronlar çıkarır. Fotoelektronlar, numunenin yüzeyinden yayılarak toplanır ve enerjileri ölçülür. XPS, çıkan fotoelektronların enerjilerini analiz eder. Fotoelektronların enerjileri, çıktıkları atomların kimyasal bağlanma durumlarına ve elektronik yapılarına bağlıdır. Bu sayede, XPS analiziyle numunedeki elementlerin hangi kimyasal bağlarla bağlandığı, hangi oksidasyon durumunda oldukları ve yüzey bileşimleri belirlenebilir. XPS analizi ile IrNi/C katalizörünün kimyasal bileşimini ve elektronik durumu hakkında bilgi vermektedir (Dağlıoğlu ve Yılmaz., 2018).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

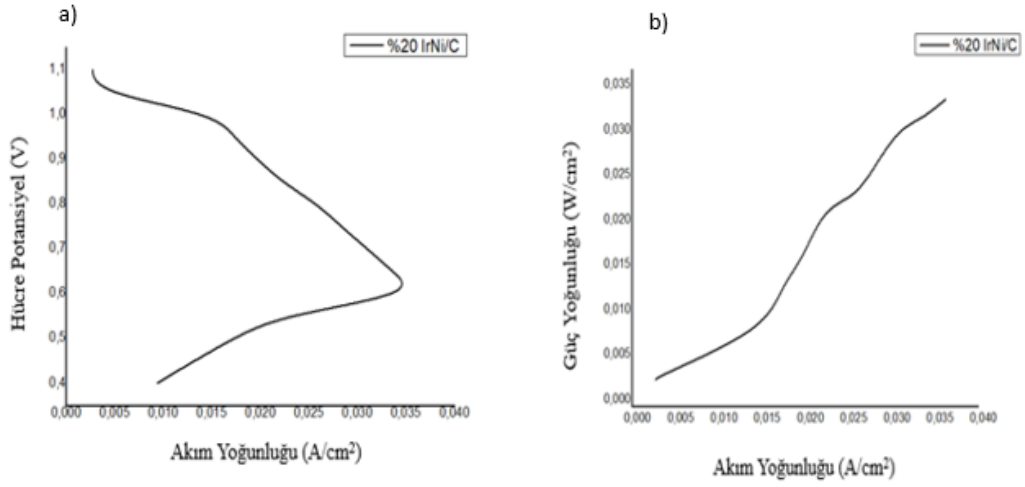
4.1. IrNi/C Katalizörüne Ait H₂-Br₂ Akış Pili Deşarj Performans Test Sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen %15'lik IrNi/C katalizörünün deşarj modda performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testleri sonucunda %15 IrNi/C katalizörünün voltaj-akım yoğunluğu ve güç-akım yoğunluğu grafiği Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



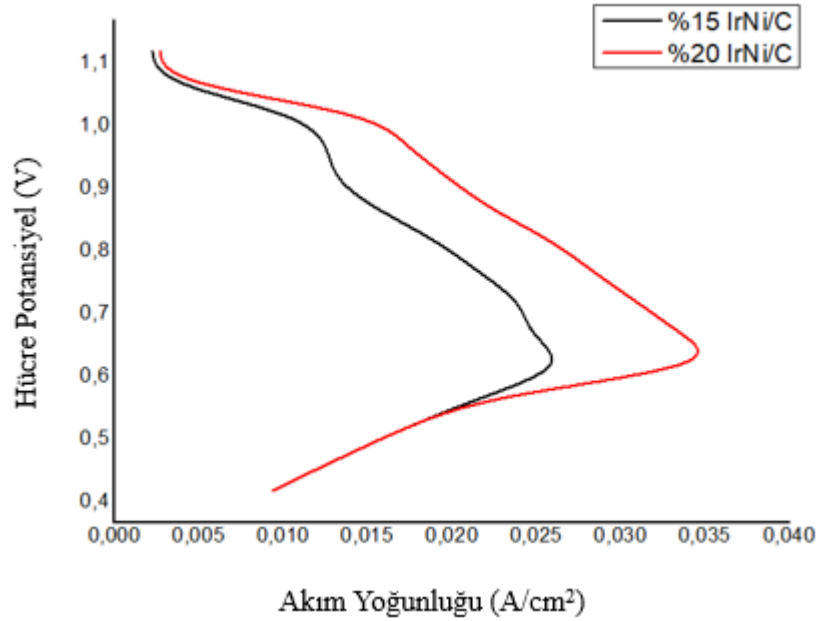
Şekil 4.1. a) %15 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili voltaj-akım yoğunluğu b) %15 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili güç-akım yoğunluğu grafiği

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen %20'lik IrNi/C katalizörünün deşarj modda hidrojen brom akış pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojen-brom akış pili testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



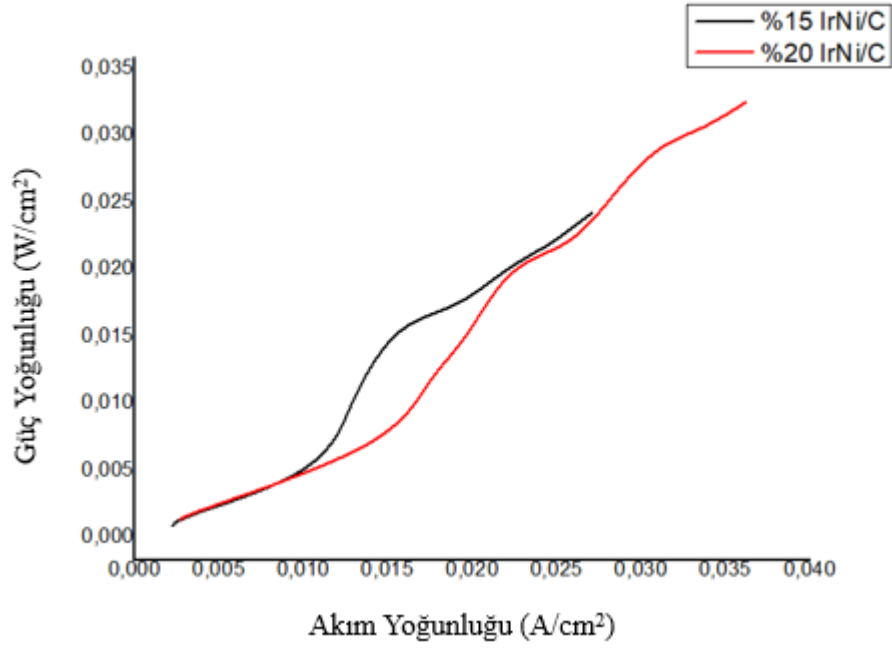
Şekil 4.2. a) %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili voltaj-akım yoğunluğu grafiği b) %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği

%15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında %15'lik IrNi/C'nun %20'lik IrNi/C'ye göre daha düşük performans gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. %15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili polarizasyon eğrisi

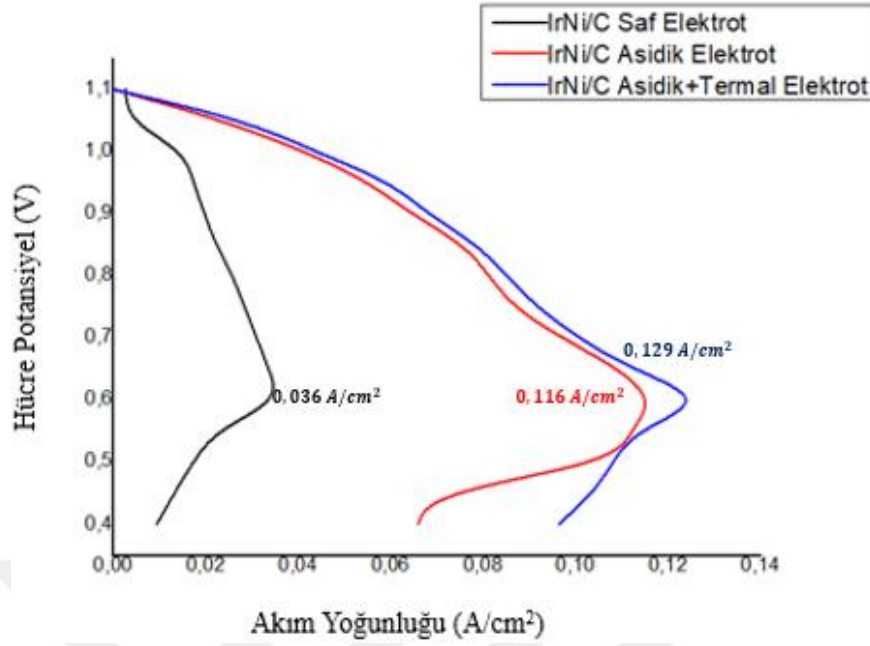
Farklı oranlarda sentezlenen IrNi/C katalizörlerinin güç eğrisi Şekil 4.4'de gösterilmektedir. %15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün güç yoğunlukları sırasıyla 0,025 W/cm² , 0,034 W/cm² 'dir.



Şekil 4.4. %15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği

Elde edilen grafikler sonucunda %20 IrNi/C katalizörü en iyi güç ve performansı göstermiş olup diğer tüm yapısal karakterizasyonlar sentezlenen %20 IrNi/C katalizörü için gerçekleştirilmiştir.

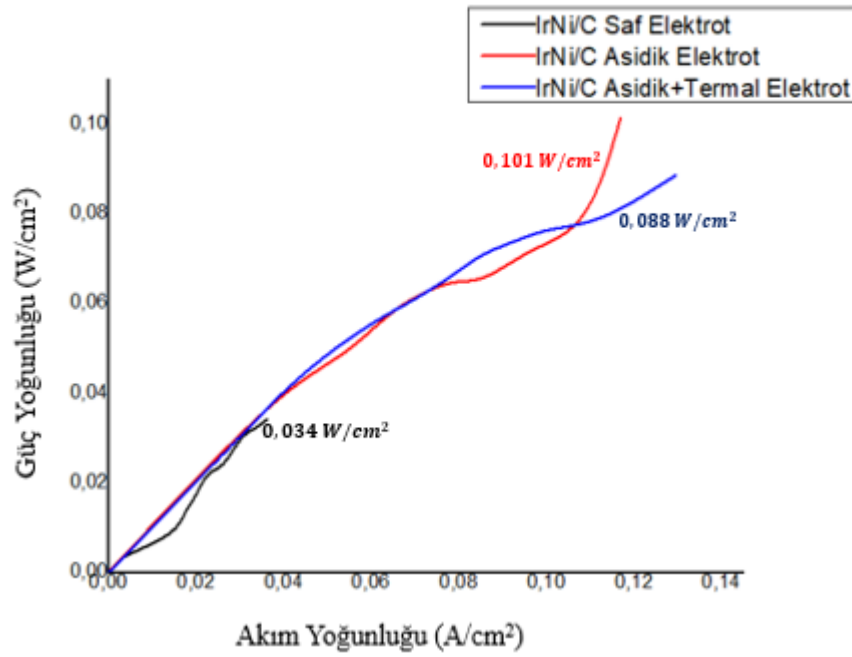
Hidrojen-brom akış pilinde kullanılan elektrotlar sistem iyileştirmeleri için yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrı ayrı saf elektrot, asidik elektrot ve asidik+termal elektrot olarak üç ayrı pil testi gerçekleştirilmiştir. 3 farklı elektrotla gerçekleştirilen pil testi sonuçları Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. IrNi/C katalizörünün farklı elektrotlarda hidrojen-brom akış pili voltaj-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.5'deki grafik incelendiğinde hidrojen-brom akış pil testinde IrNi/C katalizörü varlığında saflaştırılmış modifikasyon uygulanmamış elektrodun düşük akım yoğunluğu ($0,036 \text{ A/cm}^2$) elde ettiği asidik modifikasyonda bu akım yoğunluğunun arttığı ($0,11 \text{ A/cm}^2$) ve asidik+termal modifikasyon uygulanan elektrotun en yüksek akım yoğunluğu ($0,129 \text{ A/cm}^2$) gösterdiği gözlemlenmiştir.

Şekil 4.6'da hidrojen-brom akış pil testine ait güç-akım yoğunluğu grafiği verilmiştir. Asidik+termal modifikasyona uğrayan elektrotun IrNi/C katalizörü varlığında en yüksek güç yoğunluğuna $0,08 \text{ W/cm}^2$ ulaştığı gözlemlenmiştir.



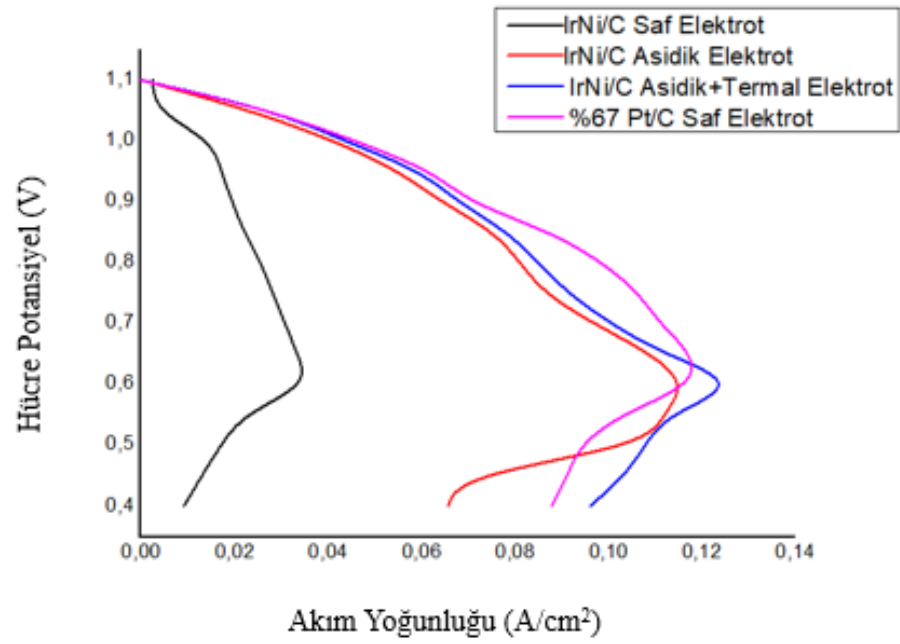
Şekil 4.6. IrNi/C katalizörünün farklı elektrotlarda hidrojen-brom akış pili güç-akım yoğunluğu grafiği

Grafikler sonucunda katalizör yüklü elektrotlardan elde edilen maksimum akım-güç yoğunluğu sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. IrNi/C katalizörünün farklı elektrotlarda hidrojen-brom akış pili maksimum akım-güç yoğunluğu sonuçları

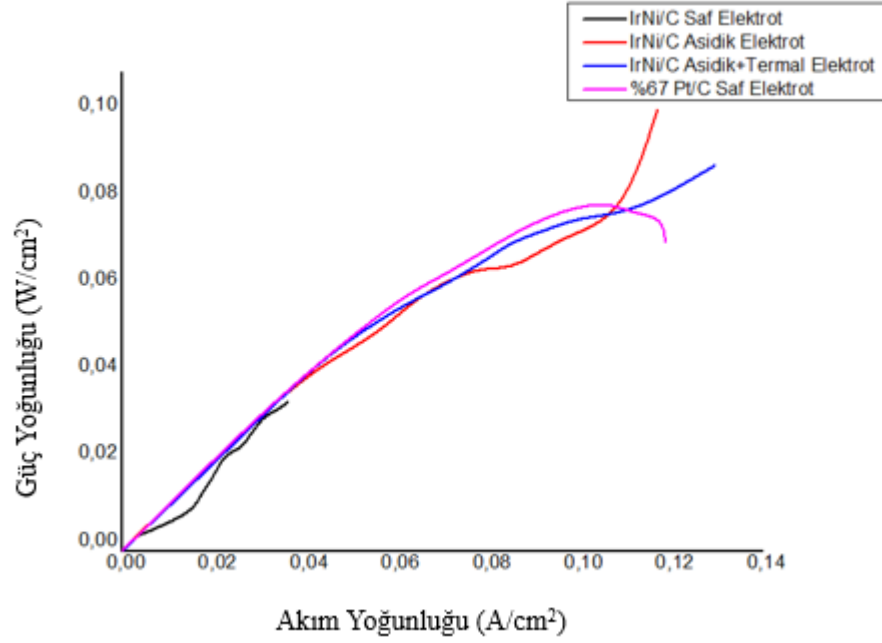
İrNi/C Katalizörü Yüklü Elektrot Çeşitleri	Akım Yoğunluğu	Güç Yoğunluğu
Modifiye Edilmemiş Saf Elektrot	0,036 A/cm ²	0,034 W/ cm ²
Asidik Modifikasyona Uğramış Elektrot	0,116 A/cm ²	0,101 W/ cm ²
Asidik+Termal Modifikasyona Uğramış Elektrot	0,129 A/cm ²	0,088 W/ cm ²

Ticari olarak hidrojen-brom akış pilinde kullanılan Tanaka (%67 Pt/C) katalizörü ile sentezlenen IrNi/C katalizörü ve modifikasyona uğrayan elektrot yapıları karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Tanaka katalizörü ve IrNi/C katalizörünün voltaj-akım yoğunluğu grafiği

Asidik+termal elektrot ile gerçekleştirilen hidrojen-brom akış pil testi saf elektrot ve asidik elektrot ile gerçekleştirilen pil testine göre daha yüksek akım yoğunluğu göstermiştir. Saf elektrota yüklenen %67 Pt/C (Tanaka) katalizörü, IrNi/C katalizörü yüklü olan saf elektrot ve asidik elektroda göre daha yüksek akım yoğunluğu göstermiştir. IrNi/C katalizörü yüklenmiş asidik+termal elektrot ise %67 Pt/C saf elektrottan daha yüksek akım yoğunluğu göstermiştir. %67 Pt/C (Tanaka) saf elektrot 0,118 A/cm² akım yoğunluğuna sahip iken asidik+termal elektrotrata sahip IrNi/C katalizörü 0,129 A/cm² akım yoğunluğuna sahiptir.



Şekil 4.8. Tanaka katalizörü ve IrNi/C katalizörünün güç-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.8 grafiği incelendiğinde IrNi/C saf elektrodu ile düşük güç yoğunluğu elde edilirken, asidik ve termal modifikasyona uğramış elektrodun yüksek güç yoğunluğu elde ettiği gözlemlenmiştir. %67 Pt/C saf elektrodun ise IrNi/C katalizörüne sahip modifikasyona uğramış elektrotlardan daha düşük güç yoğunluğu elde edilmiştir. Grafikler sonucunda maksimum akım-güç yoğunlukları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. IrNi/C katalizörünün farklı katalizörü ve elektrotlarda hidrojen-brom akış pilinde elde edilen maksimum akım-güç yoğunluğu sonuçları

Katalizör ve Elektrot	Akım Yoğunluğu	Güç Yoğunluğu
%20 IrNi/C-Modifiye Edilmemiş Saf Elektrot	0,0361 A/cm ²	0,0341 W/cm ²
%20 IrNi/C-Asidik Elektrot	0,1169 A/cm ²	0,1013 W/cm ²
%20 IrNi/C-Asidik+Termal Elektrot	0,1294 A/cm ²	0,0885 W/cm ²
%67 Pt/C (Tanaka)-Modifiye Edilmemiş Elektrot	0,1186 A/cm ²	0,0710 W/cm ²

Karşılaştırılan ve elde edilen tüm veriler sonucunda ticari tanaka katalizörüne alternatif olarak sentezlenen ve iyileştirmeleri yapılan katalizör ve elektrotlar sonucunda yeniden test edilen hidrojen-brom akış pilinde mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen %20 IrNi/C katalizörü modifiye edilmiştir elektrotlar üzerine

yüklendiğinde %67 Pt/C katalizöründen daha yüksek akım-güç yoğunluğu elde edilmiştir.

4.2. IrNi/C Katalizörüne Ait H₂-Br₂ Akış Pili Şarj Performans Test Sonuçları

Modifiye edilmiş anot elektrodunda yüklü %20 IrNi/C katalizörünün şarj performans test sonuçları gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda asidik ve termal modifikasyona uğrayan elektrot IrNi/C katalizörü varlığında 0,2 sabit akımda 1,2260 V potansiyeline ve 0,2464 W güç değerine ulaşılmıştır. Şarj işlemi sırasında gerçekleşen renk değişimi ise Şekil 4.9'da gösterilmektedir.

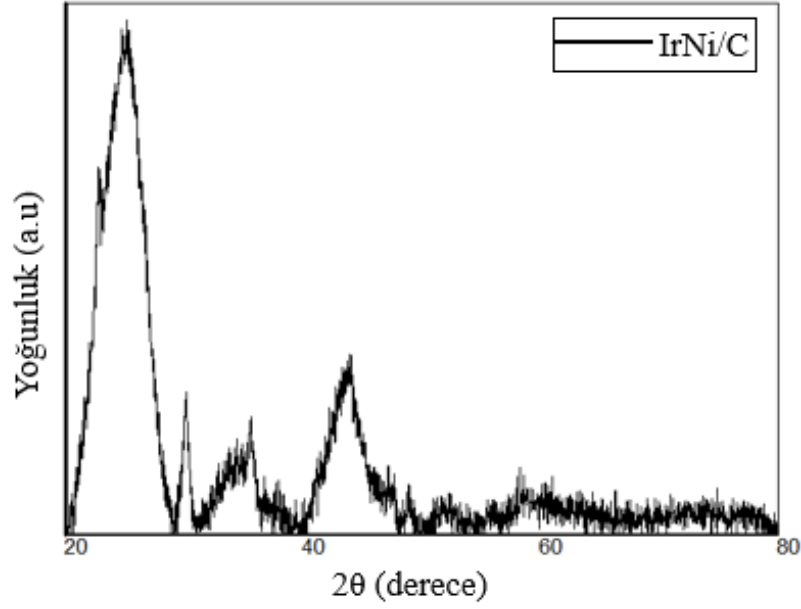


Şekil 4.9. Yüzey modifikasyonuna uğrayan elektrot IrNi/C katalizörü varlığında hidrojen-brom akış pili şarj sırasında gerçekleşen renk değişimi

4.4. IrNi/C Katalizörüne Ait XRD Sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen %20 IrNi/C katalizörüne ait XRD deseni Şekil 4.6' da verilmiştir. $2\theta=25^\circ$ deki tepe noktası katalizörde destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan XC-72 yapısının (0 0 2) düzlemine karşılık gelmektedir. Ir nanoparçacıklarının XRD desenleri, (111), (200), (220) ve (311)'e karşılık gelen $2\theta = 46.5^\circ$ deki tepe noktası iridyum yapısının (2 0 0) düzlemine karşılık gelir. $2\theta = 44.56^\circ$ deki tepe noktası nikel yapısının (2 0 0) düzlemine karşı

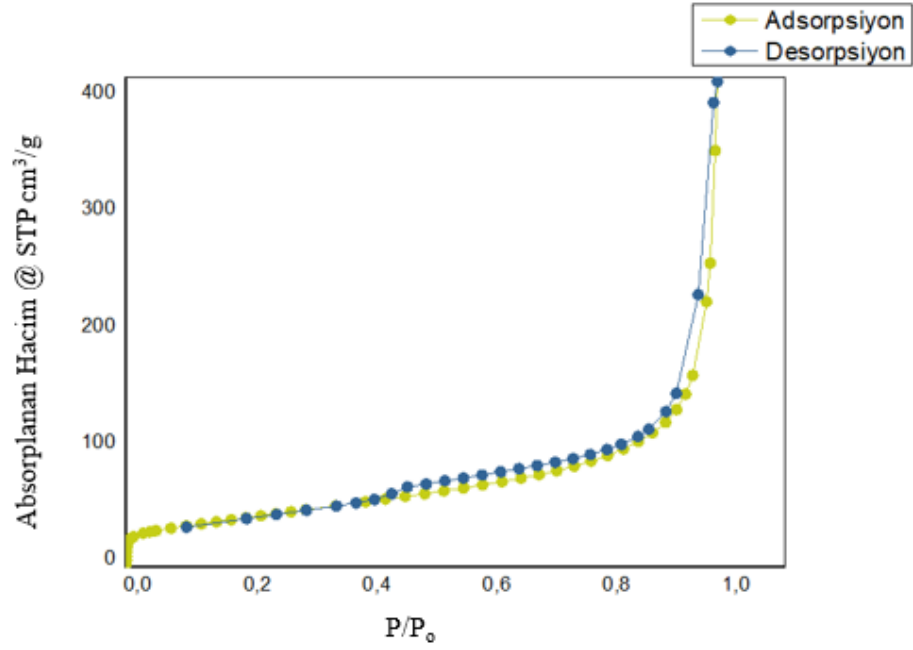
gelmektedir. İridyum ve nikel tepe noktalarının aynı düzlemde bulunması iridyum-nikel yapısının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. %20'lik IrNi/C katalizörünün XRD deseni

4.5. IrNi/C Katalizörüne Ait BET Sonuçları

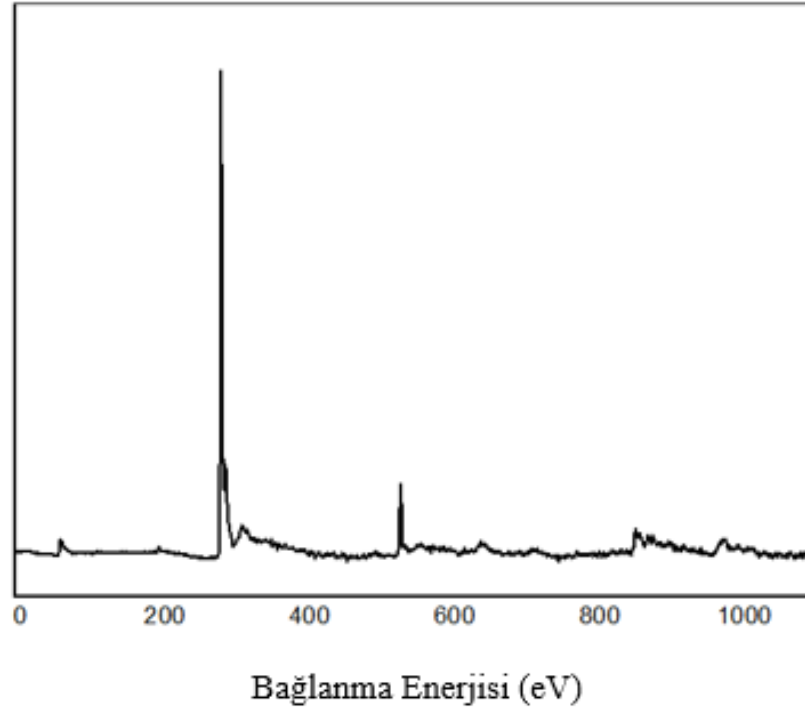
IrNi/C katalizörüne ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.7'de gösterilmektedir. IUPAC izoterm sınıflandırılmasına göre elde edilen izoterm IV. tip adsorpsiyon izotermine denk gelmektedir. IV. tip adsorpsiyon izotermi mezogözeneklerde meydana gelmektedir. Basıncın yükselmesi ile birlikte desorpsiyon meydana gelmekte ve histerezis oluşumu gözlenmektedir. Sentezlenen katalizörlerde histerezisin de yaklaşık 0,46 kısmi basınçta başladığı 0,91'e kadar devam ettiği görülmüştür.



Şekil 4.11. %20'lik IrNi/C katalizörünün BET izotermi

4.6. IrNi/C Katalizörüne Ait XPS Sonuçları

Sentezlenen IrNi/C katalizörünün XPS spektrumu Şekil 4.8'de verilmiştir. XPS spektrumunda 62eV'de görülen Ir4f_{7/2} piki katalizörün metallerinden biri olan İridyum metali yapısına denk gelmektedir. 284eV'de görülen pik IrNi/C katalizörünün destek maddesi olan karbon yapının C1s pikidir. 532eV'de görülen hafif pik yüzeye bağlı oksijen gruplarından kaynaklanan O1s pikidir. 856 eV 'de görülen Ni2p_{3/2} piki katalizöre ait nikel geçiş metalinin pikidir.



Şekil 4.12. %20'lik IrNi/C katalizörünün XPS spektrumu

4.7. IrNi/C Katalizörüne Ait ICP-MS Sonuçları

IrNi/C katalizörünün ICP-MS sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Elde edilen IrNi/C katalizörünün ICP-MS sonuçları incelendiğinde iki farklı oranda (%20 ve %15) sentezlenen katalizörün metal oranları %15'lik IrNi/C'da %9,60 nikel %4,35 iridyum %20'lik IrNi/C katalizöründe %8,80 iridyum ve %9,2 nikel metali bulunmuştur. Bu oranlar sentezlenen %20 IrNi/C katalizörünün oranından düşüktür. Bu durum katalizörün yapısını olumsuz etkilemektedir.

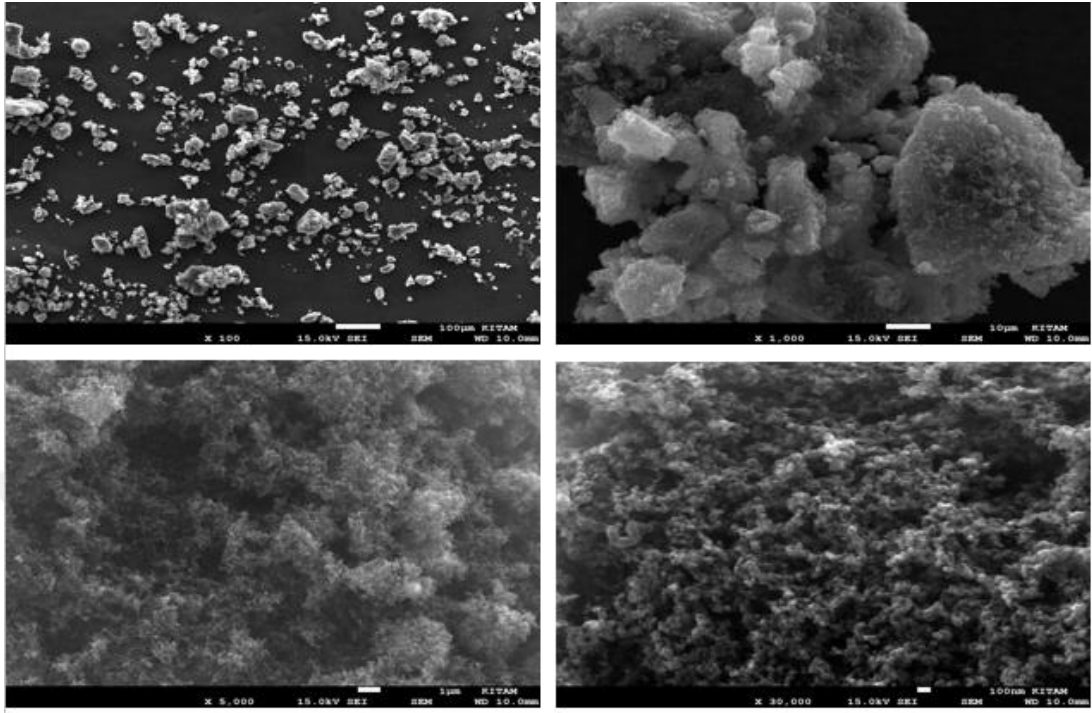
Tablo 4.3. IrNi/C katalizörü ICP-MS sonuçları

Katalizör	%15 IrNi/C	%20 IrNi/C
Ir Oran	%4,35	%8,80
Ni Oran	%9,60	%9,20

4.8. IrNi/C Katalizörüne Ait SEM Sonuçları

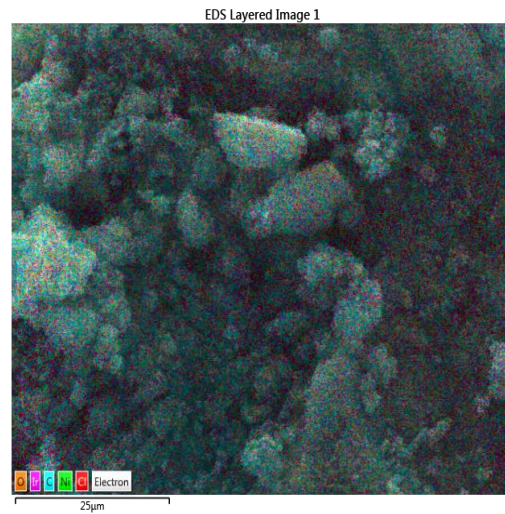
IrNi/C katalizörünün SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen katalizör yapısını oluşturan iridyum, nikel metalinin ve karbon destek malzemesinin yapıdaki görünümü Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Farklı büyütme görüntülerinden elde edilen

sonuçlara göre metallerin ve karbon nanoparçacıklarının bazı bölgelerde öbeklenme oluşturduğu ancak genel görüntüde düzgün bir yayılım gözlemlenmiştir.



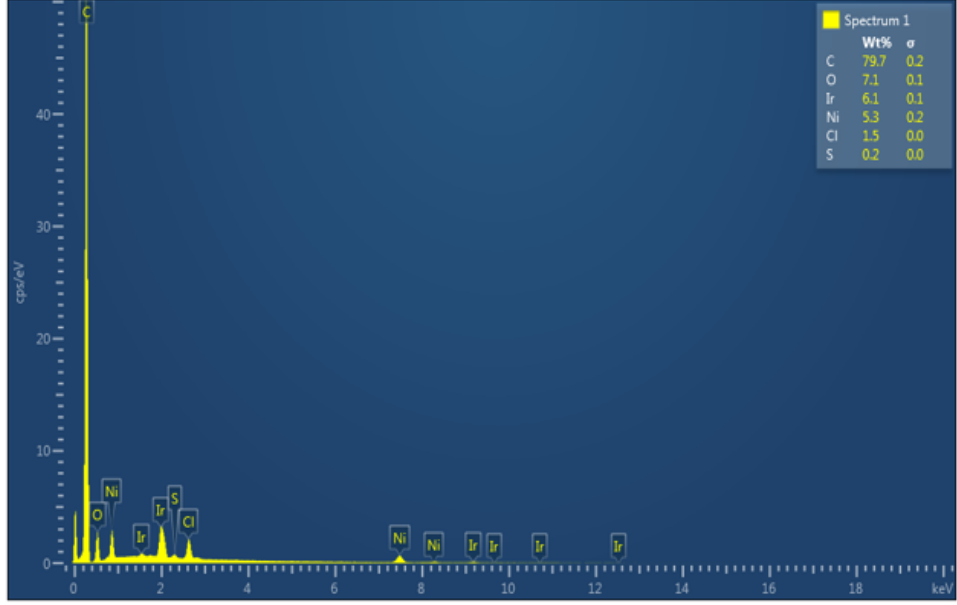
Şekil 4.13. %20'lik IrNi/C katalizörünün SEM görüntüsü

Sentezlenen IrNi/C katalizörünün EDS görüntüsü Şekil 4.10'da gösterilmektedir. EDS görüntüsüne göre katalizörde destek malzemesi olarak kullanılan karbon yapısının üzerine iridyum ve nikel metali katalizörde düzgün bir dağılım göstermiştir.



Şekil 4.14. %20'lik IrNi/C katalizörünün EDS görüntüsü

IrNi/C katalizörünün EDS haritası Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Elde edilen haritaya göre elementel olarak iridyum, nikel ve karbon miktarları sentezlenmek istenilen %20 IrNi/C katalizör oranından düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun metallerde bulunan safsızlıklarından kaynaklı olabileceğine karar verilmiştir.



Şekil 4.15. %20’lik IrNi/C katalizörünün EDS haritası

5.SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında hidrojen-brom akış pilinin bromu dayanıklı indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerini katalizleyebilecek bir katalizör sentezlenmiştir. Bromun toksit yapısından dolayı, katottan anot tarafına çapraz geçiş yapan brom iyonları anot katalizörünü zehirlenmektedir. Bu zehirlenme pilin performansının düşmesine neden olur. Bu durumu önlemek amacıyla sentezlenen katalizör hidrojen-brom akış pilinde anot katalizörü olarak kullanılmıştır. Katotta ise ticari tanaka katalizörü kullanılmıştır. Hidrojen-brom akış pilinde kullanılacak olan IrNi/C katalizörü mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Metal olarak iridyum ve nikel metali kullanılmıştır. Katalizörde destek malzemesi olarak bir karbon çeşidi olan Vulcan XC-72 kullanılmıştır. Kütlece %15 ve %20 olmak üzere farklı oranlarda sentezlenen katalizörün içeriğindeki iridyum miktarı değiştirilmiş ve hidrojen-brom akış piline olan etkisi performans testleri ile incelenmiştir. %20 IrNi/C katalizörü yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen elektrotlara yüklenmiştir ve Tanaka(Pt/C) katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen IrNi/C katalizörünün yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini incelemek ve karşılaştırabilmek amacı ile IrNi/C katalizörü H₂-Br₂ yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Tez için yapılan çalışmalardan elde edilen tüm sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen küttele yüzde %15 IrNi/C ve %20 IrNi/C katalizörünün hidrojen-brom akış pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojen-brom akış pili performans testinde %20 IrNi/C katalizörü performans eğrisinden çıkan sonuç ile %15 IrNi/C katalizör sonucu karşılaştırıldığında %20 IrNi/C katalizörünün yüksek akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu elde ettiği görülmüştür. %15 IrNi/C katalizöründe azaltılan iridyum metal miktarı akım ve güç yoğunluğu düşüklüğüne neden olmuştur. Hidrojen-brom akış pilinde çalıştırılan her iki katalizörde de 0.6V dan sonra çapraz geçişin sebep olduğu aktivasyon kayıpları meydana gelmiştir.
- %20 IrNi/C katalizörü yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen anot ve katot elektrotlarına yüklenmiştir. Modifiye edilmemiş saf elektrot, asidik elektrot ve asidik+termal elektrotlar hidrojen-brom akış pil performans testlerinde kullanılmıştır. Asidik+termal modifikasyonu gerçekleştirilen elektrot 0,08 W/cm² güç yoğunluğu, 0,129 A/cm² akım yoğunluğuna

ulaşmıştır. Ticari olarak kullanılan %67 Pt/C Tanaka katalizörü saf elektrotta 0,071 W/cm² güç yoğunluğu, 0,11 A/cm² akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Hidrojen-brom akış pil performans testleri sonucunda asidik+termal modifikasyona uğrayan IrNi/C yüklü elektrodu, tanaka yüklü saf elektroda göre daha yüksek akım ve güç yoğunluğunu elde etmiştir.

- Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen kütlece %20 IrNi/C katalizörünün karakterizasyon sonuçlarına göre; XRD deseni incelendiğinde katalizörü oluşturan iridyum, nikel ve karbon pikinin net bir şekilde görüldüğü iridyum ve nikel tepe noktalarının aynı düzlemde bulunması bimetalik katalizör oluşumunu doğrulamıştır. Aynı şekilde XPS spekturumunda da yapıyı oluşturan metaller ve karbon pikleri net bir şekilde görülmüştür. ICP-MS sonuçları incelendiğinde başta belirlenen oranlarda metal ve karbon yüklemelerinin başarı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Tüm bu sonuçlar sonucunda belirlenen yöntemin sentezlenen katalizör ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Tez çalışması sonucunda mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen %20 IrNi/C katalizörünün broma dayanıklı yapıda olduğu yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini %67 Pt/C katalizörüne oranla daha düşük katalizlediği gözlemlenmiştir. Bu düşüşü ortadan kaldırmak için anot ve katot elektroduna uygulanan yüzey modifikasyonu katalizlemedeki düşüşü ortadan kaldırmış ve %67 Pt/C katalizöründen daha yüksek akım ve güç yoğunluğu göstermiştir.

Bu tezin devam çalışmalarında hidrojen-brom akış pilinde daha yüksek akım ve güç yoğunluğu elde etmek için gerekli iyileştirmeler yapılacaktır. Katalizörü oluşturan iridyum metalinin yanına değerli grup metallerinden birini eklemek hedeflenen çalışma konuları arasında yer almaktadır.

KAYNAKLAR

- Ateş M. (2018). Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi. 11(1), 63-69.
- Athanasaki G., Jayakumar, A. and Kannan A.M. (2023). Gas diffusion layers for PEM fuel cells: Materials, properties and manufacturing – A review. International Journal of Hydrogen Energy. 48, 2294-2313.
- Bogdanov, S., Pugach, M., Parsegov, S., Vlasov, V., Ibanez, F.M., Stevenson, K.J. and Vorobev, P. (2023). Dynamic modeling of vanadium redox flow batteries: Practical approaches, their applications and limitations. Journal of Energy Storage. 57, 106191.
- Cho, K.T., Ridgway, P., Weber, A.Z., Haussener, S., Battaglia, V. and Srinivasan V. (2012). High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-Scale Energy Storage. Journal of The Electrochemical Society. 159, 11.
- Dağlıoğlu Y., and Yılmaz H.Ö. (2018). Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekotoksikite Deneylerindeki Önemi. Marmara Fen Bilimleri Dergisi. 1, 1-17.
- Daud, W., Rosli, R., Majlan, E., Hamid, S., Muhammed, R. and Hüseyin T. (2017). PEM fuel cell system control: A review. Renewable Energy. 113, 620-638.
- Hardisty, SS., Saadi, K., Reddy, S.N., Grinberg, I. and Zitoun D. (2022). Ionically selective carbon nanotubes for hydrogen electrocatalysis in the hydrogen–bromine redox flow battery. Materials Today Energy. 24, 100937.
- Hugo, Y.A., Kout, W., Sikkema, F., Borneman, Z. and Nijmeijer, K. (2020). In situ long-term membrane performance evaluation of hydrogenbromine flow batteries. Journal of Energy Storage. 27, 101068.
- Hugo, Y.A., Kout, W., Dalessi, G., Forner-Cuenca, A., Borneman, Z. and Nijmeijer, K. (2020) Techno-Economic Analysis of a Kilo-Watt Scale Hydrogen-Bromine Flow Battery System for Sustainable Energy Storage. Processes. 8(11), 1492.
- Karaevyaz, M.C., Duman, B., Fıçıcılar, B. (2021). An alternative HCMS carbon catalyst in bromine reduction reaction for hydrogen-bromine flow batteries. International Journal of Hydrogen Energy. 46(57), 29512-29522.
- Kim, B.J. and Kim M.S. (2012). Studies on the cathode humidification by exhaust gas recirculation for PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy. 37(5), 4290-4999.
- Kocaman B. (2013). Akıllı Şebekeler ve Mikro Şebekelerde Enerji Depolama Teknolojileri. BEU Fen Bilimleri Dergisi. 2, 119-127.
- Kozak, M., Kozak, Ş. (2012). Enerji Depolama Yöntemleri. SDU International Technologic Science. 2, 17-29.
- Kreutzer, H.M. (2012). Characterization of the hydrogen-bromine flow battery for electrical energy storage. Chemical and Petroleum Engineering, Kansas University, Master's thesis.
- Kusoglu, A., Cho, K.T., Prato, R.A., Weber A.Z. (2013). Structural and transport properties of Nafion in hydrobromic-acid solutions. Solid State Ionics. 252, 68-74.
- Li, B., Higgins, D.C., Yang, D., Lv, H., Yu, Z. and Ma J. (2013). Carbon supported Ir nanoparticles modified and dealloyed with M (M = V, Co, Ni and Ti) as anode catalysts for polymer electrolyte fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. 38(14), 5813-5822.
- Li, Y. and Nguyen T.V. (2018). Core-shell rhodium sulfide catalyst for hydrogen evolution reaction / hydrogen oxidation reaction in hydrogen-bromine reversible fuel cell. Journal of Power Sources. 382, 152-159.
- Liu, D., Lu, S., Xue, Y., Guan, Z., Fang, J., Zhu, W. and Zhuang Z. (2019). One-pot synthesis of IrNi@Ir core-shell nanoparticles as highly active hydrogen oxidation reaction electrocatalyst in alkaline electrolyte. Nano Energy. 59, 26-32.

- Luo, X., Wang, J., Dooner, M. and Clarke, J. (2015). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*. 137, 511-536.
- Masud, J., Nguyen T.V., Singh, N., McFarland, E., Ikenberry, M., Hohn, K., Pan, C.J. and Hwang, B.J.(2015). A RhxSy/C Catalyst for the Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions in HBr. *Journal of The Electrochemical Society*. 162, 4.
- Mehta, V. and Cooper J.S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*. 114(1), 35-53.
- Nguyen T.V., Kreutzer H. and Yarlagaadda V. (2013). HER/HOR Catalysts for the H₂-Br₂ Fuel Cell System. *The Electrochemical Society*. 53,7.
- Noack J., Roznyatovskaya N., Herr T. and Fischer P. (2015). The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*.54,34.
- Park, J.W., Wycisk, R. and Pintauro P.N. (2015). Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 490, 103-112.
- Saadi, K., Hardisty, S.S., Tatus-Portnoy, Z. and Zitoun D. (2022). Influence of loading, metallic surface state and surface protection in precious group metal hydrogen electrocatalyst for H₂/Br₂ redox-flow batteries. *Journal of Power Sources*. 536, 231494.
- Seburu, M.Y., Mustafa, M.V., and Beşhir, N. (2014). Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 35, 499-514.
- Singh, N., Hiller, J., Metiu, H. and McFarland, E. (2014). Investigation of the Electrocatalytic Activity of Rhodium Sulfide for Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation. *Electrochimica Acta*. 145, 224-230.
- Singh, N. and McFarland, E.W. (2015). Levelized cost of energy and sensitivity analysis for the hydrogen–bromine flow battery. *Journal of Power Sources*. 288, 187-198.
- Thamizhselvan, R., Naresh, R., Sekar, R., Ulaganathan, M., Pol, V.G.and Ragupathy P. (2023). Redox flow batteries: Pushing the cell voltage limits for sustainable energy storage. *Journal of Energy Storage*. 61,106622.
- Tucker, M.C., Cho, K.T., Spingler, F.B., Weber, A.Z. and Lin G. (2015). Impact of membrane characteristics on the performance and cycling of the Br₂–H₂ redox flow cell. *Journal of Power Sources*. 284, 212-221.
- Yeo R.S. and Chin D.T. (1980). A Hydrogen- Bromine Cell for Energy Storage Applications. *Journal of The Electrochemical Society*.127, 3.
- Yuan, Y., Qu Z., Wang W., Ren G. and Hu B. (2019). Illustrative Case Study on the Performance and Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *ChemEngineering*. 3(1), 23.

ÖZ GEÇMİŞ

Burcu YILMAZ, Samsun Namık Kemal Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünden 2019 tarihinde mezun oldu. 2020 yılında OMÜ LEE Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programına girdi. TUBİTAK -1003 projesinde bursiyer öğrenci olarak görev aldı.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : <https://orcid.org/0009-0008-7954-7274>

Yayınlar:

1. Kırtoklu B., Duman B., Fıçıcılar B. " Hidrojen-Brom Akış Pili İçin Biyokütle Kaynaklı Karbon Katalizör Sentezi", Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi (IMASCON), Sözlü Sunum, Online Kongre, 4-5 Aralık 2020.

2. Kırtoklu B., Fıçıcılar B. " Development of bromine resistant anode catalyst for hydrogen oxidation and reduction reactions in hydrogen bromine flow batteries", 23rd World Hydrogen Energy Conference, Oral Presentation, Online Conference, 26-30 June 2022.

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar

1. Tubitak-1003 Öncelikli Alanlar AR-GE Destekleme Programında bursiyer öğrenci olarak görev aldı.